

Torsten Maenz

Spritzgießtechnische Herstellung duroplastgebundener Dauermagnete

Torsten Maenz

**Spritzgießtechnische Herstellung
duroplastgebundener Dauermagnete**



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

**Universitätsverlag Chemnitz
2018**

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://www.dnb.de> abrufbar.

Titelgrafik: Torsten Maenz
Satz/Layout: Torsten Maenz

Technische Universität Chemnitz/Universitätsbibliothek
Universitätsverlag Chemnitz
09107 Chemnitz
<https://www.tu-chemnitz.de/ub/univerlag>

readbox unipress
in der readbox publishing GmbH
Am Hawerkamp 31
48155 Münster
<http://unipress.readbox.net>

ISBN 978-3-96100-057-9

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa2-235501>

Spritzgießtechnische Herstellung duroplastgebundener Dauermagnete

Von der Fakultät für Maschinenbau der
Technischen Universität Chemnitz

Genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Torsten Maenz
geboren am 16.11.1987 in Jena

eingereicht am 20.11.2017
Tag der Verteidigung 04.05.2018

Gutachter:
1. Gutachter Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde
2. Gutachter Jun.-Prof. Dr.-Ing. Sven Wiessner
Prüfungsvorsitzender Prof. Dr.-Ing. Thomas von Unwerth

Bibliografische Beschreibung

Maenz, Torsten

Spritzgießtechnische Herstellung duroplastgebundener Dauermagnete

Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, Professur Kunststoffe, Chemnitz, 2017

139 Seiten

93 Abbildungen

21 Tabellen

144 Literaturzitate

Referat

In der vorliegenden Arbeit werden die Einflüsse auf die Orientierung magnetisch anisotroper Füllstoffe während des Spritzgießens untersucht. Als Matrixwerkstoff kommt dabei schwerpunktmäßig ein Epoxidharz zum Einsatz. Die Spritzgießwerkzeuge werden zur optimalen Nutzung der magnetischen Anisotropie mit einem integrierten Magnetfeld versehen. Die Orientierung der Magnetpartikel wird optisch bewertet und mittels der Messung der magnetischen Eigenschaften bestimmt. Darüber hinaus werden die grundlegenden Eigenschaften der Matrixwerkstoffe charakterisiert und die gewonnenen Erkenntnisse sollen schließlich eine verbesserte Auslegung von Werkstoff, Werkzeug und Prozess im Bereich der duroplastgebundenen Dauermagnete ermöglichen.

Schlagworte

Anisotropie, Duroplaste, Epoxidharz, Füllstofforientierung, Magnetfeld, Magnetpartikel, NdFeB, Phenolharz, Polyamid, Reaktionskinetik, Rheologie, seltene Erden, Spritzgießen

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Robert Bosch GmbH im Zentralbereich Forschung und Vorausbildung, Abteilung Kunststofftechnik, in Waiblingen und später in Renningen.

Ich möchte mich besonders bei Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde, Leiter der Professur Kunststoffe der Technischen Universität Chemnitz, für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank auch Jun.-Prof. Dr.-Ing. Sven Wießner, Leiter der Juniorprofessur für elastomere Werkstoffe der Technischen Universität Dresden, für die Übernahme des Zweitgutachtens. Weiterhin möchte ich mich bei meinem Mentor Dr.-Ing. Gerrit Hülder bedanken, Gruppenleiter bei der Robert Bosch GmbH, der mich während meiner Promotion fachlich begleitet hat und immer für Diskussionen zur Verfügung stand. Frau Dr.-Ing. Ines Kühnert danke ich für die frühe Unterstützung auf meinem Weg zur Promotion und für die Sensibilisierung für eine gute wissenschaftliche Arbeitsweise.

Einen großen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit haben auch die wissenschaftlichen Mitarbeiter an der TU Chemnitz und dem LKT Erlangen beigetragen, allen voran M.Sc. Thomas Scheffler und Dipl.-Ing. Katharina Kurth, die mich während meiner Tätigkeit mit fachlichen Diskussionen unterstützt haben und mir die Möglichkeit zur Durchführung von analytischen Untersuchungen bereitgestellt haben. Gleiches gilt auch für die Kunststoffanalytik der Robert Bosch GmbH, namentlich Frau Sonja Koppe und Herr Chrisitan-James Hoffmann, sowie den Mitarbeitern im Spritzgießtechnikum der Robert Bosch GmbH Herr Armin Uetz und Herr Jürgen Denzinger.

Bei den anderen Doktoranden der Abteilung Kunststofftechnik der Robert Bosch GmbH möchte ich mich ebenfalls für die stete Unterstützung bedanken. Alle die es betrifft möchte ich noch ein „Ihr schafft das!“ mit auf den weiteren Weg geben.

Last but not least gehört ein ganz besonderer Dank meiner Familie und meinen Freunden, die mich während der Tätigkeit immer moralisch unterstützt haben und mir in schwierigen Zeiten immer einen Rückhalt gegeben haben. Allen voran meine Eltern Gudrun und Karsten Maenz, meinen Bruder Stefan Maenz sowie meiner Freundin Friederike Kammel. Ohne Euch wäre ich heute nicht an diesem Punkt angekommen.

Magstadt, den 15.07.2018

Kurzfassung

Kunststoffgebundene Dauermagnete kommen bereits seit einem dreiviertel Jahrhundert in diversen Anwendungen zum Einsatz. Dabei werden die gängigen Kunststoffverarbeitungsverfahren wie beispielsweise Spritzgießen, Extrudieren, Pressen und Kalandrieren angewandt. Ähnlich zu der Aufteilung in der Verarbeitung von herkömmlichen Kunststoffen, werden auch für die kunststoffgebundenen Dauermagnete nur selten duroplastische Matrixmaterialien im Spritzgießverfahren eingesetzt. Dabei bringt gerade diese Werkstoffklasse hervorragende Eigenschaften mit sich, die eine Verbesserung der Eigenschaften von kunststoffgebundenen Dauermagneten zur Folge haben können. Neben der Medien- und Temperaturbeständigkeit dieser Werkstoffklasse spielt dabei auch deren Viskosität eine bedeutende Rolle für diese Anwendung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, ob der Einsatz duroplastischer Matrixmaterialien zu einer Verbesserung der Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete führen kann. Hierfür werden anisotrope Magnetpartikel in den Kunststoff eincompoundiert und während der Verarbeitung im Spritzgießverfahren orientiert. Dies geschieht durch ein integriertes Magnetfeld im Spritzgießwerkzeug. Insbesondere sollen der Einfluss des Matrixmaterials, der Partikelgeometrie, der Fließrichtung sowie des Richtfeldes auf die Partikelorientierung untersucht werden. Zusammen mit grundlegenden analytischen Untersuchungen der Ausgangsmaterialien sollen abschließend Richtlinien für eine Bauteilauslegung definiert und erste Ansätze für eine Simulation der magnetischen Bauteileigenschaften erarbeitet werden.

Abstract

Polymer bonded magnets are used for different applications for over 70 years yet. These materials are produced within known polymer processing procedures as injection molding, extruding, compression molding and calendaring. However, as for standard plastics thermoset materials are seldom used in injection molding even though they show great potential regarding temperature and media resistance as well as in terms of a low viscosity. These properties could be of use in case of polymer bonded magnets. Within this work the use of thermoset matrix materials for polymer bonded magnets should be evaluated and thus their properties shall be improved. Therefore anisotropic magnetic particles will be incorporated in the thermoset matrix and they will be oriented during the injection molding process which requires a magnetic field in the cavity during processing. Especially the influences of the matrix material, the particle geometry, the flow direction and the aligning field on the particle orientation should be investigated and together with fundamental analytical procedures guidelines for engineering of parts should be generated as well as first approaches for a simulation of the part properties shall be given.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XVII
Verwendete Symbole	XIX
1 Motivation und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Magnetphysik	5
2.1.1 Grundlagen hartmagnetischer Werkstoffe	7
2.1.2 Magnetische Anisotropie	13
2.1.3 Pulveraufbereitung	15
2.2 Spritzgießbare Duroplastcompounds	17
2.2.1 Werkstoffübersicht	19
2.2.2 Compounds auf Epoxid-Basis	23
2.2.3 Verfahrenstechnik Duroplastspritzgießen	25
2.3 Kunststoffgebundene Dauermagnete	27
2.3.1 Stand der Technik	29
2.3.2 Werkstoffe	35
2.3.3 Aktuelle Forschungsarbeiten	38
2.4 Füllstofforientierung beim Spritzgießen	39
2.4.1 Fließverhalten unterschiedlicher Matrixmaterialien	39
2.4.2 Bewertung des Wissensstandes	43
3 Werkzeuge und Materialien	45
3.1 Werkzeugtechnik	45
3.1.1 Permanenterrregtes Plattenwerkzeug	45
3.1.2 Spulenwerkzeug	47
3.2 Ausgangsmaterialien	51
3.2.1 Matrixwerkstoffe	51
3.2.2 Füllstoffe	53
3.3 Verwendete Materialien	55
3.3.1 Compoundierung	55
3.3.2 Zusammensetzung	58

4	Versuchsdurchführung	61
4.1	Materialcharakterisierung	61
4.1.1	Thermische Analytik	61
4.1.2	Rheologische Untersuchungen	64
4.2	Probekörperherstellung	66
4.2.1	Übersicht der Verarbeitungsversuche	66
4.2.2	Spritzgießen	67
4.3	Probekörperprüfung	69
4.3.1	Magnetische Eigenschaften	69
4.3.2	Mikroskopie	71
4.4	Simulation	72
4.4.1	Parameter und Modelle	72
4.4.2	Simulation der Richtfelder	73
5	Versuchsergebnisse	75
5.1	Thermische und rheologische Untersuchungen	75
5.1.1	Thermische Analyse	75
5.1.2	Rotationsviskosimeter	86
5.1.3	Brabender	89
5.2	Fließverhalten der Compounds im Magnetfeld	95
5.2.1	Füllstudien	95
5.2.2	Einfluss des Zeitpunktes der Magnetfeldzuschaltung	104
5.3	Ergebnisse der Magnetvermessung	107
5.3.1	Abhängigkeit von Füllverhalten und Fließrichtung	107
5.3.2	Einfluss von Füllstoffgehalt und -geometrie	112
5.3.3	Auswirkung der Richtfeldstärke auf die magnetischen Eigenschaften	119
5.4	Füllstofforientierung	121
6	Diskussion der Ergebnisse	125
6.1	Modellerstellung anhand der Versuchsergebnisse	130
6.2	Ausblick zur Simulation	134
7	Zusammenfassung	137
	Literaturverzeichnis	141
	Abbildungsverzeichnis	155

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	161
Anhang	163

Abkürzungsverzeichnis

ACM	Acrylatkautschuk
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
DAP	Diallylphthalat
DP	Duroplast
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMC	Epoxy molding compound
EP	Epoxidharz
FPM	Fluorkautschuk
HDDR	Hydrogenation disproportionation desorption recombination
HDT	Heat distortion temperature
IPF	Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
LDPE	Low-density Polyethylen
LKT	Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Nürnberg-Erlangen
MF	Melamin-Formaldehydharz
MID	Molded interconnect devices
MQA	Magnequench anisotropic
MQP-S	Magnequench powder spherical
MSP	Melt-spinning process
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
PA	Polyamid
PBM	Polymer bonded magnet
PF	Phenol-Formaldehydharz
PI	Polyimidharz
PPS	Polyphenylensulfid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTM	Resin Transfer Molding
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TP	Thermoplast
UF	Harnstoff(Urea)-Formaldehydharz
UP	Ungesättigtes Polyesterharz

Verwendete Symbole

A_i	Pre-exponentieller Faktor	[-]
A_{DSC}	Aushärtegrad nach DSC-Verfahren	[%]
B	Magnetische Flussdichte	[T]
B_R	Remanenz	[T]
B_R'	Reduzierte Remanenzflussdichte	[T]
$B_{R(Pulver)}$	Remanenz des Magnetpulvers	[T]
$(BH)_{max}$	Maximales Energieprodukt	$[\frac{kJ}{m^3}]$
E_i	Aktivierungsenergie	$[\frac{J}{mol}]$
H	Magnetische Feldstärke	$[\frac{kA}{m}]$
$H_{c,B}$	Koerzitivfeldstärke	$[\frac{kA}{m}]$
$H_{c,J}$	Intrinsische Koerzitivfeldstärke	$[\frac{kA}{m}]$
ΔH_{gem}	Gemessene Reaktionsenthalpie	$[\frac{J}{g}]$
ΔH_j	Reaktionsenthalpie bis Punkt j	$[\frac{J}{g}]$
ΔH_{tot}	Gesamtreaktionsenthalpie	$[\frac{J}{g}]$
J	Magnetische Polarisaton	[T]
J_S	Sättigungsinduktion	[T]
M	Drehmoment des Rheometers	[Nm]
M_b	Drehmoment des Messkneters	[Nm]
$M_{l,i}$	Masseverlust bei Stufe i	[%]
P_c	Permanenz-Koeffizient	[-]
P_{ci}	Intrinsischer Permanenz-Koeffizient	[-]
R	Universelle Gaskonstante	$[\frac{J}{mol * K}]$
T_C	Curie-Temperatur	[°C]
T_i	Temperatur zum Zeitpunkt i	[°C]
T_{Krist}	Kristallisationstemperatur	[°C]
T_{Masse}	Massetemperatur	[°C]
T_{Max}	Maximale Einsatztemperatur	[°C]
T_{Wzg}	Werkzeugtemperatur	[°C]
V_{Kammer}	Volumen der Messkammer	[cm ³]

d_{50}	Mittlere Partikelgröße	[μm]
h	Wanddicke	[mm]
h_S	Spalthöhe	[mm]
m	Exponent des Kamal-Sourour-Modells	[-]
$m_{s,i}$	Masse am Anfangspunkt bei Stufe i	[mg]
$m_{f,i}$	Masse am Endpunkt bei Stufe i	[mg]
m_{Probe}	Masse der Probe	[g]
n	Exponent des Kamal-Sourour-Modells	[-]
r	Radius der Messplatte	[mm]
t	Zeit	[s]
t_H	Härtezeit	[s]
t_i	Zeit zum Ereignis i	[s]
t_K	Erstarrungszeit	[s]
t_R	Reaktionszeit im Messknetter	[s]
t_V	Verweilzeit im Messknetter	[s]
α	Reaktionsumsatz	[%]
α_B	Temperaturkoeffizient der Remanenz	$[\frac{\%}{^\circ\text{C}}]$
α_{GO}	Geometrischer Orientierungswinkel	[$^\circ$]
β_H	Temperaturkoeffizient der Koerzitivfeldstärke	$[\frac{\%}{^\circ\text{C}}]$
δ	Orientierungsgrad	[%]
δ_0	Ausgangsorientierung	[%]
δ_U	Umorientierung	[%]
η	Viskosität	[Pa*s]
η^*	komplexe Viskosität	[Pa*s]
η_i	Viskosität am Punkt i	[Pa*s]
η_{min}	Minimale Viskosität	[Pa*s]
μ_0	Magnetische Feldkonstante	$[\frac{N}{A^2}]$
μ_P	Permanente Permeabilität	[-]
μ_{pi}	Intrinsische Permeabilität	[-]
μ_r	Permeabilitätszahl	[-]
ρ	Dichte	$[\frac{kg}{m^3}]$
ρ_{Probe}	Dichte der Probe	$[\frac{kg}{m^3}]$
φ_f	Füllstoffgehalt	$[\frac{m\%}{100}]$
ω	Kreisfrequenz	$[\frac{rad}{s}]$

1 Motivation und Zielsetzung

Der Einsatz von kunststoffgebundenen Dauermagneten ist heute bereits Stand der Technik. Nach Ormerod und Constantinides existieren im wesentlichen vier Verarbeitungsprozesse für kunststoffgebundene Dauermagnete [1]: Das Pressverfahren, das Spritzgießen, das Extrudieren und das Kalandrieren. Je nach Verfahren kommen dabei unterschiedliche Matrixwerkstoffe und Magnetpulver zum Einsatz. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die Verfahren und die dabei typischerweise eingesetzten Materialien.

Tabelle 1.1: Verfahren und Materialien zur Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [1]

Verfahren	Pressen	Spritzgießen	Extrudieren	Kalandrieren
Matrix	Epoxidharz Acrylharz Phenolharz	Polyamide Polyester PPS, LDPE		Nitrilkautschuk Vinylkautschuk
Füllstoff	NdFeB SmFeN	NdFeB SmFeN Ferrit AlNiCo	NdFeB Ferrit AlNiCo	NdFeB Ferrit

Auch 20 Jahre nach dieser Einteilung von Ormerod und Constantinides hat sich hinsichtlich der verwendeten Materialien und Prozesse im Wesentlichen keine Änderung ergeben. Gelegentlich wird auch mit anderen Kombinationen experimentiert, wie beispielsweise die Verwendung von Silikonen im Extrudierprozess [2] oder von duroplastischen Matrixmaterialien im Spritzgießen [3].

Für die großserientaugliche Fertigung von Motor- und Sensorkomponenten aus Kunststoffen zeigt das Spritzgießverfahren unter den oben genannten Prozessen das größte Potential. Ein besonderer Reiz liegt in der Vielseitigkeit dieses Prozesses. Der Einsatz des Mehrkomponenten-Spritzgießverfahrens ermöglicht das Anspritzen von zusätzlichen Geometrien an den Magneten, wie zum Beispiel einer Welle oder anderen Funktionselementen. Mittels des Montagespritzgießens können darüber hinaus weitere Bauteile in die Kavität eingelegt und anschließend umspritzt werden. Die notwendigen Prozessschritte zur Herstellung von magnetischen Motorkomponenten lassen sich somit reduzieren und die Komplexität dieser Bauteile kann verringert werden.

Ein wesentliches Merkmal nach dem sich kunststoffgebundene Dauermagnete bemessen lassen, ist die magnetische Remanenz der Werkstoffe. Diese ist jedoch direkt an den Füllstoffgehalt geknüpft, der im Spritzgießverfahren nach [1] bei maximal 70 Vol.-% liegt. In der Realität fällt dieser Wert jedoch oft niedriger aus, da die Herstellung dünner oder komplexer Strukturen mit derart hohen Füllstoffgehalten an die Grenzen der Machbarkeit stößt. Untersuchungen von Ohmori et. al. haben gezeigt, dass der Einsatz duroplastischer Matrixmaterialien bei der Herstellung filigraner Strukturen auch bei hohen Füllgraden möglich ist [3]. Bedingt wird diese Eigenschaft unter anderem durch die Temperaturführung beim Spritzgießen sowie die damit einhergehende geringe Verarbeitungsviskosität dieser Materialklasse.

Zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete werden häufig anisotrope Magnetpulver eingesetzt. Diese besitzen eine Vorzugsorientierung der magnetischen Eigenschaften, wodurch die richtungsabhängigen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Remanenz, annähernd verdoppelt werden können. Um das Potential dieser Werkstoffe optimal nutzen zu können, müssen anisotrope Magnetpulver im Spritzgießwerkzeug allerdings ausgerichtet werden. Dazu werden Magnetkreise in die Spritzgießwerkzeuge integriert. Nach Drummer [4] ist die Umorientierung der Magnetpartikel im wesentlichen von der Matrixviskosität und dem magnetischen Richtfeld abhängig. Wie bereits angedeutet zeigen duroplastische Matrixmaterialien, insbesondere Epoxide, in der Theorie eine sehr geringe Verarbeitungsviskosität [5] und besitzen daher das Potential die Orientierung der magnetischen Füllstoffe weiter zu verbessern. Darüber hinaus weisen die duroplastischen Formmassen, aufgrund ihrer vernetzten Polymerstruktur, eine hohe Beständigkeit gegen unterschiedliche Medien auf und besitzen zudem eine sehr hohe Temperaturstabilität [6]. Durch einen starken Rückgang des Einsatzes von duroplastischen Formmassen, in erster Linie aufgrund der komplexen Verarbeitung, haben die Duroplaste bei der Spritzgießverarbeitung zwischenzeitlich stark an Bedeutung verloren. Mittlerweile jedoch gewinnen diese Werkstoffe, bedingt durch ihre sehr guten Endeigenschaften, wieder stärker an Bedeutung [7].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom Verarbeitungsverhalten der duroplastischen Matrixmaterialien zu bestimmen und ihr Potential gegenüber herkömmlichen Anwendungen mit ge-

sinterten Magneten, aber auch gegenüber thermoplastisch gebundenen Magneten, zu werten. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Verwendung von Magnetpulvern aus Seltenen Erden gelegt, um möglichst hohe Energiedichten für den Einsatz in Motorkomponenten erzielen zu können.

2 Grundlagen

Nachfolgend wird auf die grundlegenden Hintergründe im Bereich der eingesetzten Materialien und Prozesse eingegangen. Darüber hinaus gibt das Kapitel einen Überblick über den Stand der Technik im Bereich der kunststoffgebundenen Dauermagnete sowie über aktuelle Forschungsbereiche in diesem Feld.

2.1 Magnetphysik

Die Ursache für den Magnetismus der Materie findet sich im Atommagnetismus. Dieser wird durch die Bewegung der Elektronen um ihre eigene Achse (Spinmoment) und auf ihrer Bahn um den Atomkern (Bahnmoment) hervorgerufen. Da es sich bei beiden Bewegungsarten gleichzeitig um einen Ladungstransport handelt, wird dabei ein magnetisches Moment erzeugt [8]. Je nach Verhalten der Materie in einem äußeren magnetischen Feld lassen sich verschiedene magnetische Eigenschaften beobachten. Nach [8] sind das der Diamagnetismus, der Paramagnetismus, der Ferromagnetismus, der Antiferromagnetismus, der Ferrimagnetismus und der Metamagnetismus. Ein Maß für die Einordnung verschiedener Materialien in die genannten Klassen lässt sich über die Permeabilitätszahl μ_r (auch relative Permeabilität genannt) durchführen. Die magnetische Flussdichte B ist über die magnetische Feldkonstante μ_0 ¹ und die Permeabilitätszahl μ_r mit der Feldstärke H , wie in (2.1) dargestellt, verknüpft:

$$B = \mu_0 * \mu_r * H \quad (2.1)$$

Diamagnetische Materialien mindern das äußere Magnetfeld ab, besitzen also ein $\mu_r < 1$. Paramagnetische Materialien verstärken das Magnetfeld leicht, besitzen entsprechend eine Permeabilitätszahl > 1 . Ferromagnetische Materialien weisen eine sehr starke Verstärkung des äußeren Magnetfeldes auf. Ihre Permeabilitätszahl liegt weit über 1 (z.B. Eisen mit $300 < \mu_r < 10.000$).

Für die Herstellung von (kunststoffgebundenen) Dauermagneten spielt der Ferromagnetismus die wichtigste Rolle. Aus diesem Grund soll im Folgenden

¹ $\mu_0 = 4 * \pi * 10^{(-7)} N/A^2$

nur auf diese Art des Magnetismus näher eingegangen werden. Die Definitionen der weiteren Arten des Magnetismus sind im Anhang ab Seite 163 zu finden.

Ferromagnetische Materialien zeichnen sich durch zwei wesentliche Merkmale aus: Einerseits verstärken ferromagnetische Materialien ein äußeres magnetisches Feld in starkem Maße, gleichzeitig zeigen diese Materialien auch in Abwesenheit eines magnetischen Feldes noch magnetische Eigenschaften [9]. Die Ursache des Ferromagnetismus lässt sich nur über komplexe Zusammenhänge der Quantenphysik erklären. Ohne näher auf diese Zusammenhänge einzugehen, kann nach heutigem Wissensstand davon ausgegangen werden, dass lediglich die teil-besetzten 3d- und 4f-Elektronenschalen² für die Ausbildung des Ferromagnetismus verantwortlich sind [8, 10]. Daher existieren nur wenige Materialien mit ferromagnetischen Eigenschaften. Dazu zählen vor allem die Übergangsmetalle der 4. Periode, insbesondere Cobalt (Co), Eisen (Fe)³ und Nickel (Ni). Diese Materialien zeichnen sich durch eine unvollständig gefüllte 3d-Schale aus und weisen gleichzeitig das für den Ferromagnetismus notwendige Verhältnis von Atomradius zum Radius der 3d-Schale [8] auf. Auch die Lanthanoide Praseodym (Pr), Neodym (Nd)⁴, Samarium (Sm) und Dysprosium (Dy), alle mit unvollständig gefüllter 4f-Schale, zeigen vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen (i.d.R. $< 0^\circ\text{C}$) ferromagnetisches Verhalten. Diese sogenannten seltenen Erden zeigen insbesondere in der Kombination mit den genannten Übergangsmetallen sehr gute magnetische Eigenschaften. Die Entwicklung der verschiedenen (hart-)magnetischen Werkstoffe und deren magnetische Eigenschaften sind in Abbildung 2.1 gezeigt.

Diese Eigenschaften werden in erster Linie durch die Kopplung der Spins der Elektronen der 4f- und 3d-Schale hervorgerufen. Die magnetischen Momente werden parallel ausgerichtet, wodurch es zu den guten magnetischen Eigenschaften kommt [11]. Dieses Phänomen ist jedoch nur für die „leichten“ seltenen Erden Nd, Pr und Sm zu beobachten. Somit ist es nicht verwunderlich, dass die besten magnetischen Materialien, wie Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) und Samarium-Cobalt (SmCo), aus diesen Elementen bestehen. Bereiche in denen die magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind, werden nach Pierre Weiß als „Weißsche Bezirke“ bezeichnet [9].

²Die Besetzung der Elektronenschalen erfolgt nach den Hundschen Regeln. Nur wenn eine große Anzahl an Elektronen mit parallelem Spin in der Schale vorhanden sind, ist Ferromagnetismus möglich.

³Die Elektronenkonfiguration von Eisen lautet $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$.

⁴Die Elektronenkonfiguration von Neodym lautet $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$.

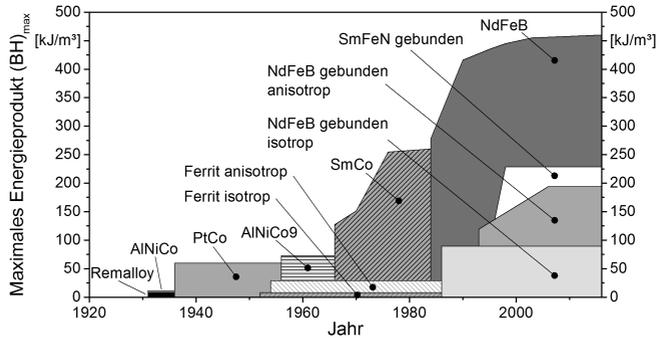


Abbildung 2.1: Entwicklung der hartmagnetischen Materialien; nach [12–15]

Die ferromagnetischen Materialien werden weiterhin in die Klassen der hart- und weichmagnetischen Materialien eingeteilt. Im Allgemeinen werden Werkstoffe, die leicht zu magnetisieren und zu entmagnetisieren sind, also eine geringe Koerzitivfeldstärke (siehe Kapitel 2.1.1) besitzen, als weichmagnetisch bezeichnet. Das Gegenteil dazu bilden die hartmagnetischen Werkstoffe. Diese sind schwer zu magnetisieren bzw. zu entmagnetisieren und besitzen entsprechend eine hohe Koerzitivfeldstärke. Nach [10] sind alle Werkstoffe mit einer Koerzitivfeldstärke $<100 \text{ A/m}$ weichmagnetisch und alle Werkstoffe mit einer Koerzitivfeldstärke $>10.000 \text{ A/m}$ hartmagnetisch. Die Werkstoffe dazwischen werden oft als magnetisch halbhart bezeichnet.

Da der Fokus dieser Arbeit auf den gebundenen Seltenerdsmagneten liegt (siehe Kapitel 1) und diese im Normalfall Koerzitivfeldstärken im Bereich von $1.000.000 \text{ A/m}$ aufweisen, soll im Folgenden nur auf die Eigenschaften hartmagnetischer Werkstoffe eingegangen werden. Für weiterführende Literatur im Bereich kunststoffgebundener, weichmagnetischer Materialien sind die Dissertationen von Anhalt [16] und Kirchberg [17] zu erwähnen, die sich insbesondere mit den Einflüssen der Verarbeitung und des Füllstoffgehaltes auseinandergesetzt haben.

2.1.1 Grundlagen hartmagnetischer Werkstoffe

Grundvoraussetzung für das Verständnis der magnetischen Kenngrößen und Zusammenhänge ist die magnetische Hysteresekurve. Diese ist schematisch in Abb. 2.2(a) dargestellt. Abgebildet ist hier die magnetische Polarisation J und die magnetische Flussdichte B über einem äußeren Magnetfeld H . Die

2. Grundlagen

gestrichelte Linie stellt die Neukurve eines Magneten dar, sprich den Verlauf der magnetischen Flussdichte (bzw. Polarisation) beim erstmaligen Aufmagnetisieren des Magneten. Ausgehend vom Ursprung entwickelt sich die magnetische Flussdichte B über dem äußeren Magnetfeld H entlang dieser gestrichelten Linie, bis die sogenannte Sättigungsinduktion J_S erreicht wird (Neukurve trifft auf Hysteresekurve). Bei Erreichen dieses Wertes haben sich alle Weißchen Bezirke parallel ausgerichtet [9]. Bei weiterer Zunahme des Magnetfeldes nimmt die Flussdichte entsprechend (2.2) nur noch linear zu. Wird das äußere Magnetfeld verringert, reduziert sich die Flussdichte nun entlang der durchgezogenen Linie (siehe Pfeilrichtung). Der Wert, in dem die Kurve der Flussdichte die y -Achse schneidet, wird als Remanenz B_R bezeichnet. Wird nun ein negatives Magnetfeld angelegt, nimmt die Flussdichte weiter ab, bis die x -Achse geschnitten wird. Der entsprechende Kennwert wird als Koerzitivfeldstärke H_{cB} bezeichnet. Bei weiterer Verstärkung des äußeren Magnetfeldes wird die negative Sättigungspolarisation erreicht. Das bedeutet, dass nun alle Weißchen Bezirke in die entgegengesetzte Richtung orientiert sind. Der Magnet wurde entsprechend „umgepolt“. Die hierfür notwendige Magnetfeldstärke wird ebenfalls Koerzitivfeldstärke genannt. Allerdings ist dieser Wert auf die magnetische Polarisation J bezogen und wird daher als H_{cJ} bezeichnet. Wird ausgehend von diesem Wert das magnetische Feld wieder erhöht, wird die zweite Seite der Hysterese abgefahren. Die Kennwerte entsprechen den zuvor beschriebenen.

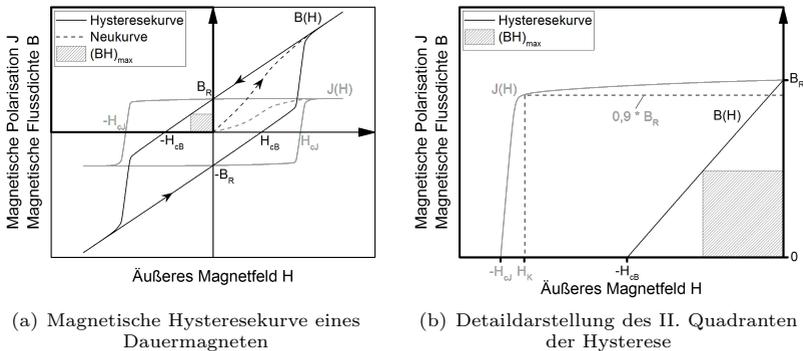


Abbildung 2.2: Darstellung der magnetischen Hysterese eines hartmagnetischen Werkstoffes; nach [18]

Da Dauermagnete oft in einem elektromagnetischen Kreis eingesetzt werden, sind diese störenden magnetischen Feldern ausgesetzt. Diese Felder wirken negativ auf den Dauermagneten ein, weshalb die Eigenschaften eines Dauermagneten oft nur im II. Quadranten näher betrachtet werden. Abbildung 2.2(b) zeigt daher den II. Quadranten der Hysteresekurve im Detail zur besseren Nachvollziehbarkeit. Die wichtigsten Kenngrößen von Dauermagneten sind durch folgende Begrifflichkeiten gekennzeichnet [18]:

- Remanenz B_R - Stärke eines Dauermagneten bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes
- Koerzitivfeldstärke H_{cB} - Stärke eines äußeren magnetischen Feldes um das magnetische Feld des Magneten zu eliminieren
- Koerzitivfeldstärke H_{cJ} - Stärke eines äußeren magnetischen Feldes um den Magneten umzupolen
- Maximales Energieprodukt $(BH)_{\max}$ - Maximales Produkt aus der Flussdichte B und des Magnetfeldes H . Das maximale Energieprodukt ist ein Maß für die im Magneten gespeicherte Energie

Mathematisch lässt sich die Flussdichte des Magneten über dessen Polarisation und das äußere Magnetfeld nach (2.2) beschreiben.

$$B = J + \mu_0 * H \quad (2.2)$$

Es existiert somit eine innere und eine äußere Komponente für die resultierende Flussdichte. Die Polarisation J stellt die innere Komponente dar und wird daher oft auch als intrinsische Stärke eines Magneten bezeichnet.

Arbeitspunkt eines Dauermagneten

Die Arbeitsgerade und der damit verbundene Arbeitspunkt eines Dauermagneten spielt eine wichtige Rolle, um Verluste durch äußere magnetische Felder und unterschiedliche Einsatztemperaturen zu berechnen. Im einfachsten Fall eines Magneten, der sich in Luft befindet, kann diese Arbeitsgerade direkt aus den geometrischen Abmessungen des Magneten berechnet werden. Im Fall eines zylindrischen Magnetes ist der sogenannte Permanenz-Koeffizient P_c (Arbeitspunkt) durch das Verhältnis aus Länge L und Durchmesser D des Magneten definiert:

$$P_c = L/D \quad (2.3)$$

2. Grundlagen

Für andere geometrische Formen, bspw. einen quadratischen Magneten, finden sich Näherungsformeln für den zu verwendenden Ersatzdurchmesser [19]:

$$D = \sqrt{\frac{A * B * 4}{\pi}} \quad (2.4)$$

Insbesondere für komplexe Geometrien, wie sie heutzutage in der Technik Anwendung finden, sind numerische Methoden notwendig, um den Arbeitspunkt des eingesetzten Dauermagneten zu ermitteln. Hierzu wird die neutrale Zone⁵ des Magneten betrachtet. Das Verhältnis von Flussdichte zu Magnetfeld in dieser Zone ergibt den Permanenz-Koeffizienten P_c [20]:

$$P_c = \frac{B}{H} \text{ (CGS-System)} = \frac{B}{\mu_0 * H} / 1000 \text{ (SI-System)} \quad (2.5)$$

Mit (2.5) ist somit die „normale“ Arbeitsgerade bekannt, diese schneidet die normale Demagnetisierungskurve im Punkt B_d und H_d . Um die intrinsische Arbeitsgerade zu betrachten, muss vom Permanenz-Koeffizienten einfach der Wert 1 abgezogen werden:

$$P_{ci} = P_c - 1 \quad (2.6)$$

Die intrinsische Arbeitsgerade kann herangezogen werden, um im Falle eines äußeren anliegenden Magnetfeldes die entstehenden Verluste im Magnet zu beurteilen. Hierzu wird die intrinsische Arbeitsgerade einfach um den Wert des äußeren Magnetfeldes parallel verschoben. Es ergibt sich ein neuer Schnittpunkt (B_{di} , H_{di}) der Arbeitsgerade mit der intrinsischen Kurve. Über die permanente Permeabilität μ_p ⁶ kann der Anstieg der intrinsischen Kurve μ_{pi} im Schnittpunkt mit der y-Achse berechnet werden:

$$\mu_{pi} = \mu_p - 1 \quad (2.7)$$

⁵Die neutrale Zone des Magneten beschreibt den Bereich eines Magneten in dem der komplette Fluss senkrecht durch die Fläche geht, d.h. kein Fluss den Magneten verlässt oder eintritt [20].

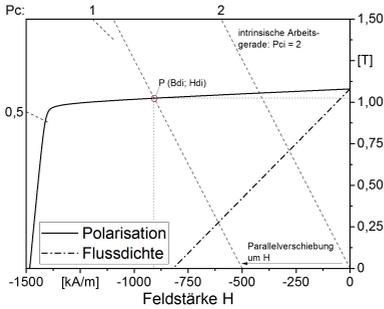
⁶Die permanente Permeabilität μ_p gibt die Steigung der normalen Demagnetisierungskurve im Schnittpunkt mit der y-Achse (Flussdichte) an.

2. Grundlagen

Über die Beziehung (2.8) kann im Folgenden die reduzierte Remanenzflussdichte B_R' berechnet werden [20]:

$$B_R' = Bdi + \mu_{pi} * Hdi \quad (2.8)$$

Aus der reduzierten Remanenzflussdichte und der ursprünglichen Remanenz ergibt sich somit der Verlust der Flussdichte. Zur Veranschaulichung dieser Rechnung dient Abbildung 2.3. In Abb. 2.3(a) ist die grafische Darstellung der Vorgehensweise dargestellt, während 2.3(b) die dazugehörigen Berechnungen und Werte zeigt.



(a) Grafische Darstellung der Vorgehensweise

- Intrinsische normale Demagnetisierungskurven frei gewählt
- Der Permanenz-Koeffizient ebenfalls frei gewählt: $P_c = (-)1$
- Die permanente Permeabilität beträgt $\mu_p = 1,047$

$P_{ci} = P_c - 1 = (-)2$	Anstieg der Arbeitsgeraden
---------------------------	----------------------------

$P(Bdi, Hdi) = (1,023T; -907,2 \frac{kA}{m})$ Schnittpunkt Arbeitsgerade mit intrinsischer Kurve

$\mu_{pi} = \mu_p - 1 = 0,047$	Intrinsische, permanente Permeabilität
--------------------------------	--

$B_R' = Bdi + \mu_{pi} * Hdi = 1,077T$	Reduzierte Remanenz
--	---------------------

$\gamma = \frac{B_R' - B_R}{B_R} * 100 = 0,25\%$	Verlustfaktor
--	---------------

- Der irreversible magnetische Verlust γ liegt bei 0,25%.

(b) Rechnerische Vorgehensweise

Abbildung 2.3: Grafische und rechnerische Darstellung der Vorgehensweise zur Berechnung des irreversiblen Verlustes bei Dauermagneten

Einfluss der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften

Der Einfluss der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften lässt sich bis zu einer gewissen Einsatztemperatur, die vom Magnetmaterial abhängig ist, mathematisch berechnen. Für die Veränderung der Remanenz wird mit Formel (2.9) und für die Veränderung der Koerzitivfeldstärke mit Formel (2.10) gearbeitet [21]:

$$B_R(T) = B_{R, RT} * (1 + \frac{\alpha_B * (T - 23)}{100}) \quad (2.9)$$

$$H_{cJ}(T) = H_{cJ, RT} * (1 + \frac{\beta_H * (T - 23)}{100}) \quad (2.10)$$

2. Grundlagen

Die Werte für α und β sind ebenso wie die Einsatztemperatur vom betrachteten Magnetmaterial abhängig. Die Werte einiger, technisch wichtiger, Materialien sind in Tabelle 2.1 zusammen mit der jeweiligen Curie-Temperatur gegenübergestellt.

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der Temperaturkoeffizienten sowie der Curie-Temperatur einiger technisch wichtiger Magnetmaterialien; nach [21–24]

Material	reversibler Temperaturkoeffizient		Curie-Temperatur
	für B_R : α_B [%/°C]	für H_{cJ} : β_H [%/°C]	T_C [°C]
Ferrit	-0,2	0,27	450
AlNiCo	-0,02	0,01	860
SmCo ₅	-0,045	-0,25	750
Sm ₂ Co ₁₇	-0,03	-0,2	825
SmFeN	-0,07	-0,5	600 ¹⁾
NdFeB:			
gesintert	-0,11	-0,6	310
gebunden	-0,07	-0,4	470

¹⁾ Das Material zersetzt sich ab einer Temperatur von 600°C. Aus diesem Grund existieren keine gesinterten SmFeN-Magnete.

Wie aus Tabelle 2.1 hervorgeht, weisen alle Materialien einen Verlust in der Remanenz auf, wenn die Umgebungstemperatur erhöht wird. Die Koerzitivfeldstärke wird nur bei den Seltenerd-Werkstoffen reduziert. Für den Fall des AlNiCo-Materials ist lediglich eine geringe Änderung zu beobachten, während der Ferrit sogar eine Steigerung der Koerzitivfeldstärke mit zunehmender Temperatur aufweist.

Nach [21] erfährt die intrinsische Kurve (Polarisation J) keine Änderung ihrer Gestalt bei veränderlicher Temperatur. Lediglich die charakteristischen Werte verändern sich nach den oben genannten Formeln (2.9) und (2.10). Im Gegensatz dazu kann sich die Gestalt der Kurve der Flussdichte sehr wohl durch den Einfluss der Temperatur verändern. Insbesondere bei NdFeB-Magneten ist oft schon bei moderaten Temperaturen ein Abknicken der Kurve im II. Quadranten zu beobachten. Der Einfluss der Temperatur auf die Entmagnetisierungskurve (II. Quadrant) ist in Abbildung 2.4 an einem kommerziell erhältlichen, gesinterten NdFeB-Magneten schematisch dargestellt.

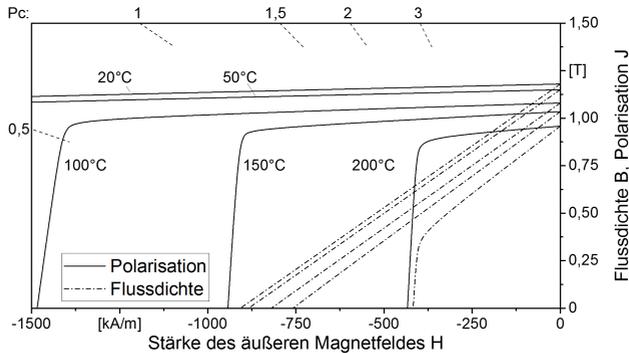


Abbildung 2.4: Temperatureinfluss auf die Entmagnetisierungskurve eines Dauermagneten Typ 677 HR; nach [25]

Das Beispiel aus Abbildung 2.4 zeigt das Verhalten eines NdFeB-Magneten vom Typ VACODYM 677 HR der Firma Vacuumschmelze. Dieser Magnettyp wurde als Beispiel herangezogen, da dieser in dem verwendeten Plattenwerkzeug als Richtmagnet eingebaut ist, siehe Abschnitt 3.1.1. Aus der Abbildung 2.4 lässt sich die Entwicklung der Remanenz B_R und der Koerzitivfeldstärke H_{CJ} bei steigender Temperatur deutlich erkennen. Bei einer Temperatur von 200°C ist der durch den Temperatureinfluss veränderte Verlauf der Flussdichte eindeutig auszumachen. Mit der Kenntnis über den Arbeitspunkt des Dauermagneten kann nun abgeschätzt werden, ob ein reversibler oder irreversibler Verlust der magnetischen Kraft vorliegt. Wird von einer Arbeitsgerade $P_c = 1$ ausgegangen, liegt der Schnittpunkt noch im linearen Bereich oberhalb des „Knies“. Bei einem Arbeitspunkt von $P_c = 0,5$ hingegen, wäre der Schnittpunkt unterhalb dieses Knies und es würde zu einem hohen irreversiblen Verlust der Magnetkraft kommen. Die Auslegung des magnetischen Kreises spielt somit nicht nur eine wichtige Rolle für die Stärke des magnetischen Feldes, sondern auch für den Einsatz von Dauermagneten bei erhöhten Temperaturen.

2.1.2 Magnetische Anisotropie

Eine magnetische Anisotropie wird im wesentlichen durch zwei Mechanismen hervorgerufen: Durch die Kristallanisotropie und die Spannungsanisotropie [8]. Wie bereits oben beschrieben, richten sich die magnetischen Mo-

mente in einigen Bereichen (Weiße Bezirke) parallel zueinander aus. Diese Anisotropie wird auch als Kristallanisotropie bezeichnet, da diese Ausrichtung in einer kristallographischen Richtung erfolgt, d.h. an das Kristallgitter gebunden ist [26]. Diese kristallographische Richtung wird oft als „leichte Richtung“ bezeichnet, da die Magnetisierung in diese Raumrichtung leichter möglich ist als in andere Raumrichtungen. Es bilden sich somit Kristalle mit einer magnetischen Vorzugsrichtung aus. Einfach ausgedrückt sind bei isotropen Magneten diese Kristalle regellos verteilt, während sie bei anisotropen Magneten alle in eine bestimmte Richtung orientiert sind [27]. Eine regellose Verteilung resultiert in vergleichbaren magnetischen Eigenschaften in alle Raumrichtungen, während eine gleichförmige Verteilung dieser Bereiche in magnetischen Eigenschaften resultiert, die von der Raumrichtung abhängig sind. Abbildung 2.5 soll diesen Zusammenhang veranschaulichen.

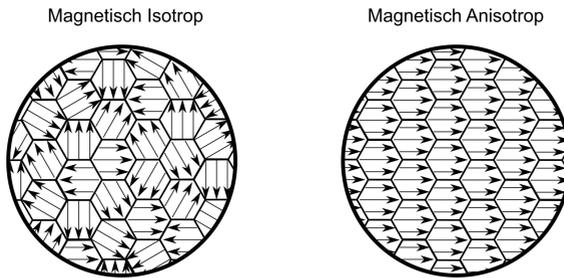


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Ausrichtung der Kristalle bei magnetisch isotropen und anisotropen Werkstoffen; nach [22]

Bei der Spannungsanisotropie wird die magnetische Vorzugsrichtung durch eine mechanische Verformung eingestellt. Eine mechanische Verformung verzerrt das Kristallgitter, ebenso wie die Magnetostriktion⁷ das Kristallgitter verformt. Die spontane Magnetisierung stellt sich schlussendlich so ein, dass die Magnetostriktion die mechanische Verformung unterstützt [8]. Die „einfache Achse“ wird somit durch die Verformung des Materials eingepreßt.

⁷Unter Magnetostriktion wird die Verformung des Kristallgitters durch spontane Magnetisierung verstanden.

2.1.3 Pulveraufbereitung

Die Herstellung von anisotropen Magnetpulvern auf NdFeB-Basis ist im Wesentlichen auf drei Herstellungsmethoden begrenzt [28]. Die einfachste Möglichkeit ist die Zerkleinerung eines gesinterten Magneten und die Verwendung des gewonnenen Pulvers als Füllstoff. Da diese Methode jedoch sehr kostenintensiv ist und mit einer schlechten Temperaturbeständigkeit der Materialien einhergeht, wird diese Methode in der Praxis nicht angewendet [28]. Stattdessen wird in der industriellen Anwendung auf das Schmelz-Spinn-Verfahren oder das HDDR-Verfahren zurückgegriffen. Beide Prozesse sollen im Folgenden, hinsichtlich des Ablaufes und der resultierenden Vor- und Nachteile, näher betrachtet werden.

Schmelz-Spinn-Verfahren

Das Schmelz-Spinn-Verfahren (kurz MSP - **m**elt-**s**pinning-**p**rocess) wurde bereits in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts von Croat und Herbst für die Herstellung von isotropen Pulvern auf NdFeB-Basis entwickelt [29, 30]. Bei diesem Verfahren wird ein Strahl des geschmolzenen Ausgangsmaterials auf ein schnell-drehendes Rad gegeben. Durch die schnelle Drehung dieses Rades werden meist band- oder flockenförmige Partikel produziert. Der MSP ist durch seine hohe Abkühlrate gekennzeichnet, die bei ca. $10^5 K/s$ liegt [31]. Die gewonnen bandförmigen Partikel besitzen im Schnitt eine Dicke von ca. 30-50 μm und eine Breite von ca. 1,5 mm [32] und werden anschließend zu feineren Pulvern gemahlen. Diese Pulver sind magnetisch isotrop und werden zur Herstellung kunststoffgebundener, aber auch gesinteter Magnete eingesetzt. Die Eigenschaften gebundener Magnete liegen im Bereich von $B_R = 500 - 720 \text{ mT}$, $H_{cJ} = 510 - 1430 \text{ kA/m}$ und $(BH)_{\max} = 30 - 85 \text{ kJ/m}^3$ [33].

Zur Herstellung anisotroper Pulver mittels des MSP sind weitere Prozessschritte notwendig. Hierzu werden die bandförmigen Partikel aus dem MSP unter Temperatur verpresst und umgeformt. Durch die Heißumformung des verpressten Materials werden die vorher vornehmlich runden Körner in Plättchen konvertiert, wobei die „leichte Achse“ senkrecht zur Oberfläche der Körner ausgerichtet ist [32, 34]. Der Grad der Anisotropie der jeweiligen Körner ist dabei abhängig vom Grad der Umformung. Ein höherer Umformgrad führt entsprechend zu einer stärkeren magnetischen Anisotropie [32]. Nach Abschluss der Heißumformung werden die hergestellten Magnete entweder durch einen Mahlprozess oder aber durch eine Wasserstoff-Behandlung

(Hydrogen Decrepitation) zu einem Pulver weiterverarbeitet. Mit derartigen anisotropen Pulvern können kunststoffgebundene Magnete mit $B_R = 840 \text{ mT}$, $H_{cJ} = 1174 \text{ kA/m}$ und $(BH)_{\max} = 125,8 \text{ kJ/m}^3$ hergestellt werden [32].

Ein wichtiges Merkmal der im MSP hergestellten Pulver ist deren geometrische Anisotropie. Bereits Eshelmann et al. [34] haben festgestellt, dass die flockenförmige Form der Partikel zu einer Vorausrichtung bereits vor dem Anlegen eines Magnetfeldes führt. Dieses Phänomen wird im Laufe der Arbeit immer wieder auftauchen und spielt eine wichtige Rolle bei der Orientierung der Partikel im spritzgegossenen Dauermagneten. Die REM-Aufnahme in Abb. 2.6(a) zeigt Größe und Form der Partikel. In der gleichen Arbeit, sowie in der Arbeit von Doser et. al. [32] wurde zudem eine Erklärung für die gute thermische Beständigkeit der gewonnenen Pulver, gegenüber Pulvern aus herkömmlichen, gesinterten Magneten, aufgeführt: Die hohe Abkühlgeschwindigkeit im MSP führt zu einem sehr feinen Gefüge, wodurch die Oxidation der Partikel im Prüfverfahren deutlich reduziert wird. Die Arbeit von Brown et al. [28] zeigt darüber hinaus, dass die Temperaturbeständigkeit der schmelzgesponnenen Pulver im Vergleich zu kommerziellen HDDR-Pulvern besser abschneidet.

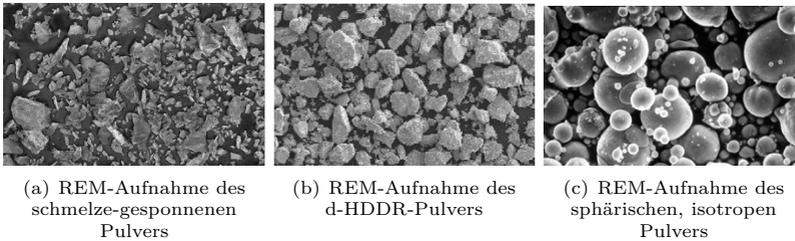


Abbildung 2.6: Rasterelektronenmikroskopie der in dieser Arbeit verwendeten Pulver; [35–37]

HDDR-Verfahren

Das **h**ydrogenation, **d**isproportionation, **d**esorption and **r**ecombination-Verfahren (kurz HDDR-Verfahren) wurde erstmals von Takeshita et al. [38] beschrieben und zur Herstellung von isotropen magnetischen Pulvern verwendet. Das Verfahren lässt sich in die folgenden vier Schritte gliedern:

- Hydrierung: Wasserstoff lagert sich in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und den Nd-reichen Korngrenzen ab.
- Disproportionierung: Die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase wird zu $\text{NdH}_{2 \pm x}$, Fe_2B und $\alpha\text{-Fe}$.
- Desorption: Der Wasserstoff diffundiert aus dem NdH wieder heraus.
- Rekombination: Die Ausgangsphase des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wird neu gebildet.

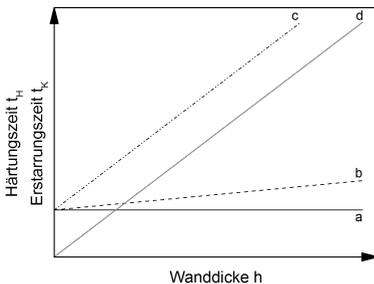
Mittels des HDDR-Verfahrens kann ebenfalls eine magnetische Anisotropie im Pulver erzeugt werden. Ursprünglich wurde die Anisotropie in HDDR-Pulvern der Zugabe bestimmter Stoffe zugeschrieben wie bspw. Co oder Zr [39, 40]. Die Arbeit von Mishima et al. [41] hat gezeigt, dass eine spezielle Verfahrensvariante des HDDR-Prozesses zur Induzierung einer magnetischen Anisotropie, auch ohne die Zugabe weitere Legierungselemente, führt. Dieses Verfahren wird als dynamisches HDDR-Verfahren (kurz d-HDDR) bezeichnet und wurde 1998 zum Patent angemeldet [42]. Der Schlüssel zur Anisotropie liegt demnach in der kontrollierten Reaktionsrate der Disproportionierung und Rekombination während des Prozesses. Die Eigenschaften eines kunststoffgebundenen Magneten mit diesem Pulver liegen nach [41] bei $B_R = 890 \text{ mT}$, $H_{cJ} = 1490 \text{ kA/m}$ und $(\text{BH})_{\text{max}} = 144 \text{ kJ/m}^3$. Die Entstehung der magnetischen Anisotropie wurde später durch Honkura et al. [43] als Texture Memory Effect bezeichnet. Dabei spielt die Ausrichtung der tetragonalen Fe_2B -Phase die wesentliche Rolle für die spätere Anisotropie des Pulvers.

Im Gegensatz zu dem schmelzgesponnenen Pulver besitzt das HDDR-Pulver eher eine körnige Form, weist also eine deutlich geringere geometrische Anisotropie auf [36]. Die damit einhergehenden Vor- und Nachteile für die Verarbeitung und die finalen Bauteileigenschaften werden in dieser Arbeit beleuchtet. Abbildung 2.6(b) zeigt eine REM-Aufnahme des Pulvers zur Veranschaulichung der Geometrie.

2.2 Spritzgießbare Duroplastcompounds

Die Entwicklung von duroplastischen Formmassen für das Spritzgießverfahren geht bis auf die 40er Jahre des 20. Jh. zurück [44]. Wirklich durchgesetzt hat sich dieses Verfahren jedoch erst nach der Erfindung der Schneckenkolben-Spritzgießmaschinen. Vorher war das Pressverfahren das am häufigsten genutzte Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus Duroplasten [45]. Im Allgemeinen lassen sich die Vorteile des Spritzgießprozesses thermoplastischer

Kunststoffe auf die Duroplaste übertragen. Gegenüber anderen Verfahren wie Pressen und Transfer Molding können vor allem die hohe Wirtschaftlichkeit, eine bessere Prozesskontrolle, die gute Homogenisierung des Materials im Zylinder und die Komplexität der Formteile angeführt werden [44, 45]. Aus rein wirtschaftlicher Sicht sind duroplastische Spritzgießmassen den thermoplastischen Kunststoffen erst ab einer bestimmten Wanddicke und der damit einhergehenden Zykluszeit vorzuziehen [5]. Dieser Zusammenhang soll in Abbildung 2.7 verdeutlicht werden. Während die Vernetzungsreaktion bei duroplastischen Formmassen zunächst unabhängig von der Geometrie einer gewissen Zeit bedarf, ist die Erstarrung von Thermoplasten lediglich abhängig von der Wärmeleitung. Folglich starten die Duroplaste mit einem gewissen Offset, während bei Thermoplasten mit sinkenden Wanddicken die Erstarrungszeit theoretisch gegen Null geht. Im Vergleich zur Erstarrungszeit beim Thermoplasten, fällt der Anstieg der Härtezeit durch den deutlich geringeren Temperaturunterschied zwischen Masse- und Werkzeugtemperatur bei der Duroplastverarbeitung und der zusätzlich exotherm verlaufenden Vernetzungsreaktion geringer aus. Folglich schneiden sich die beiden Kurven in einem gewissen Punkt. Der Break-Even variiert je nach eingesetztem Material.



- a ... Ideale Aushärtekurve von Duroplasten (Massetemperatur = Werkzeugtemperatur)
- b ... Duroplast-Spritzgießen
- c ... Duroplast-Pressen
- d ... Thermoplast-Spritzgießen

Abbildung 2.7: Einfluss der Wanddicke auf die Härtings- bzw. Erstarrungszeit von Duro- und Thermoplasten; nach [5]

Insbesondere bei der Anwendung für kunststoffgebundene Magnete kann es von Bedeutung sein, dass das Material in der Kavität möglichst lange im fließfähigen Zustand vorliegt. Wie die Arbeit von Drummer [4] gezeigt hat, spielt die Orientierungszeit bei der Ausrichtung von anisotropen Magnetpar-

tikeln eine große Rolle. Entsprechend wäre eine lange Härte-/Erstarrungszeit bei dünnen Geometrien vorteilhaft. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses rückt dabei in den Hintergrund, da die Preise für die eingesetzten Magnetpulver ohnehin zum Großteil die Kosten des fertigen Produktes bestimmen. Im Verhältnis betrachtet fallen die Mehrkosten des Prozesses somit weniger ins Gewicht.

Im Folgenden soll auf die spezifischen Eigenschaften der Duroplaste sowie auf den Verarbeitungsprozess näher eingegangen werden.

2.2.1 Werkstoffübersicht

Allgemein zeichnen sich spritzgießbare Duroplaste durch hohe Festigkeiten und Steifigkeiten, gute Temperatur- und Medienbeständigkeiten und geringe Schwindungen aus [6]. Die sehr guten thermomechanischen Eigenschaften, speziell von Phenolharzformmassen, führen zu einem gesteigerten Interesse für den Einsatz im Automobilbereich [46]. Darüber hinaus lassen sich duroplastische Formteile wirtschaftlicher als vergleichbare Bauteile aus Aluminium und Polyamid herstellen und bieten gleichzeitig ein hohes Potential zur Funktionalisierung, z.B. im Hinblick auf Wärmeleitfähigkeit und magnetische Eigenschaften [47]. Dennoch kommen im direkten Vergleich zu thermoplastischen Werkstoffen nur sehr geringe Mengen an Duroplasten zum Einsatz. In einer Mercedes Benz C-Klasse werden insgesamt ca. 46 Vol.-% Polymerwerkstoffe verbaut (damit die größte Werkstoffgruppe), allerdings sind nur 0,2 Vol.-% des Gesamtvolumens Duroplaste [6]. Auch bei der Robert Bosch GmbH, die früher selbst an der Entwicklung duroplastischer Formmassen beteiligt war, betrug der Anteil am Kunststoffmaterialeinsatz zuletzt lediglich 2 Gew.-% [48].

Die Gründe für den stark zurückgegangenen Einsatz duroplastischer Formmassen sind vielseitig. Die Duroplaste weisen auf Grund ihrer dreidimensionalen Vernetzung eine sehr geringe Zähigkeit auf und die Lagerstabilität einiger Formmassen bei Raumtemperatur ist stark eingeschränkt. Auch die Marketingstrategien der Thermoplast-Hersteller haben zu einem stetigen Rückgang des Duroplast-Einsatzes geführt [49]. Hauptgrund für den sehr geringen und zurückhaltenden Einsatz duroplastischer Formmassen ist jedoch das benötigte Prozessverständnis für die Verarbeitung von Duroplasten [6, 50]. Dieses hohe Prozessverständnis ist auf das komplexe Fließ-Härte-

2. Grundlagen

Verhalten der Duroplaste zurückzuführen. Abbildung 2.8(a) zeigt schematisch den Viskositätsverlauf duroplastischer Formmassen nach Bauer [51]. Der Viskositätsverlauf lässt sich prinzipiell in zwei Kurven aufteilen, in die Erweichung und die Aushärtung. Die Erweichung lässt sich mit dem Viskositätsverlauf thermoplastischer Werkstoffe vergleichen, mit steigender Temperatur nähert sich die Kurve einem Minimum und verweilt dort. Die steigende Temperatur führt bei Duroplasten gleichzeitig aber zum Eintreten der Vernetzungsreaktion, wodurch die Viskosität mit der Temperatur und Zeit wiederum ansteigt. Das Ergebnis ist der typische U-förmige Viskositätsverlauf der duroplastischen Formmassen. Der Verarbeitungsbereich im Spritzgießen (schraffierter Bereich in Abb. 2.8(a)) muss so gewählt werden, dass die Viskosität möglichst gering ist, die Temperatur und die Zeit jedoch nicht ausreichen um die Vernetzung der Formmasse zu weit voran zu treiben. Sollte die Vernetzung bereits zu weit fortgeschritten sein besteht die Möglichkeit, dass das Material aufgrund der erhöhten Viskosität nicht mehr in die Kavität eingespritzt werden kann. Ein Prozessstillstand wäre die Folge.

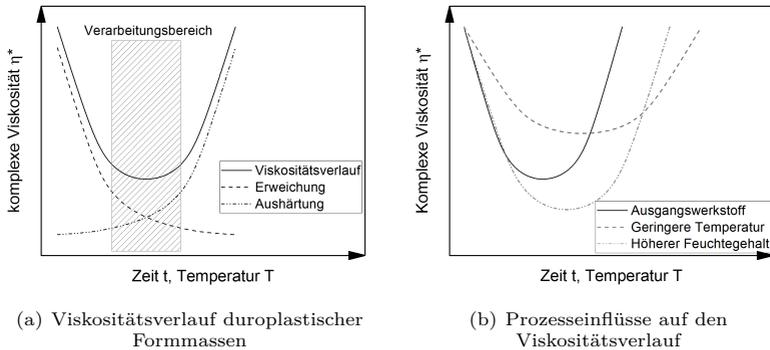


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Viskositätsverlauf von duroplastischen Formmassen und Einfluss von Feuchte und Temperatur; nach [5, 51, 52]

Der Viskositätsverlauf duroplastischer Formmassen kann von verschiedenen Faktoren abhängen. In Abbildung 2.8(b) sind einige Einflüsse auf den U-förmigen Viskositätsverlauf dargestellt. Die Temperatur spielt für die Erweichung und Vernetzung der Formmassen eine entscheidende Rolle. Je höher die gewählte Temperatur, desto geringer fällt das Viskositätsminimum aus, gleichzeitig wird aber die Reaktionszeit um ein Vielfaches verringert [5]. Im

Rahmen des BMBF-Projektes „FiberSet“⁸ wurde der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität erfolgreich in ein Berechnungsmodell für die Prozesssimulation überführt [53]. Für die Verarbeitung bedeutet das, dass die Temperatur von Masse und Werkzeug hoch genug gewählt werden muss, um eine Füllung der Kavität gewährleisten zu können, gleichzeitig aber nicht zu hoch, damit während der Füllzeit die Vernetzung nicht zu weit voranschreitet. Auch für die Orientierung der Magnetpartikel im Werkzeug ist dieser Zusammenhang von großer Bedeutung, da hier beide Faktoren, die minimale Viskosität und die Orientierungszeit, entscheidend sein können. Entsprechend kann hier eine Optimierung der Prozessparameter zu verbesserten magnetischen Eigenschaften führen.

Ein weiterer Einfluss auf die Verarbeitungsviskosität ist die Feuchte im Material. Dieser Zusammenhang wurde von Höer eingehend untersucht. Es hat sich gezeigt, dass eine höhere Materialfeuchte zu einer geringeren Verarbeitungsviskosität führt, im gleichen Zug aber auch die Reaktionszeit vergrößert [52]. Entsprechend wird das Prozessfenster verbreitert. Die Auswirkungen der Feuchte auf das in dieser Arbeit verwendende Epoxidharz wurde von Hofmann untersucht [54].

Bereits in den frühen 80er Jahren des 20. Jhs. wurde der Einfluss der Härteeinstellung⁹ auf die Viskosität untersucht [45]. Somit kann auch die Ausgangseinstellung des Materials einen Einfluss auf die minimale Viskosität und das Verarbeitungsfenster haben.

In Tabelle 2.2 sind die verschiedenen Vertreter duroplastischer Matrixmaterialien zusammen mit ihrer Reaktionsart und den typischen Anwendungsfeldern gegenübergestellt.

Als Matrixmaterial für die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurde ein Epoxidharz der Raschig GmbH ausgewählt. Hintergrund für die Wahl des Epoxidharzes sind die sehr guten Eigenschaften hinsichtlich Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit. Nach [55] schneiden die Epoxidharzformmassen hervorragend in den Bereichen Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit und den mechanischen Eigenschaften ab. Darüber hinaus sollen die Epoxid-

⁸„Faserverstärkte Duroplaste für die Großserienfertigung im Spritzgießen“, Förderzeichen 02PJ2160

⁹Die Härteeinstellung der verschiedenen Formmassen beschreibt deren Fließfähigkeit. Je nach Zusammensetzung von Harz, Härter und Hilfsmitteln können verschiedenen Formmassen des gleichen Typs unterschiedliche Fließeigenschaften (z.B. OFT-Wert) aufweisen.

2. Grundlagen

formmassen die niedrigsten Verarbeitungviskositäten in der rieselfähigen Duroplastfamilie aufweisen [56]. Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die UP-Formmassen noch geringere Viskositäten aufweisen. Allerdings ist hier die Verarbeitungstechnik aufgrund notwendiger Stopfer- oder Injester-Systeme aufwendiger [57]. Darüber hinaus zeigen die UP-Harze schlechtere chemische Beständigkeiten im Vergleich zu Epoxidharzformmassen [55], was wiederum die Anwendungsvielfalt in vielen Bereichen einschränkt.

Tabelle 2.2: Typische duroplastische Formmassen inkl. Reaktionsart und klassischen Anwendungsfeldern; nach [5, 58, 59]

Matrixmaterial	Abkürzung	Reaktionsart	Typische Anwendung
Diallylphthalat	DAP	Polymerisation	Elektronik (z.B. in Luft- und Raumfahrttechnik)
Epoxidharz	EP	Polyaddition	Elektronik (z.B. Verpackung von elektrischen Komponenten)
Melaminformaldehydharz	MF	Polykondensation	Gehäuse, Stecker, Schalter
Phenolformaldehydharz	PF	Polykondensation	Strukturbauteile (z.B. in der Automobiltechnik)
Ungesättigtes Polyesterharz	UP	Polymerisation	Technische Bauteile (z.B. Scheinwerfergehäuse)

Ein weiterer Vorteil der Epoxidharzformmassen ist deren Vernetzungsreaktion, die Polyaddition. Es entstehen somit keine unerwünschten Nebenprodukte während der Vernetzung, was im Gegensatz zu den Phenol- und Melaminharzen einen Vorteil hinsichtlich der Oxidation der Füllstoffe mit sich bringt. Wie bereits in 2.1.3 angesprochen, besitzen die Magnetpulver eine starke Oxidationsneigung bei erhöhten Temperaturen. Im Zusammenhang mit aggressiven Medien (bspw. Ammoniak oder Wasser als Reaktionsprodukte bei den Vernetzungsreaktionen von Phenol- und Melaminformaldehydharzen) kann dies zu einem starken Abfall der magnetischen Eigenschaften führen. Durch die Polyaddition ist darüber hinaus kein Temperprozess bei den Epoxidformmassen notwendig, da die Reaktion bereits im Spritzgießwerkzeug vollständig abgeschlossen werden kann [56].

Im Folgenden soll daher nur auf den Aufbau und die Eigenschaften von Compounds mit einem Epoxidharz als Matrixwerkstoff näher eingegangen werden.

2.2.2 Compounds auf Epoxid-Basis

In der europaweiten Produktion von Formmassen belegen die Epoxidharze mit einer Produktionsmenge von ca. 3.000 t jährlich (Gesamtproduktion an Duroplastformmassen ca. 140.000 t) hinter den PF-, UF-, MF- und UP-Harzen lediglich den fünften Platz [46,60]. Die Produktion von Epoxidharzen für die Verarbeitung im Transfer-Molding-Verfahren, sowie die Herstellung von Harzen für die Flüssiginjektion (RTM, Laminierverfahren etc.) sind dabei nicht berücksichtigt. Eine der wichtigsten Entwicklungen der letzten Jahre im Bereich der Epoxidharzformmassen sind die latenten Katalysatoren, die zu einer verbesserten Lagerstabilität und Verarbeitung führen, dabei aber die Zykluszeit der Spritzgießprozesses nicht beeinflussen [60]. Die Wirkungsweise dieser Katalysatoren ist in Abbildung 2.9 nach [61] dargestellt.

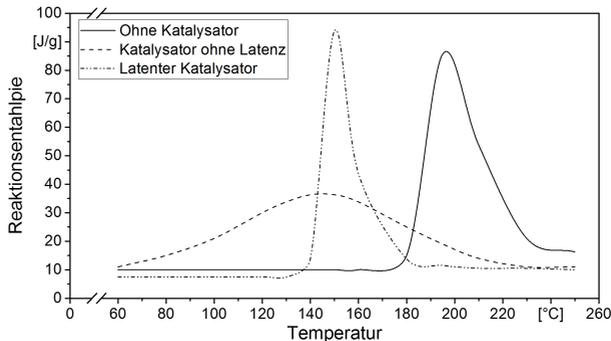


Abbildung 2.9: Einfluss von Katalysatoren auf die Härtingsreaktion von Epoxy Molding Compounds; nach [61]

Ohne die Zugabe von Katalysatoren startet die Vernetzungsreaktion der verwendeten Komponenten erst ab einer Temperatur von ca. 180°C. Die Zugabe eines Katalysators ohne Latenz führt bereits ab einer Temperatur von 60°C zu einem Einsetzen der Reaktion. Die Reaktion ist jedoch erst bei einer Temperatur von 220°C vollständig abgeschlossen. Die Versuche mit latenten Katalysatoren zeigen, dass der Reaktionsstart erst ab einer Temperatur von ca. 140°C einsetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt dabei jedoch vergleichbar zu dem System ohne Katalysatoren. Im Gegensatz zu den nicht-latenten Katalysatoren ist somit eine Zykluszeitoptimierung möglich. Die Latenz der Katalysatoren wird durch die Einbettung in ein Mikrogel realisiert, welches den Katalysator erst ab einer definierten Temperatur freisetzt [60].

2. Grundlagen

Generell sind spritzgießbare Epoxidharzformmassen aus den folgenden Komponenten zusammengesetzt: Einem Epoxidphenolnovolak oder Epoxidkresolnovolak (Harz, Komponente (a)), einem Phenol- oder Kresolnovolak (Härter, Komponente (b)), einer Stickstoff-haltigen Base (Katalysator, Komponente (c)), sowie diversen Füll- und Zusatzstoffen (Komponenten (d)) zur Einstellung der finalen Verarbeitungs- und Bauteileigenschaften [62–64]. Die stickstoffhaltige Base liegt dabei als Salz vor, das durch die Einbettung in ein carbonsäurehaltiges Mikrogel als Reaktionsprodukt entsteht [65]. Typische stickstoffhaltige Basen, die hierbei zum Einsatz kommen, sind z.B. Amine, Polyamine oder Imidazole [64]. Eine mögliche Vernetzungsreaktion ist beispielhaft für ein Epoxidphenolnovolak und ein Phenolnovolak (Bisphenol F) in Abbildung 2.10 dargestellt.

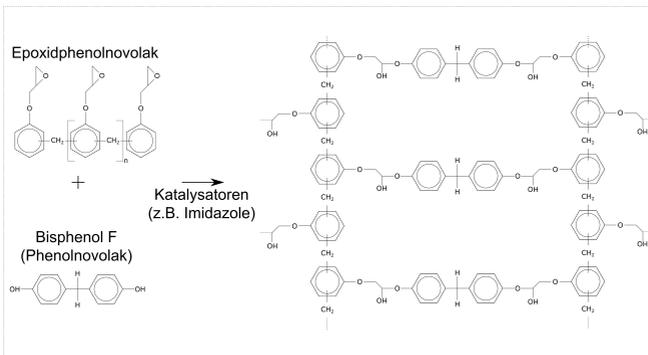


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer Vernetzungsreaktion von einem Epoxidphenolnovolak und einem Phenolnovolak

In Anlehnung an diverse Patente zur Herstellung und Verarbeitung von Epoxid-Compounds liegt das Epoxidäquivalent bei Phenol- und Kresolnovolaken im Bereich zwischen 5 und 6, bzw. 4 und 5 Äquivalente je kg [62–64]. Umgerechnet auf das Molekulargewicht eines Phenol- bzw. Kresolnovolakes bedeutet das, dass ca. jedes zweite bis vierte Phenol- bzw. Kresolmolekül eine funktionelle Epoxid-Endgruppe besitzt. Da die übrigen OH-Gruppen an den verbleibenden Molekülen genauso wie die OH-Gruppen des Härter mit den Epoxidgruppen eine Vernetzungsstelle bilden, ergibt sich eine sehr hohe Vernetzungsdichte bei den verwendeten Epoxidharzen. Diese hohe Vernetzungsdichte führt zu den bereits erwähnten Eigenschaften der Epoxidharze,

wie Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit. Auch die Steifigkeit und Festigkeit wird durch die Vernetzungsdichte positiv beeinflusst, allerdings wird das Material mit höherer Vernetzungsdichte auch entsprechend spröder. Ein weiterer Vorteil der dreidimensionalen Vernetzung ist die Richtungsunabhängigkeit der Eigenschaften des produzierten Bauteiles [56].

Epoxidharzformmassen werden aufgrund ihrer Eigenschaften vor allem als elektrische und thermische Isolatoren, im first- und second-level packaging von elektronische Komponenten, als Kapselung zum Schutz vor Chemikalien und auch zur Imprägnierung von Spulenwicklungen eingesetzt [56,61]. Auch die Funktionalisierung der Materialien im Hinblick auf Wärmeleitfähigkeit, magnetische Eigenschaften und die Herstellung von Molded Interconnect Devices (MID) spielt in aktuellen Materialentwicklungen eine Rolle [61].

2.2.3 Verfahrenstechnik Duroplastspritzgießen

Der Verfahrensablauf beim Spritzgießen von rieselfähigen Duroplasten unterscheidet sich im Wesentlichen nicht von dem Ablauf beim Spritzgießen von Thermoplasten. Allerdings sind die thermischen Randbedingungen bei beiden Verfahrensvarianten umgekehrt. Während beim Thermoplastspritzgießen eine heiße Masse in ein kälteres Werkzeug eingespritzt wird, ist beim Duroplastspritzgießen die Werkzeugtemperatur höher als die Massetemperatur. Der wesentlichste Unterschied ist in der ablaufenden chemischen Reaktion beim Duroplastspritzgießen zu suchen, während beim Thermoplastspritzgießen lediglich eine Aggregatzustandsänderung (physikalischer Vorgang) abläuft. Die wichtigsten Verfahrensschritte beim Duroplastspritzgießen sind in Abbildung 2.11¹⁰ dargestellt.

Vor Beginn des Einspritzens wird das Werkzeug geschlossen und die Düse an das Spritzgießwerkzeug angelegt. Eingespritzt wird der aufgeschmolzene Duroplast mit Hilfe der Schnecke, die in diesem Fall als Kolben dient. Bei der Verarbeitung von rieselfähigen Duroplasten kommen kompressionslose Schnecken ohne Rückstromsperre zum Einsatz [57]. Die Massetemperatur beim Einspritzen und die Einspritzgeschwindigkeit hängen hierbei stark von dem gewählten Material ab. Bei Epoxidharzformmassen liegt die Massetem-

¹⁰Die Grafik zeigt den Prozess beim Einspritzen der Formmasse über die Trennebene. Die Schließeinheit ist dabei vertikal ausgerichtet, die Spritzeinheit entsprechend horizontal. Dieser Aufbau entspricht dem in dieser Arbeit am häufigsten angewandten Fall.

2. Grundlagen

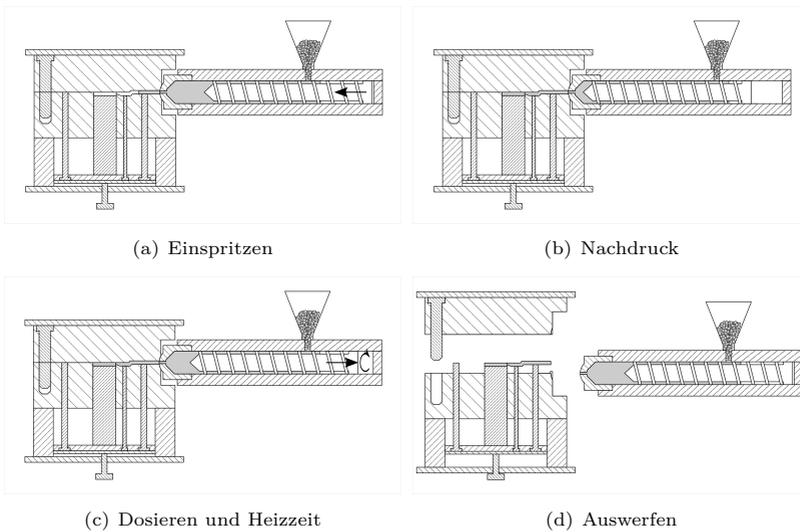


Abbildung 2.11: Verfahrensschritte beim Spritzgießen von rieselfähigen, duroplastischen Formmassen

peratur etwa im Bereich zwischen 90 und 105°C, bei Phenolharzformmassen zwischen 105 und 120°C [66, 67]. Die Einspritzgeschwindigkeiten sind ebenfalls stark vom Material und vom Füllstoffgehalt abhängig. Im Falle der vorliegenden Arbeit wurde auf Grund der hohen Füllgrade mit sehr geringen Einspritzgeschwindigkeiten zwischen 1 und 5 cm^3/s gearbeitet. Der Umschaltzeitpunkt vom Einspritzen auf Nachdruck kann vergleichbar wie bei thermoplastischen Materialien über den Schneckenweg, den Hydraulikdruck und den Forminnendruck erfolgen. Aufgrund der fehlenden Rückstromsperre empfiehlt es sich den Prozess mittels eines Forminnendruckensensors zu steuern, damit eine gleichbleibende Qualität der Bauteile gewährleistet werden kann [68]. Die Höhe des Nachdrucks richtet sich nach dem benötigten Spritzdruck und liegt in etwa bei 30 bis 60% [66, 67]. Die Dauer des Nachdrucks richtet sich nach dem Material. Ein schneller aushärtendes Material benötigt eine kürzere Nachdruckzeit als ein Material, das eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. An die Nachdruckphase schließt sich die Restheizzeit an. In dieser Zeit schreitet die Vernetzung des Materials voran, die Spritzein-

heit übt allerdings keinen Druck mehr auf das Bauteil aus. Gleichzeitig mit der Restheizzeit läuft das Dosieren ab. Ziel der kompressionslosen Schnecke ist es eine möglichst geringe Scherung in das Material einzubringen, um eine vorzeitige Vernetzung zu vermeiden. Das Granulat soll vor allem durch die von außen zugeführte Wärme aufgeschmolzen werden [67]. Überschüssige Wärme, z.B. durch zu hohe Scherraten, kann durch die Medientemperierung des Zylinders wieder abgeführt werden. Nach Ende der Heiz- oder Dosierzeit (je nachdem was später eintritt) wird das Werkzeug geöffnet und das fertige Bauteil aus dem Werkzeug ausgeworfen.

Die wichtigsten Einflussfaktoren bei der Verarbeitung duroplastischer Formmassen auf die Bauteileigenschaften sind die Masse- und Werkzeugtemperatur, die Einspritzgeschwindigkeit, der Nachdruck und die Dosiergeschwindigkeit [52, 69]. Um den Einfluss der Prozessführung auf die Partikelorientierung zu untersuchen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Jakobinski eine Masterarbeit mit Fokus auf die prozessinduzierten Füllstofforientierungen in gefüllten Epoxidharzsystemen durchgeführt [70].

2.3 Kunststoffgebundene Dauermagnete

Die Erfindung des kunststoffgebundenen Dauermagneten geht auf Max Baermann im Jahr 1934 zurück. Das Patent beschreibt die Herstellung eines Dauermagneten, der durch Mischung eines ferromagnetischen Pulvers mit einem Kunststoff-Pulver und anschließendem Verpressen unter Druck und Temperatur hergestellt wird [71]. Heutzutage stellen die kunststoffgebundenen Dauermagnete einen großen Teil des Marktvolumens der Permanentmagnete: Die gebundenen NdFeB-Magnete nehmen dabei einen Marktanteil von ca. 1,4% ein, was einem Wertanteil am gesamten Dauermagnet-Markt von ca. 3,9% (= 750 Mio. US-\$) entspricht [72]. Seit Mitte der 1990er Jahre ist der Markt für kunststoffgebundene Seltenerd-magnete um ca. 20 - 25% p.a. gewachsen [15, 73]. Nach den gebundenen Ferriten (22% Marktanteil [15, 72]) sind die gebundenen NdFeB-Magnete damit die zweithäufigsten kunststoffgebundenen Dauermagnete. Weitere eingesetzte Materialien sind SmCo, AlNiCo und SmFeN, die bis jetzt allerdings nur in Nischenanwendungen zum Einsatz kommen.

Die Hauptanwendungen kunststoffgebundener Dauermagnete liegen dabei im Bereich der Computer- und Kommunikationstechnik, der Automobiltechnik sowie der Elektronikindustrie und im Bürobedarf. Abbildung 2.12 zeigt

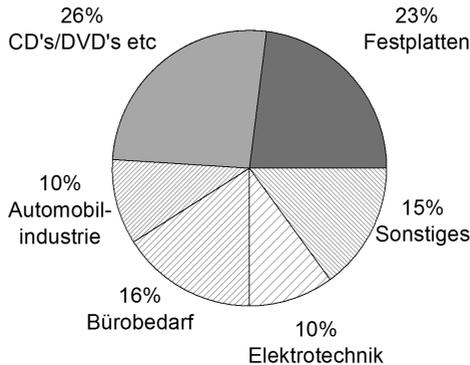


Abbildung 2.12: Weltweiter Einsatz kunststoffgebundener Dauermagnete im Jahr 2005; nach [74]

die prozentualen Anteile dieser Branchen am Einsatz kunststoffgebundener Dauermagnete nach [74]. Ein wesentlicher Schwerpunkt für anisotrope, kunststoffgebundene Seltenerd-magnete liegt in der Automobiltechnik. Nach [15] bietet dieser Markt das größte Entwicklungspotenzial für Seltenerd-magnete. Bereits heute werden pro Automobil ca. 70-150 Magnete verbaut. Dabei werden auch in Kraftstoffpumpen und in allen Stellmotoren Dauermagnete eingesetzt. Durch steigende Anforderungen bezüglich Effizienz und Temperaturbeständigkeit infolge aktueller gesetzlicher Regelungen besteht hier ein großes Potenzial für den Einsatz kunststoffgebundener Dauermagnete. Dieses Potenzial begründet sich auf die großserientauglichen Fertigungsverfahren, wie bspw. das Spritzgießen und Pressen, die sich gleichzeitig durch eine hohe Formvielfalt und einen geringen Nacharbeitungsaufwand auszeichnen. Zusammen mit den Vorteilen der duroplastischen Matrixmaterialien soll dieses Potenzial in der vorliegenden Arbeit deutlich gemacht werden. Kunststoffgebundene Seltenerd-magnete werden hauptsächlich in Kraftstoffpumpen und ähnlichen Aktuatoren eingesetzt, wobei anisotrope Werkstoffe nur bei Bedarf nach sehr hohen Flussdichten angewendet werden [75].

2.3.1 Stand der Technik

Wie bereits erwähnt, bilden die Magnetmaterialien Ferrit, AlNiCo, SmCo, NdFeB und SmFeN den größten Anteil an Füllstoffen zur Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete. Abbildung 2.13 zeigt eine Übersicht bezüglich der magnetischen Eigenschaften dieser Materialien.

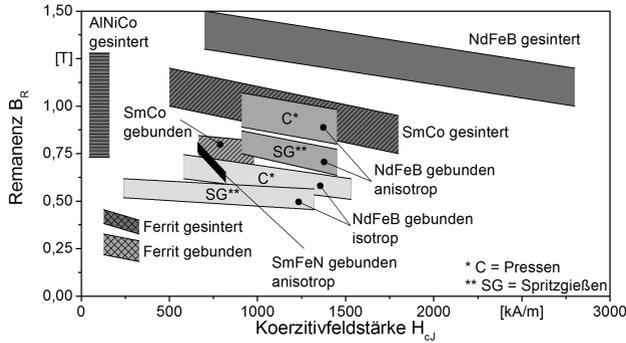


Abbildung 2.13: Einteilung gebräuchlicher Hartmagnetwerkstoffe und ihrer gebundenen Pendants im Hinblick auf Remanenz und Koerzitivfeldstärke; nach [24, 76, 77]

Die magnetischen Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete werden gegenüber ihren gesinterten Pendants immer schlechter ausfallen. Der Grund hierfür liegt in den begrenzten Füllstoffgehalten in der Kunststoffverarbeitung. Der maximale Füllstoffgehalt für spritzgießbare Magnete liegt etwa bei 70 Vol.-%, während bei gepressten Magneten bis zu 80 Vol.-% Füllstoffgehalt möglich sind [1]. Die maximal erreichbare Remanenz ergibt sich nach [4] folgendermaßen:

$$B_R = \delta * \varphi_F * B_{R(\text{Pulver})} \quad (2.11)$$

Die erreichbare Remanenz B_R des gebundenen Dauermagneten ist somit nur von der Remanenz des eingesetzten Pulvers $B_{R(\text{Pulver})}$, dem Füllstoffgehalt φ_F und dem Orientierungsgrad δ im Falle anisotroper Füllstoffpartikel abhängig.

Bei Füllstoffgehalten von 65 Vol.-% und mehr ist in der gängigen Literatur oftmals nur noch von einem Binder anstatt einer Matrix die Rede. Aus diesem Grund werden die Einflüsse der Kunststoffverarbeitung auf die finalen ma-

netischen Eigenschaften oft vernachlässigt. Das hat zur Folge, dass sich eine hohe Zahl an Forschungsarbeiten lediglich mit der Verbesserung der Füllstoffe auseinandersetzt, die Prozesskette der Kunststoffverarbeitung dabei jedoch außer Acht lässt. Für isotrope Füllstoffe hat diese Annahme durchaus ihre Berechtigung, wobei auch hier der Füllstoffgehalt durch die Wahl des richtigen Matrixmaterials beeinflusst werden kann. Für anisotrope Füllstoffe spielt jedoch die Verarbeitung des Materials und die resultierende Orientierung der Partikel eine entscheidende Rolle für die Bauteileigenschaften. Da sich die vorliegende Arbeit sowohl mit dem Einfluss des Matrixmaterials, als auch mit dem Einfluss des Füllstoffes auseinandersetzt, soll im Folgenden auf die Gesamtheit der Einflussfaktoren Bezug genommen werden.

Einfluss der Spritzgießverarbeitung

Wie bereits erwähnt, existieren nur wenige Arbeiten zum Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf die magnetischen Eigenschaften gebundener Dauermagnete. Hier sind vor allem die Dissertationen von Drummer [4] und Eimeke [78] zu nennen. In beiden Arbeiten werden anisotrope Strontiumferri- (SrFe) als Füllstoffe und ein Polyamid (PA) als Matrixwerkstoff verwendet. Drummer konnte dabei zeigen, dass das Matrixmaterial und damit die Matrixviskosität einen großen Einfluss auf das Orientierungsverhalten der Füllstoffpartikel besitzt und hier ein linearer Zusammenhang zwischen komplexer Viskosität und Orientierungsgrad besteht. Von Seiten des Prozesses beschränkt sich der Einfluss im Wesentlichen auf die Massetemperatur und den Nachdruck bei der Spritzgießverarbeitung. Eine gute Übersicht der Einflussfaktoren zeigt [79]. Die untersuchten Verarbeitungsparameter, sowie deren Wirkung auf die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3: Einfluss der Verarbeitungsparameter auf die Flussdichte kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [79]

Prozessparameter	Wirkung auf Flussdichte	
	Bauteildicke = 1 mm	Bauteildicke = 4 mm
Massetemperatur	+	++
Werkzeugtemperatur	0	0
Einspritzgeschwindigkeit	0	0
Nachdruck	-	0

2. Grundlagen

Die Verarbeitungseinflüsse gebundener Seltenerd-magnete mit anisotropen Füllstoffen sind in einem noch geringeren Maße untersucht worden. Allein die Größenunterschiede der Füllstoffpartikel im Vergleich mit SrFe-Pulvern unterscheiden sich so stark voneinander, dass eine mögliche Übertragung der Ergebnisse von SrFe auf Seltenerd-Füllstoffe unwahrscheinlich erscheint. Bereits die Arbeiten von Duan et. al. zeigen, dass eine verarbeitungsinduzierte Orientierung der NdFeB-Pulver die Ausgangseigenschaften beeinflusst [80], was wiederum im Fall der SrFe-Pulver nicht nachgewiesen werden konnte [4]. Auch die Ausrichtzeit während der Verarbeitung, d.h. die Zeit in der ein magnetisches Feld im Werkzeug anliegt, spielt eine Rolle für die magnetischen Eigenschaften der Bauteile [81]. Der Zusammenhang dieser Größen ist in Abb. 2.14 dargestellt.

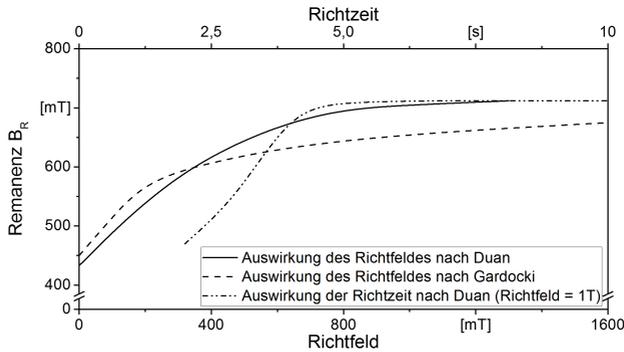


Abbildung 2.14: Einfluss von Richtfeld und Richtzeit auf die magnetischen Eigenschaften anisotroper NdFeB-Magnete; nach [81, 82]

Es zeigt sich, dass die Remanenz ohne Richtfeld ca. 60% des maximal erreichbaren Wertes bei höchstem Richtfeld einnimmt. Unter der Annahme, dass bei höchstem Richtfeld eine optimale Orientierung der Partikel vorliegt, ist bereits bei der herkömmlichen Spritzgießverarbeitung eine Vororientierung zu erkennen. Anzumerken ist hierbei, dass Duan et. al. mit einem vergleichsweise großen Probekörper mit den Maßen $\varnothing = 20\text{mm}$ und $h = 9\text{mm}$ gearbeitet haben. Die Arbeit von Gardocki und Drummer zeigt ebenfalls eine Vororientierung von NdFeB-Partikeln im Spritzgießverfahren [82]. Nach (2.11) lässt sich hier der Orientierungsgrad ohne Richtfeld zu ca. 61% bestimmen, bei maximalem Richtfeld liegt der Orientierungsgrad zwischen 90 und 95%. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 2.14 eingearbeitet.

Für isotrope Werkstoffe können die magnetischen Eigenschaften sehr gut mit der erreichten Dichte im Spritzgießverfahren gleichgestellt werden. Die Arbeit von Qin et. al. zeigt den Einfluss verschiedener Verarbeitungsparmeter auf Compounds mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten [83]. Die Haupteinflussfaktoren sind demnach die Masstemperatur sowie der gewählte Einspritzdruck. Die Masstemperatur kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, da die Viskosität durch Erhöhung der Masstemperatur nur langsam abnimmt, gleichzeitig die Degradation des Füllstoffes mit steigender Temperatur zunimmt.

Füllstoffeinfluss

Die magnetischen Eigenschaften gebundener Dauermagnete sind wesentlich von den eingesetzten Füllstoffen abhängig. Neben dem direkten Zusammenhang zwischen der Remanenz des Pulvers und der Bauteilremanenz (vgl. (2.11)) wird auch die Koerzitivfeldstärke und das maximale Energieprodukt von den Füllstoffen beeinflusst. Darüber hinaus beeinflussen die Füllstoffe auch das Fließverhalten der Kunststoffe und damit die Verarbeitung im Spritzgießverfahren. Der Füllstoffeinfluss auf die rheologischen Eigenschaften, insbesondere für Thermoplaste, wurde bereits in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht. Diese Thematik wird in 2.4.1 nochmals aufgenommen.

Die Arbeiten von Duan et al. [80, 81, 84] beschäftigen sich intensiv mit den Einflüssen der Füllstoffe auf die magnetischen Eigenschaften. Im Fokus stehen dabei der Einfluss von Füllstoffgrößenverteilung und Füllstoffvolumengehalt eines NdFeB-Pulvers, das im HDDR-Verfahren hergestellt wurde, auf die magnetischen Bauteileigenschaften. Diese sind in Abb. 2.15(a) und 2.15(b) dargestellt.

Abbildung 2.15(a) zeigt den Zusammenhang zwischen Füllstoffgrößenverteilung und dem maximalen Energieprodukt. Dieser Zusammenhang lässt sich nach Duan et al. [84] mathematisch wie folgt beschreiben:

$$(BH)_{\max} = 35 + 0,96 * d_{50} - 0,0054 * d_{50}^2 \quad (2.12)$$

Dabei steht d_{50} für den mittleren Partikeldurchmesser. Somit stellt sich nach (2.12) ein maximales Energieprodukt bei einer mittleren Partikelgröße von ca. 89 μm ein. Neben der Arbeit von Duan et al. [84] zeigt auch die Arbeit von Cheng et al. [85], dass optimale magnetische Eigenschaften und

2. Grundlagen

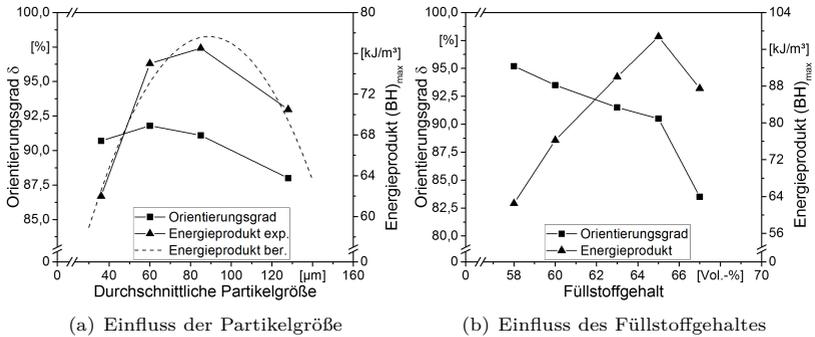


Abbildung 2.15: Einfluss von Partikelgröße und Füllstoffgehalt auf die magnetischen Eigenschaften anisotroper, kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [80, 81, 84]

die maximale Packungsdichte nur mit einer breiten Füllstoffgrößenverteilung erreicht werden können. Tatsächlich weisen kommerzielle, anisotrope NdFeB-Pulver eine mittlere Partikelgröße von ca. 100 μm bei einer breiten Größenverteilung auf [36, 86]. Abbildung 2.15(a) zeigt, dass bei einem Füllstoffgehalt von ca. 65 Vol.-% ein Maximalwert des Energieproduktes erreicht wird. Diese Zusammenhänge gelten jedoch nur für ein PA12 als Matrixwerkstoff. Der Orientierungsgrad und damit die Remanenz wird mit steigendem Füllstoffgehalt deutlich geringer und fällt ab einem Füllstoffgehalt von >65 Vol.-% drastisch ab.

Duroplastgebundene Dauermagnete

Der Einsatz duroplastischer Matrixwerkstoffe zur Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete ist in den meisten Fällen auf das Pressverfahren beschränkt. Besonders geeignet sind Epoxid-Materialien, da aufgrund ihrer geringen Viskosität Füllgrade bis zu 98,5 Gew.-% möglich sind [31]. Der Einsatz von duroplastischen Matrixmaterialien im Spritzgießen ist nur in wenigen Fällen dokumentiert. Ishikawa und Ohmori nutzen beispielsweise ein ungesättigtes Polyesterharz (UP-Harz) als Matrixwerkstoff für anisotrope SmFeN-Pulver [24]. Motivation hierfür ist die bessere Temperaturbeständigkeit und eine damit verbundene höhere heat distortion temperature (HDT) des fertigen Magneten. Außerdem zeigen die Untersuchungen, dass der Ein-

2. Grundlagen

satz von UP-Harzen zu guten Partikelorientierungen, auch für dünne Geometrien bis zu einer Dicke von 0,2 mm, führt. Die Arbeiten wurden von Ohmori et. al. [3, 87] fortgeführt. In erstgenannter Arbeit wurde gezeigt, dass auch bei einer Plattendicke von 0,36 mm und einer Fließweglänge von 50 mm keine signifikante Abnahme der magnetischen Eigenschaften, im Vergleich zu wesentlich dickeren Probekörpergeometrien, zu beobachten ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.16 dargestellt.

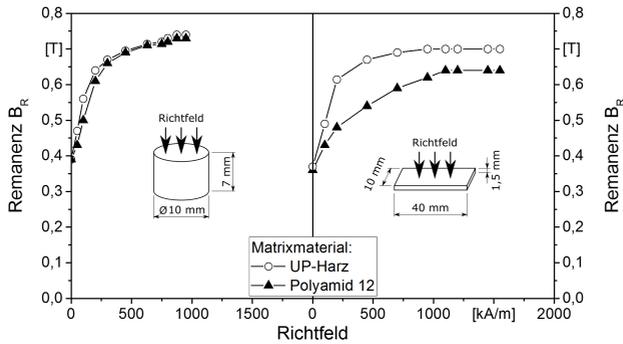


Abbildung 2.16: Einfluss des Matrixmaterials auf die magnetischen Eigenschaften in unterschiedlichen Probekörpern; nach [3, 87]

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass sich für große Probekörpergeometrien (insbesondere große Kavitätsticken) die magnetischen Eigenschaften zwischen PA12- und UP-gebundenen Magneten nicht unterscheiden. Für dünne Plattengeometrien zeigt das UP-Harz jedoch deutliche Vorteile. Unter der Annahme, dass das verwendete SmFeN-Pulver eine Remanenz von 1,4 T besitzt [88], verdeutlicht die Berechnung des Orientierungsgrades nach (2.11), dass weder für die dicke noch für die dünne Probengeometrie eine fließinduzierte Füllstofforientierung auftritt. Die erreichte Orientierung in einer dünnen Platte bei maximalem Richtfeld (ca. 1500 kA/m) liegt für das UP-Harz bei ca. 86%, für das PA12 lediglich bei knapp 79%.

Es zeigt sich, dass der Einsatz von duroplastischen Matrixmaterialien, insbesondere bei kleinen Plattendicken, Vorteile in der Orientierung magnetischer Partikel aufweist und gleichzeitig Vorteile in der Temperaturbeständigkeit mit sich bringt. Es lassen sich zudem sehr dünne Strukturen herstellen, die

mit einem Thermoplast als Matrixwerkstoff undenkbar sind [3]. Dennoch hat sich der Duroplast bis heute nicht als Matrixwerkstoff für spritzgegossene, gebundene Dauermagnete durchsetzen können.

Der Einsatz duroplastischer Matrixmaterialien zur Herstellung gepresster Dauermagnete hingegen ist seit dem Anfang der kunststoffgebundenen Dauermagnete Stand der Technik. Bereits bei den ersten kunststoffgebundenen Dauermagneten kamen duroplastische Matrixmaterialien zum Einsatz. Genauer wurden hier Phenolharze als Matrixwerkstoffe eingesetzt, die auch noch bis zum Ende des 20. Jahrhunderts als Matrixmaterial verwendet wurden [71, 89]. Epoxidharze hingegen wurden erst deutlich später als Matrixmaterial für gebundene Magnete verwendet, haben sich aber mittlerweile als wichtigster Werkstoff für gebundene Pressmagnete durchgesetzt [22]. Im Vergleich mit spritzgegossenen Dauermagneten weisen die gepressten Magnete bessere magnetische Eigenschaften auf. Dieser Effekt ist in erster Linie auf die höheren Füllgrade zurückzuführen, die bei dem Pressverfahren erreicht werden. Typischerweise wird hier mit einem Füllstoffgehalt von bis zu 80 Vol.-% gearbeitet. Auf Basis anisotroper NdFeB-Pulver werden für kommerziell erhältliche Magnete Remanenzen von bis zu 1,07 T erreicht, bei maximalen Energieprodukten von bis zu 180 kJ/m³ [36].

Generell lässt sich sagen, dass gebundene Seltenerd-magnete wesentlich häufiger im Press- als im Spritzgießverfahren hergestellt werden. Der Grund hierfür liegt im hohen Werkstoffpreis für die Seltenerd-Pulver. Somit wäre das Einbringen nicht-magnetischer Funktionen wirtschaftlich nicht möglich [22]. Ein wesentlicher Vorteil des Spritzgießverfahrens geht somit verloren. Darüber hinaus haben sich einfache Ringmagnete für den Einsatz in Kleinmotoren (z.B. in Sitzverstellmotoren und Fensterhebermotoren) bewährt [90].

2.3.2 Werkstoffe

Die verwendeten Werkstoffe für kunststoffgebundene Dauermagnete lassen sich im Wesentlichen in die drei Kategorien Matrixmaterialien, Füllstoffe und Additive einteilen. Im Folgenden sollen die Eigenschaften der wichtigsten Vertreter der jeweiligen Gruppen gegenübergestellt werden.

Matrixmaterialien

Die Matrixwerkstoffe für kunststoffgebundene Dauermagnete stammen aus verschiedenen Kunststoffgruppen: Den Thermoplasten, den Elastomeren und

den Duromeren. Die elastomergebundenen Magnete stellen dabei eine sehr kleine Minderheit dar. Zum Einsatz kommen neben Nitril-Butadien-Kautschuken (NBR), Acrylatkautschuken (ACM) und Fluorkautschuken (FPM) auch Silikone [2, 91]. Anwendungsbereiche finden sich in der Haushalts- und Medizintechnik [2] und in Bauteilen mit starker Medien- und Temperaturbelastung im Automobil [91]. Thermoplastische Matrixmaterialien werden im Wesentlichen im Spritzgießverfahren verarbeitet, es existieren aber auch Anwendungen in der Press- oder Extrusionstechnik. Hauptsächlich kommen dabei Polyamide, vornehmlich PA12 und PA6, zum Einsatz. Diese Werkstoffe weisen eine niedrige Viskosität und damit einhergehend eine gute Verarbeitbarkeit, auch bei sehr hohen Füllstoffgehalten, auf [92]. Bei erhöhten Temperaturanforderungen bis 200°C kommt darüber hinaus auch Polyphenylensulfid (PPS) als Matrixwerkstoff zum Einsatz [93]. Der wichtigste Vertreter der duroplastischen Matrixmaterialien ist das Epoxidharz (EP). Daneben kommen aber auch Phenol- (PF) und Polyimidharze (PI) zum Einsatz [22]. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 ausgeführt, werden kommerzielle, duroplastisch gebundene Magnete ausschließlich im Pressverfahren hergestellt.

Füllstoffe

Für den Einsatz in kunststoffgebundenen Dauermagneten können, je nach Anforderung an die magnetischen Eigenschaften sowie an die Temperaturbeständigkeit, verschiedene magnetische Füllstoffe zum Einsatz kommen. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, werden für gebundene Dauermagnete hauptsächlich Ferrite, AlNiCo, SmCo, SmFeN und NdFeB eingesetzt.

Die verschiedenen Füllstoffe können grob in ihre Einsatzgebiete eingeordnet werden. Während die vergleichsweise schwachen Magnetwerkstoffe wie Ferrit und AlNiCo hauptsächlich in Sensoranwendungen eingesetzt werden, kommen die Seltenerd-Werkstoffe insbesondere in Motoranwendungen zum Einsatz. Dabei zeigen SmCo und SmFeN sehr gute Temperaturbeständigkeiten, während NdFeB bis dato die höchste Remanenz aufweist. Die wichtigsten Eigenschaften der genannten Füllstoffe sind in Tabelle 2.4 gegenübergestellt.

Bei Betrachtung der maximalen Einsatztemperaturen der unterschiedlichen Werkstoffe fällt auf, dass insbesondere der Einsatz von NdFeB bei den steigenden Anforderungen im Automobilbereich problematisch werden kann. Für hohe Anforderungen an Temperatur und Magnetkreis zeigen insbesondere die SmCo-Materialien gute bis sehr gute Eigenschaften. Die hohe Curie-Temperatur führt zu geringen Temperaturkoeffizienten (siehe Tab. 2.1), wo-

2. Grundlagen

Tabelle 2.4: Eigenschaften verschiedener hart-magnetischer Pulver für die Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [23, 24, 76, 88, 94]

Material	Remanenz [mT]	Koerzitiv- feldstärke [kA/m]	Max. Ener- gieprodukt [kJ/m ³]	Max. Ein- satztemp. [°C]
SrFe	350 - 550	250 - 400	20 - 35	250
SmCo ₅	880 - 1130	715 - 1670	140 - 255	250
Sm ₂ Co ₁₇				350
NdFeB	1070 - 1400	950 - 2400	215 - 415	200
SmFeN	1400	900	320	>170

durch die magnetischen Eigenschaften auch bei hohen Temperaturen nur geringfügig abnehmen. Zusammen mit temperaturbeständigen Matrixwerkstoffen wie Epoxid- oder Phenolharzen können somit auch hohen Temperaturanforderungen Rechnung getragen werden.

Auch die Mischungen verschiedener Pulver können die magnetischen Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete weiter verbessern. Laut der Aichi Steel Corporation können durch die Mischung von NdFeB und SmFeN Remanenzen von bis zu 940 mT für spritzgegossene, kunststoffgebundene Dauermagnete erzielt werden [36]. Aktuelle Forschungsarbeiten (siehe auch Kapitel 2.3.3) beschäftigen sich zudem mit Mischungen von verschiedenen Magnetpulvern um die Temperaturbeständigkeit kunststoffgebundener Dauermagnete weiter zu verbessern [95].

Additive

Als Additive kommen die in der Kunststoffverarbeitung gängigen Hilfsmittel zum Einsatz. Eine große Rolle spielen dabei vor allem Haftvermittler und Fließhilfen, aber auch spezielle Entformungshilfsmittel und Flammschutzmittel kommen zum Tragen. Diese Zusatzstoffe sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden, daher werden sie im Weiteren nicht näher diskutiert. Informationen hierzu finden sich in allen gängigen Unterlagen zu den verschiedenen Werkstoffsystemen.

2.3.3 Aktuelle Forschungsarbeiten

Die aktuellen Forschungsarbeiten im Bereich der kunststoffgebundenen Dauermagnete sind sehr vielfältig. Die Themen reichen dabei von neuen Konzepten zur Motorauslegung über die Berechnung bzw. Simulation von magnetischen Bauteileigenschaften bis hin zu neuen Materialien und Verarbeitungsverfahren.

Insbesondere am Lehrstuhl für Kunststofftechnik in Erlangen, kurz LKT, werden darüber hinaus auch Grundlagenuntersuchungen im Bereich der Verarbeitungstechnik durchgeführt. Ein Schwerpunkt liegt hierbei aktuell auf multipolaren Ringen, die später beispielsweise in Sensoranwendungen (z.B. Drehzahl- oder Stellsensoren) eingesetzt werden können. Kurth untersucht die Einflüsse der Anschnittgestaltung [96] sowie der Prozessführung [97] auf die magnetischen Eigenschaften der multipolaren Ringe. Darüber hinaus werden aber auch die geometrischen Eigenschaften dieser Ringe untersucht. Ein wichtiges Merkmal hierbei ist die Poltrennung, bzw. der Polübergang, da die erreichbare Genauigkeit eines Sensorsystems stark von diesen Größen abhängig ist.

Nlebedim et. al. untersuchen in [98] die Einflüsse auf die In-situ Orientierung von magnetischen Partikeln im Herstellprozess. Dabei werden die Einflüsse der Temperatur, des Richtfeldes und der Binder-Eigenschaften, in diesem Fall ein EVA co-polymer, bewertet.

Neue Konzepte zur Motorauslegung kommen vor allem durch die Freiheiten bei der Kunststoffformgebung zur Geltung. Bell diskutiert beispielsweise den Einsatz von kunststoffgebundenen Magneten in Motoren von 1 bis 100 kW durch direktes Einspritzen des Kunststoffes in einen Metallrotor [99].

Die Berechnung der magnetischen Eigenschaften von kunststoffgebundenen Dauermagneten bzw. die Auslegung von Spritzgießwerkzeug und Bauteil wird bspw. von Nguyen [100,101] und Kurth [102] näher beleuchtet. Auch Schliesch hat sich bereits mit dieser Thematik auseinandergesetzt [103]. Der Fokus dieser Arbeiten liegt jedoch auf ferrit-gefüllten Materialien, da diese auf Grund ihrer Partikelform- und -größe sowie der niedrigen Magnetisierungsfeldstärken weniger Randbedingungen unterliegen als Seltenerd-Werkstoffe. So können zum Beispiels Fließorientierungseffekte, wie von [4] gezeigt, vernachlässigt werden und eine nachträgliche Magnetisierung ist in den meisten Fällen überflüssig.

Gerade im Bereich neuer magnetischer Materialien gibt es eine Vielzahl an Arbeiten, die in den letzten Jahren durchgeführt wurden. Ein wesentliches Ziel vieler Arbeiten in diesem Bereich liegt darin Elemente wie Neodym und Dysprosium durch andere, günstigere, Elemente zu ersetzen. Morimoto et. al. beschreiben bspw. die Verwendung von Didymium, einer Mischung aus Nd und Pr, zur Herstellung anisotroper NdFeB-Pulver [104]. Die Kosten für die aufwendige Trennung dieser Elemente können somit gespart werden. In eine ganz andere Richtung geht die Arbeit der Firma Wacker, die auch Silikone mit magnetischen Füllstoffen anbietet [2]. Eine mögliche Anwendung läge hier bspw. im Bereich der Haushaltstechnik, z.B. in abdichtenden Schließmechanismen an Türen (siehe Kühlschrank). Laut [2] können damit die heutzutage sehr aufwendigen Montageschritte verkürzt werden.

Aber auch im Bereich der Verfahrenstechnik gibt es neue Ansätze um kunststoffgebundene Dauermagnete zu produzieren. Compton et. al. berichten von der Herstellung von kunststoffgebundenen Dauermagneten im 3D-Druck-Verfahren [105]. Wesentlicher Vorteil ist hier natürlich die große Designfreiheit, die Prozesse der additiven Fertigung mit sich bringen. In eine ähnliche Richtung geht auch das von Paranthanam et. al. vorgestellte Binder Jetting Verfahren [106]. In diesem Verfahren wird ein polymerer Binder auf ein Bett mit magnetischen Füllstoffen entsprechend der gewünschten Form aufgetragen. Ein wesentliches Problem beider Techniken besteht aber im geringen Füllstoffgehalt, der bei ca. 40 Vol.-% liegt. Entsprechend gering fallen die magnetischen Eigenschaften der Bauteile aus.

2.4 Füllstofforientierung beim Spritzgießen

Es ist bekannt, dass sich die Füllstoffe beim Spritzgießen entsprechend den Strömungsverhältnissen orientieren. In Bezug auf die verwendeten anisotropen Füllstoffen kann dieser Effekt durchaus einen Einfluss auf die finalen Bauteileigenschaften haben. Im Folgenden soll daher auf die bereits in der Literatur beschriebenen Phänomene eingegangen und die Unterschiede zwischen Thermo- und Duroplast verdeutlicht werden.

2.4.1 Fließverhalten unterschiedlicher Matrixmaterialien

Das Fließverhalten verschiedener Kunststoffe unterscheidet sich zum Teil sehr stark voneinander. Während thermoplastische Compounds meist mittels ei-

ner Quellströmung die Kavität füllen, tritt bei Duroplastcompounds oft eine sogenannte Block-Scher-Strömung auf. Auslöser für diese unterschiedlichen Formen des Füllverhaltens ist der Temperaturhaushalt beim Spritzgießen der genannten Werkstoffe [107, 108]. Während die Masstemperatur bei Thermoplasten deutlich höher ist als die Werkzeugtemperatur, wird bei Duroplasten mit niedriger Masse- und hoher Werkzeugtemperatur gearbeitet. Der Thermoplast erstarrt unmittelbar beim Kontakt mit der kalten Werkzeugwand, wodurch das Material an der Werkzeugwand haftet. Auf Grund dieser sogenannten Wandhaftung entsteht das typische Geschwindigkeitsprofil bei der Formfüllung von Thermoplasten. Aus diesem Geschwindigkeitsprofil in der Kunststoffschmelze ergeben sich zwischen Werkzeugwand und Kavitätsmitte ausgeprägte Scherbereiche, also Bereichen in denen der Gradient der Geschwindigkeit besonders hoch ist. Diese Schergeschwindigkeiten führen zu einer Orientierung der Partikel in Fließrichtung. Mit steigendem Abstand zur Kavitätswand wird der Geschwindigkeitsgradient zunehmend geringer bzw. verschwindet vollkommen. Dieser Bereich wird als Dehnzone bezeichnet, hier orientieren sich die Partikel senkrecht zur Fließrichtung. Es entsteht der für Thermoplasten typische Schichtaufbau der Füllstoffe, wie in Abbildung 2.17 dargestellt.

Der Duroplast wird mit Kontakt zur heißen Werkzeugwand, gemäß seines Viskositätsverlaufes (siehe Abschnitt 2.2.3), zunächst lokal sehr niedrigviskos. Die übrige Schmelze gleitet nun als hochviskoser Masseblock auf dieser niedrigviskosen Schicht in die Kavität. Entsprechend entsteht eine dünne Scherzone, in der die Füllstoffe in Fließrichtung orientiert sind. Im Bereich des hochviskosen Masseblockes spielt nur der Dehnanteil eine Rolle für die Füllstofforientierung. Aktuelle Untersuchungen zur Füllstofforientierung bei glasfasergefüllten, duroplastischen Formmassen zeigen, dass die Glasfasern in der Mitte des Bauteiles senkrecht zur Fließrichtung orientiert sind [69]. Die Geschwindigkeitsprofile und die postulierte Füllstofforientierung der duroplastischen Formmassen sind ebenfalls in Abbildung 2.17 gezeigt.

Die resultierenden Füllstofforientierungen führen zu unterschiedlichen Bauteileigenschaften. Auf der einen Seite beeinflusst die Füllstofforientierung die mechanischen Eigenschaften spritzgegossener Bauteile, auf der anderen Seite werden aber auch die funktionellen Eigenschaften der Bauteile beeinflusst. Neben den magnetischen Eigenschaften kann damit beispielsweise auch die Wärmeleitfähigkeit oder die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst werden [109]. Hierbei existiert logischerweise eine starke Abhängigkeit von der Geometrie

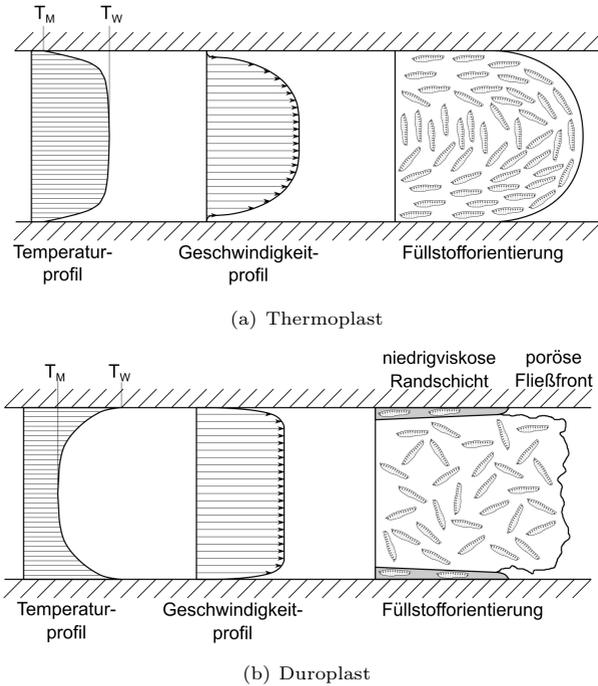


Abbildung 2.17: Geschwindigkeitsprofil und Füllstofforientierung beim Spritzgießen von Thermo- und Duroplast im Fließkanal; nach [69, 107, 108]

der Füllstoffe. Während die Orientierungseffekte bei faser- und plättchenförmigen Füllstoffen stark ausgeprägt sind, werden kubische oder sphärische Füllstoffe von den strömungsinduzierten Orientierungen weniger beeinflusst. Ein typisches Beispiel für dieses Orientierungsverhalten ist das Drei-Schicht-Modell nach Amesöder [110]. Dieses Modell, siehe Abbildung 2.18, zeigt die Orientierung von plättchenförmigen Füllstoffen in einer Thermoplastmatrix. Es zeigt sich, dass zwei Randschichten (Zone 1 und 3) und eine Mittelschicht (Zone 2) ausgebildet werden. In der Randschicht sind die Füllstoffe in Fließrichtung orientiert, in der Mittelschicht senkrecht zur Fließrichtung. Nach [111] nimmt die Scherzone beim Thermoplasten gar 80% des Plattenquerschnittes ein ($1,5 < h < 4$ mm).

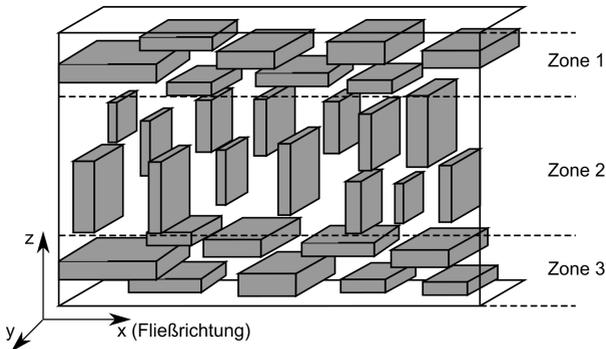


Abbildung 2.18: Drei-Schicht-Modell zur Ausbildung der Füllstofforientierung in thermoplastischen Werkstoffen; nach [110]

Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Magnetpulver, siehe hierzu auch 3.2.2, sollte sich zumindest für das plättchenförmigen MQA-Pulver ein deutlicher Unterschied zwischen Thermo- und Duroplast in der Fließorientierung (Abmusterung ohne Richtfeld) einstellen. Für die eher kubisch-geformten HDDR-Pulver hingegen sollte dieser Unterschied weniger stark ausfallen. Yamashita et al. haben zudem gezeigt, dass durch die Zumischung sphärischer Partikel eine Art „Gleitströmung“ verursacht wird, wodurch der Geschwindigkeitsgradient über den Probekörperquerschnitt gleichmäßiger wird [112]. Hierdurch wird die Scherung und somit die Fließorientierung der Partikel reduziert.

Je nach Anwendungsfall kann sich die strömungsinduzierte Orientierung positiv oder negativ auf die Bauteileigenschaften auswirken. Für den Fall einer ebenen Platte und unter der Voraussetzung, dass die optimale Orientierung der Magnetpartikel in Fließrichtung vorliegt (abhängig von der Anisotropierichtung der Füllstoffe), wäre die Verwendung von plättchenförmigen Partikeln in einer Thermoplastmatrix von Vorteil. Durch diese Materialkombination wäre eine hohe Vororientierung der Partikel zu erwarten, wodurch während der Verarbeitung nur ein geringer Anteil der Füllstoffe umorientiert werden müsste. Wie allerdings bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, haben kunststoffgebundene Dauermagnete ihre größten Vorteile in der erreichbaren Formvielfalt und im Design des magnetischen Kreises. Der Fall einer ebenen Platte für einen realen Anwendungsfall ist folglich eher auszuschließen.

Vielmehr ist die Anwendung komplexer Geometrien mit verschiedenen Polzahlen und entsprechend komplexen Feldlinienverläufen wahrscheinlich. Hierfür müssen die Partikel bei der Verarbeitung allerdings umorientiert werden und die Fließorientierung wird nur in den seltensten Fällen mit der optimalen Füllstofforientierung zusammenfallen. Die Verwendung thermoplastischer Matrices und plättchenförmiger Partikel kann sich hier durchaus nachteilig auf die finalen Eigenschaften des Bauteiles auswirken. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit wird sich daher mit der scherinduzierten Orientierung in den verschiedenen Compounds und deren Auswirkungen auf die finalen magnetischen Eigenschaften befassen.

2.4.2 Bewertung des Wissensstandes

Während das Fließ- und Orientierungsverhalten von diversen Thermoplasten bereits Gegenstand unzähliger Untersuchungen war, existieren für duroplastische Compounds nur wenige Untersuchungen bezüglich des Füllverhaltens und der Füllstofforientierung beim Spritzgießen. Zudem sind viele dieser Arbeiten bereits einige Jahrzehnte alt und wurden oft an Werkstoffen durchgeführt, die heute nicht mehr eingesetzt werden oder deren Bedeutung für technische Anwendung stark zurückgegangen ist. Durch diverse wissenschaftliche Arbeiten an der TU Chemnitz, beispielsweise durch Höer [52] und English [69], sowie im BMBF-Projekt „FiberSet“ [53] und durch die daraus entstandenen weiterführenden Untersuchungen, wurden die genannten Themen für moderne duroplastische Werkstoffsysteme wieder aufgegriffen. Für die Orientierung von plättchenförmigen Füllstoffen existieren im Bereich der duroplastischen Werkstoffe bis dato keine Untersuchungen. Viele Füllstoffe zur Funktionalisierung wie zum Beispiel Bornitrid, Graphit, Ferrit, seltene Erden, etc. weisen jedoch eine derartige Form auf. Wie in [113] beschrieben, sind die magnetischen Füllstoffe ein sehr guter Modellwerkstoff, da die finalen magnetischen Bauteileigenschaften lediglich von der Füllstofforientierung abhängig sind und keine Perkolationsschwelle vorhanden ist [4]. Auch Kontakte zwischen den Füllstoffen beeinflussen die magnetischen Eigenschaften nicht, wie es beispielsweise durch Bildung von Wärmeleitpfaden bei wärmeleitfähigen Füllstoffen der Fall ist [110].

3 Werkzeuge und Materialien

Dieses Kapitel soll die verwendeten Werkzeuge und Materialien vorstellen, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind. Darüber hinaus wird die Compoundierung der Werkstoffe beleuchtet und eine Überblick zu den eingesetzten Compounds gegeben.

3.1 Werkzeugtechnik

Die Werkzeugtechnik spielt insbesondere bei der Verwendung von anisotropen Magnetwerkstoffen eine entscheidende Rolle für die späteren Bauteileigenschaften. Zur optimalen Orientierung der Magnetfüllstoffe sind Werkzeuge mit einem integrierten magnetischen Richtfeld notwendig. Da die meisten Spritzgießwerkzeuge heutzutage einen sehr komplexen Aufbau besitzen, stellt die magnetische Auslegung solcher Werkzeuge eine besondere Herausforderung dar. Insbesondere die eingesetzten Werkstoffe und deren Vorbehandlungszustand beeinflussen die Stärke und den Verlauf des magnetischen Richtfeldes in der Kavität [102]. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Werkzeuge verwendet, die im Folgenden näher vorgestellt werden sollen.

3.1.1 Permanenterregtes Plattenwerkzeug

Ein Großteil der notwendigen Vorversuche wurde mit einem einfachen Plattenwerkzeug durchgeführt. Die Abmessungen des Plattenprobekörpers betragen $35 \times 35 \times h \text{ mm}^3$. Die Dicke h des Plattenprobekörpers kann dabei frei über einen wechselbaren Anschlag von 1-4 mm variiert werden. Das Werkzeug ist permanenterregt, d.h. das Richtfeld in der Kavität wird durch einen Permanent-Magneten erzeugt. Der schematische Aufbau des Werkzeuges sowie der Verlauf des Richtfeldes im Bereich der Kavität ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Da sich die Arbeit mit herkömmlichen Auswerferkonzepten bei hochgefüllten Materialien und der damit verbundenen Sprödigkeit als schwierig erwiesen hat, wurde das Auswerferkonzept entsprechend angepasst. In dem neuen Konzept wird die komplette Kavität beim Auswerfen nach vorn gefahren und die Probekörperplatte wird anschließend händisch aus dem Werkzeug

entnommen. Das ermöglicht nicht nur das sichere Auswerfen der Platte, sondern auch die schon erwähnte stufenlose Verstellbarkeit der Plattendicke über entsprechende Anschläge am Auswerferpaket.

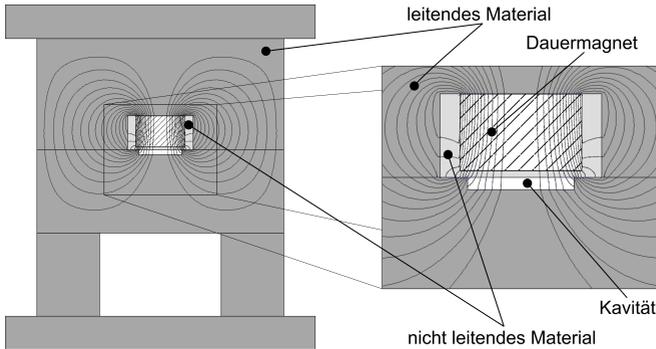


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des permanentenerregten Plattenwerkzeugs (links, senkrecht zur Trennebene) und Verlauf des magnetischen Richtungsfeldes (rechts) in Kavitätsnähe

Aus einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Magnetfeldsimulation geht hervor, dass das magnetische Richtungsfeld in der Kavität nicht optimal verläuft, d.h. das Magnetfeld ist über die Breite der Kavität nicht homogen verteilt. Ursächlich dafür ist, dass der auswerferseitige Werkzeugeinsatz komplett aus einem magnetisch leitfähigen Material (1.1730) besteht. In Folge dessen werden die Richtungsfeldlinien insbesondere im Randbereich abgelenkt. Abbildung 3.2 zeigt die Stärke und den Verlauf des magnetischen Richtungsfeldes in der Kavität, immer auf halber Kavitätshöhe von der Mitte zum Rand. Ein Winkel von 90° steht dabei für eine senkrechte und ein Winkel von 0° für eine waagerechte Orientierung der Feldlinien. Es zeigt sich, dass sich der Verlauf des Richtungswinkels mit steigender Plattendicke deutlich verändert. Somit ist bei einer Plattendicke von $h = 4 \text{ mm}$ bereits ab 10 mm Abstand zur Kavitätsmitte mit einer deutlichen Ablenkung des Magnetfeldes zu rechnen. Je geringer die Plattendicke gewählt wird, desto geringer fällt auch die Abweichung von der gewünschten, homogenen Feldverteilung aus. Die Werkzeugtemperatur hingegen zeigt keinen Einfluss auf den Winkel des Richtungsfeldes. Die drei Kurven bei Raumtemperatur, 100°C und 150°C liegen nahezu denkungsgleich übereinander. Die Verwendung eines Permanentmagneten zur Erzeugung des magnetischen Richtungsfeldes führt ferner dazu, dass bei unterschiedlichen Ka-

vitätsdicken (größerer Luftspalt) und unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen auch unterschiedliche Richtfeldstärken in der Kavität erzeugt werden. Dieser Zusammenhang ist der Magnetphysik geschuldet (siehe Kapitel 2.1.1) und ist ebenfalls in Abbildung 3.2 verdeutlicht. Sowohl mit steigender Werkzeugtemperatur, als auch mit steigender Plattendicke, ergibt sich somit eine Verringerung des magnetischen Richtfeldes. Die Werkzeugtemperaturen sind nach den tatsächlich verwendeten Temperaturen für die Verarbeitung der PA12-Compounds (100°C) und der EP-Compounds (150°C) gewählt. Daraus resultiert, dass die Ergebnisse der magnetischen Vermessung (siehe 5.3) im Falle des permanenterregten Plattenwerkzeugs untereinander nicht direkt vergleichbar sind und lediglich Anhaltspunkte für die weiteren Untersuchungen liefern.

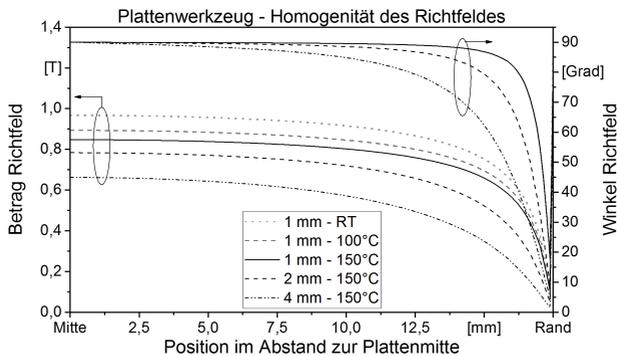


Abbildung 3.2: Winkel und Stärke des magnetischen Richtfeldes in der Kavität in Abhängigkeit von der Plattendicke und der Werkzeugtemperatur

Um den Einfluss des Füllverhaltens auf die magnetischen Bauteileigenschaften abschätzen zu können, ist es möglich den Permanentmagneten einfach durch einen unmagnetischen Dummy zu ersetzen. Dadurch wird das Magnetfeld in der Kavität sozusagen „ausgeschaltet“ und durch Messung der magnetischen Eigenschaften kann die fließinduzierte Orientierung bewertet werden.

3.1.2 Spulenwerkzeug

Um die bereits beschriebenen Nachteile des permanenterregten Werkzeuges zu umgehen, wurde, nach dem Vorbild eines elektromagnetischen Werkzeuges

für thermoplastisch gebundene Dauermagnete (siehe [4]), ein neues Spulenzwerkzeug entworfen. Mit Hilfe dieses Werkzeuges ist es möglich, insbesondere bei unterschiedlichen Temperaturen, gleichzeitig aber auch bei unterschiedlichen Plattendicken, mit einem vergleichbaren Richtfeld in der Kavität zu arbeiten. Dieses ist hauptsächlich von der eingesetzten Stromstärke, sowie der magnetischen Permeabilität und der Sättigungspolarisation des Werkzeugstahls abhängig. Von dem verwendeten Werkzeugstahl hängt im Wesentlichen auch die Temperaturempfindlichkeit des Magnetrichtfeldes ab, wie in [102] verdeutlicht. In diesem Fall kommt für die magnetisch leitenden Bereiche des Werkzeuges der Stahl 1.1730 zum Einsatz. Dieser weist eine hohe relative Permeabilität ($\mu_r \approx 700$), sprich eine gute magnetische Leitfähigkeit, auf. Außerdem besitzt er mit $J_S = 2 \text{ T}$ eine vergleichsweise hohe Sättigungspolarisation. Somit können einerseits bereits bei geringen Strömen hohe Feldstärken erreicht werden, andererseits sind durch die hohe Sättigungspolarisation sehr hohe maximale Feldstärken möglich. Durch den gezielten Einsatz nichtleitender Edelstähle wird das Magnetfeld deutlich besser durch die Kavität geleitet, als im Falle des permanenterregten Plattenwerkzeuges. Die Auslegung und Berechnung des Spritzgießwerkzeuges erfolgte ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit und wurde entsprechend in der Konstruktion umgesetzt. Der schematische Aufbau des Spulenzwerkzeuges und der Verlauf des Richtfeldes in Kavitätsnähe ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

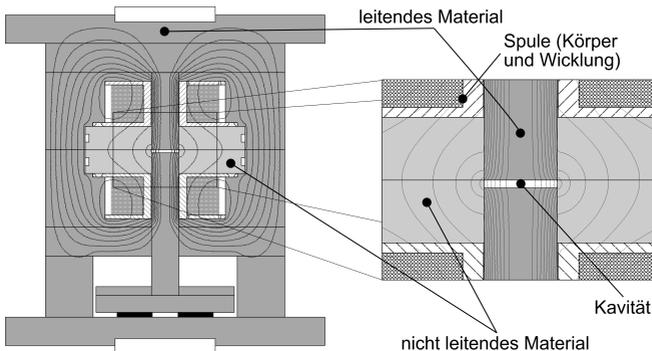


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Spulenzwerkzeuges (links, senkrecht zur Trennebene) und Verlauf des magnetischen Richtfeldes (rechts) in Kavitätsnähe

3. Werkzeuge und Materialien

Eine weitere Besonderheit des Spulenwerkzeuges besteht darin, dass die Kavität durch die Verwendung verschiedener Formeinsätze gedreht werden kann. Somit kann der Winkel zwischen Magnettrichtfeld und Fließrichtung variiert werden. Die Drehung der Kavität dient der Charakterisierung des Umorientierungsverhaltens der Magnetpartikel in unterschiedlichen Matrixmaterialien. Wie bereits in 2.4.1 erwähnt, zeigen die unterschiedlichen Matrixmaterialien unterschiedliche Fließorientierungen. Durch die Drehung der Kavität soll eine bessere Einschätzung der Partikelumorientierung in den verschiedenen Materialien ermöglicht werden. Die verschiedenen Fließvarianten sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Zusätzlich sind die theoretischen Füllstofforientierungen in den verschiedenen Matrixmaterialien anhand plättchenförmiger Partikel während der Füllung, sowie deren Idealorientierung im fertigen Bauteil, dargestellt.

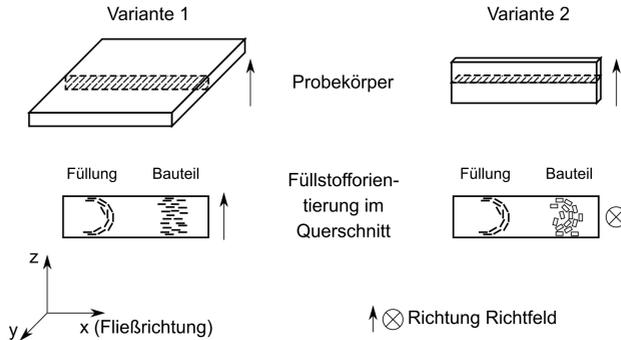


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Varianten für die Kavität im Spulenwerkzeug

Um bei den Verarbeitungsversuchen tatsächlich mit konstanten und vergleichbaren Randbedingungen arbeiten zu können, ist zunächst eine Kalibrierung des Werkzeuges bei verschiedenen Temperaturen und Plattendicken notwendig. Dazu werden bei verschiedenen Werkzeugtemperaturen alle Plattendicken unter Variation der Stromstärke vermessen und mit den Simulationsergebnissen abgeglichen. Abbildung 3.5(a) zeigt die simulierte Stärke des Richtfeldes in Abhängigkeit von der Stromstärke für die verschiedenen Fließvarianten und Plattendicken. In Abbildung 3.5(b) sind die gemessenen Werte gegenübergestellt. Sowohl die Simulationsergebnisse in Abb. 3.5(a), als auch

3. Werkzeuge und Materialien

die gemessenen Werte aus Abb. 3.5(b) zeigen jeweils die Werte in Plattenmitte, nahe der düsenseitigen Kavitätswand.

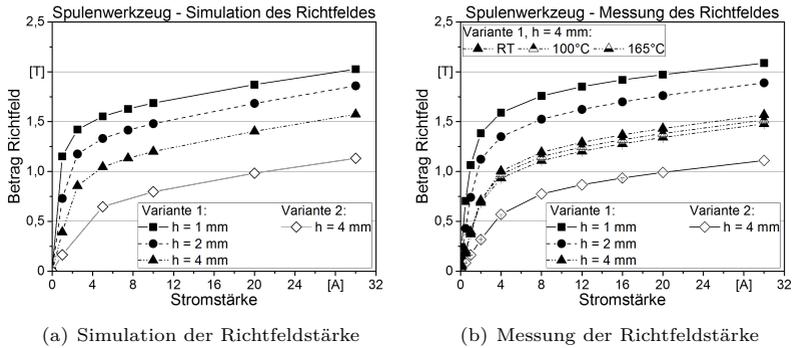


Abbildung 3.5: Vergleich der simulierten und gemessenen Werte für die Richtfeldstärke im Spulenwerkzeug in Abhängigkeit von der Stromstärke

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten und gemessenen Werten in der Kavität für alle Plattendicken und Fließvarianten. Exemplarisch ist, für die Plattendicke von 4 mm (Fließvariante 1) in Abb. 3.5(b), auch der Einfluss der Temperatur mit dargestellt. Es zeigt sich eine Abnahme der gemessenen Richtfelder bei steigender Temperatur. Mit Hilfe dieser Kalibrierkurven kann nun für jede Temperatur und jede Plattendicke die Richtfeldstärke über den zugeführten Strom angepasst werden.

Analog zum permanentenerregten Plattenwerkzeug wurde auch für das Spulenwerkzeug die Stärke und Ausrichtung des magnetischen Richtfeldes entlang der Hauptachsen der Platten ausgewertet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Abb. 3.2 zeigt sich in Abbildung 3.6, dass der Verlauf des magnetischen Richtfeldes im Spulenwerkzeug wesentlich homogener verläuft. Auch die Stärke des Magnetfeldes fällt senkrecht zu den Hauptachsen der Platte deutlich gleichmäßiger aus. Lediglich im Bereich der Kavitätswand ist ein leichter Abfall der Feldstärke, jedoch bei gleichbleibendem Winkel, zu beobachten. Die bessere Gleichmäßigkeit des Richtfeldes sollte die Fehler bei der Messung der magnetischen Eigenschaften der Platten reduzieren und die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Geometrien und Matrixwerkstoffen weiter verbessern.

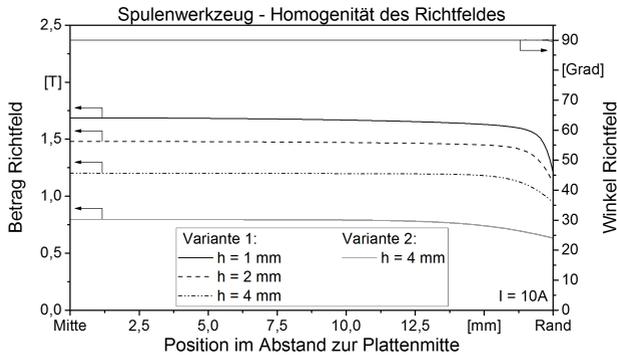


Abbildung 3.6: Winkel und Stärke des Richtfeldes in der Kavität, in Abhängigkeit der Plattendicke bei $I = 10 \text{ A}$

3.2 Ausgangsmaterialien

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Matrixmaterialien, Füllstoffe und Additive vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

3.2.1 Matrixwerkstoffe

Schwerpunktmäßig kam als Matrixwerkstoff ein Epoxid-Harz zum Einsatz. Darüber hinaus wurde das Verhalten eines novolak-basierten Phenolharzes untersucht. Des Weiteren wurden die gewonnenen Ergebnisse mit einem Polyamid 12 verglichen. Dieser Thermoplast ist der Standardmatrixwerkstoff für kunststoffgebundene Dauermagnete und wird daher als Benchmark für die Untersuchungen verwendet.

Epoxidharz

Das verwendete Epoxidharz wurde als „Blackbox-Material“¹ von der Fa. Raschig für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die genaue Zusammensetzung des Materials ist daher nicht bekannt. Auf Grund von durchgeführten Untersuchungen im Rahmen der Masterarbeit von Hofmann kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem System um ein Epoxy-Phenol-

¹Das „Blackbox-Material“ ist ein Gemisch aus Harz, Härter und Katalysator, dessen genaue Rezeptur vom Hersteller geheim gehalten wird.

Novolak, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, handelt [54]. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 vorgestellt, weisen diese Materialien eine sehr gute Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit auf. Ein weiterer Vorteil der Epoxidharze ist deren Vernetzungsreaktion, die Polyaddition. Es werden während der Reaktion im Spritzgießwerkzeug keine unerwünschten Nebenprodukte freigesetzt, die möglicherweise Einfluss auf die verwendeten, korrosionsanfälligen Füllstoffe haben können.

Phenol-Novolak-Harz

Als zweiter duroplastischer Matrixwerkstoff kam ein novolak-basiertes Phenolharz zum Einsatz. Phenolharze können über zwei verschiedene chemische Reaktionen hergestellt werden. Je nach Reaktionsbedingung kann die Vernetzung von Phenol und Formaldehyd zu einem Resol oder einem Novolak führen [114]. Unter alkalischen Bedingungen entsteht bei der Reaktion ein Resol. Resole sind selbsthärtend und daher nicht lagerstabil. Novolake entstehen, wenn die Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd in saurer Umgebung abläuft. Im Gegensatz zu den Resolen sind Novolake nicht selbsthärtend, wodurch eine gewisse Lagerstabilität gewährleistet werden kann. Als Härter kommt hier vor allem Hexamethylentetramin zu Einsatz.

Phenolharze weisen eine sehr gute Temperaturbeständigkeit auf, die durch einen nachgelagerten Temperprozess weiter verbessert werden kann. Phenolharze als Matrixwerkstoffe für kunststoffgebundene Dauermagnete sind folglich insbesondere für magnetische Füllstoffe interessant, die auch bei Temperaturen von 200°C gute Eigenschaften aufweisen. Hierzu zählen zum Beispiel SmCo - Legierungen. Einsatztemperaturen von 350°C sind mit diesen Materialien möglich. Gleichzeitig sind die Temperaturkoeffizienten im Gegensatz zu NdFeB-Magneten deutlich geringer [25], siehe Tab. 2.1. Entsprechend ist der Abfall von Koerzitivfeldstärke und Remanenz über der Temperatur deutlich vermindert.

Polyamid 12

Als Matrixmaterial für kommerziell erhältliche, spritzgegossene Dauermagnete kommen hauptsächlich die Polyamide PA6 und PA12, sowie Polyphenylsulfid (PPS) zum Einsatz [93]. Die Polyamide weisen eine geringere Verarbeitungsviskosität auf als das PPS. Das spiegelt sich in höheren Füllgraden und damit besseren magnetischen Eigenschaften bei den erhältlichen magneti-

schen Compounds wieder. PPS hingegen zeigt eine bessere Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit im Vergleich zu den Polyamiden. In dieser Arbeit wurde ein PA12 als Benchmark für die Versuche mit duroplastischen Matrixwerkstoffen verwendet. Grund hierfür ist die Verbreitung des PA12 als Matrixwerkstoff für kunststoffgebundene Dauermagnete, sowohl im kommerziellen Sektor, als auch in der globalen Forschungslandschaft.

Polyamid 12 weist die geringste Wasseraufnahme von allen Polyamiden auf. Grund hierfür ist das hohe Verhältnis von CH_2 - zu CONH -Gruppen, da die Wasseraufnahme mit einem steigenden Anteil an CH_2 -Gruppen verringert wird [115]. PA12 besitzt eine Schmelztemperatur von 178°C und eine Dichte von rund 1,01 bis $1,04 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [115]. Die Viskosität von PA12 bei Schergeschwindigkeiten von 10^3 bis 10^4 s^{-1} liegt in etwa im Bereich von $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [4]. Die Dauereinsatztemperatur von PA12 liegt im Bereich von ca. 100°C , kurzzeitige Belastungen bis 150°C sind möglich [116].

3.2.2 Füllstoffe

In dieser Arbeit kamen drei verschiedene magnetische Füllstoffe zum Einsatz. Die Füllstoffe werden in Pulverform, stellenweise unter Schutzatmosphäre, angeliefert. Zum Teil besitzen die Füllstoffe auch ein passivierendes Coating um das Pulver vor ungewollten Reaktionen mit der Umwelt zu schützen. Zwei der verwendeten Füllstoffe sind anisotrope Magnetpulver (MQA38-14 und MF15P). Außerdem kommt ein isotropes Magnetpulver (MQP-S 11-9) zur Anwendung. Die Materialien MQA38-14 und MQP-S 11-9 stammen von der Magnequench International Inc., das Pulver MF15P von der Aichi Steel Corporation. Die Eigenschaften der verwendeten Pulver sind in Tab. 3.1 gegenübergestellt.

Die Magnetpulver kommen für unterschiedliche Untersuchungen zum Einsatz. Der Vergleich von MQA38-14 und MF15P soll zeigen, welchen Einfluss die Füllstoffgeometrie auf das Ausrichtungsverhalten der Partikel während der Formgebung hat. Die Zugabe des sphärischen MQP-S 11-9 zu MQA-38-14 zielt auf die Verbesserung der Verarbeitung und Orientierung von anisotropen Magnetpartikeln durch gezielte Mischungen der Ausgangskomponenten ab. Die genaue Zusammensetzung der verschiedenen Materialien ist Tabelle 3.3 und 3.4 in Kapitel 3.3.2 zu entnehmen.

Wie bereits erwähnt weisen die Pulver MQA 38-14 und MF15P eine magnetische Anisotropie auf, vgl. Kapitel 2.1.2. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind die Partikel des MQA 38-14 Pulvers zusätzlich mit einer geo-

3. Werkzeuge und Materialien

Tabelle 3.1: Datenblattkennwerte der verwendeten Magnetpulver; nach [36, 86, 117–119]

Eigenschaft	Einheit	MQA38-14	MF15P	MQP-S 11-9
Magnetische Kennwerte				
Remanenz B_R	[mT]	k.A. 1310 ¹⁾	1270 - 1370 1320 ¹⁾	730 - 760 k.A. ¹⁾
Koerzitivfeldstärke $H_{c,J}$	[kA/m]	k.A. 1120 ¹⁾	1034 - 1193 1114 ¹⁾	670 - 750 k.A. ¹⁾
Energieprodukt $(BH)_{\max}$	[kJ/m ³]	k.A. 300 ¹⁾	278-318 302 ¹⁾	80 - 92 k.A. ¹⁾
Physikalische Eigenschaften				
Mittlere Partikelgröße d_{50}	[μm]	105	100	45
Dichte ρ	[$\frac{g}{\text{cm}^3}$]	7,5	7,2 - 7,6	7,43
Maximale Einsatztemperatur T_{Max}	[°C]	150	150	140 - 180
¹⁾ Typischer Wert				

metrischen Anisotropie versehen. Die Partikel weisen eine plättchenförmige Geometrie auf. Die geometrische und die magnetische Anisotropie sind zudem miteinander verknüpft. Wie in Abbildung 3.7 dargestellt, ist die Richtung der magnetischen Anisotropie in Dickenrichtung der plättchenförmigen Partikel ausgerichtet. Die Kombination aus plättchenförmigen Partikeln und einer magnetischen Anisotropie, die mit dieser Geometrie verknüpft ist, kann zu einem ausgeprägtem Einfluss des Fließverhaltens auf die Bauteileigenschaften führen, wie es beispielsweise bei wärmeleitfähigen Kunststoffen der Fall ist.

Die Geometrie der Partikel des MF15P Pulvers lässt sich eher als regellos beschreiben, es liegt keine geometrische Anisotropie vor. Der Einfluss des Fließverhaltens sollte demnach nicht oder deutlich geringer ausgeprägt sein.

Die Partikel des Pulvers MQP-S 11-9 zeigen eine sphärische Form und besitzen zudem keine magnetische Anisotropie. Entsprechend spielt die Fließorientierung hier für die magnetischen Eigenschaften keine Rolle. Auch eine Umorientierung der Partikel im Magnetfeld ist nicht notwendig, da die Partikel in alle Raumrichtungen die gleichen magnetischen Eigenschaften aufweisen.

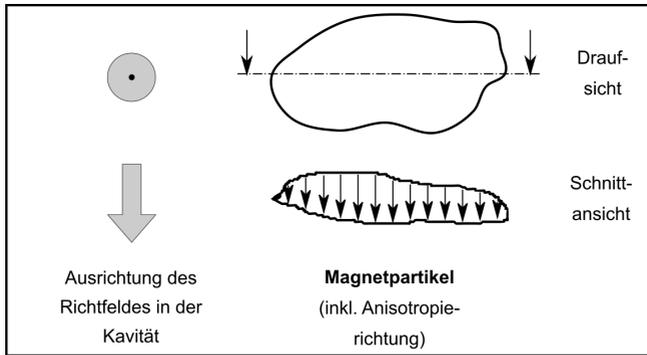


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Partikelform des Materials MQA38-14 inkl. der magnetischen Anisotropie-Richtung

3.3 Verwendete Materialien

Die verschiedenen Ausgangsmaterialien wurden auf unterschiedliche Weise compoundingiert. Die Epoxid-Materialien wurden auf einem Ko-Knetter compoundingiert, die thermoplastischen Compounds wurden mittels eines Doppelschneckenextruders hergestellt und die Phenolharz-Compounds wurden auf einem Walzenextruder bei der Fa. Hexion produziert. Die verschiedenen Herstellungsverfahren, sowie die Verarbeitungstemperaturen sind im Folgenden dargestellt. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Compounds vorgestellt.

3.3.1 Compoundingierung

Da Thermo- und Duroplaste bei der Compoundingierung unterschiedliche Temperaturen und Schergeschwindigkeiten benötigen, kommen für die Herstellung von rieselfähigen Compounds unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Während die Doppelschneckenextrusion für thermoplastische Werkstoffe den Stand der Technik repräsentiert, werden duroplastische Formmassen oft auf Walzenextrudern oder Ko-Knettern hergestellt. Einige wenige Formmassen werden allerdings ebenfalls mit Doppelschneckenextrudern verarbeitet.

Doppelschneckenextruder

Zur Herstellung der Polyamid-Compounds wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder vom Typ ZSE 27 HP-40 D von der Leistritz AG verwendet. Die Compoundierung wurde am Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen-Nürnberg (LKT) durchgeführt. In Tabelle 3.2 sind gängige Verarbeitungstemperaturen für kunststoffgebundene Magnetcompounds auf Thermoplastbasis, nach Drummer [4], gezeigt.

Tabelle 3.2: Herstellparameter für magnetische Thermoplast-Compounds; nach [4]

Matrix	Temperatur der Zylinderheizzonen [°C]										DS ¹ [kg/h]	DZ ² [min ⁻¹]
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		
PA12	260	250	250	250	250	245	245	245	240	40	10	100
PA 6	260	255	255	255	255	250	250	250	245	40		
PA 66	270	270	265	265	265	260	260	255	255	40		
PA 46	300	300	295	295	290	290	290	285	285	40		

1) DS ... Durchsatz

2) DZ ... Drehzahl

Bereits aus den Temperaturen für die Compoundierung lässt sich die thermische Belastung für die magnetischen Füllstoffe erahnen. Wie bereits von Gardocki gezeigt [120] hat eine längere Verweilzeit der Magnetcompounds bei erhöhten Temperaturen eine Abnahme der Remanenz zur Folge. Hintergrund ist die fortschreitende Oxidation der reaktiven Magnetpartikel. Diese kann beispielsweise durch spezielle Coatings unterdrückt oder durch die Verarbeitung in einer inerten Atmosphäre verhindert werden. Insbesondere bei der Verarbeitung von NdFeb-Pulvern spielt die thermische Degradation eine wichtige Rolle, da dieses Material bereits bei moderaten Temperaturen starke Oxidationsneigungen aufweist. Bei einer Temperatur von 150°C weist das HDDR-Pulver einen Verlust des magnetischen Flusses von 4% nach einer Lagerung von über 1000 h auf. Nach einer Stunde lässt sich bereits ein Verlust von ca. 1% durch Oxidation erkennen [36]. Entsprechend sollten die Standzeiten des Materials im Zylinder möglichst kurz und die Temperaturen so gering wie möglich gehalten werden.

Ko-Knetter

Ein Hauptgrund für den Einsatz von Ko-Knetern in der Duroplastverarbeitung ist der gleichförmige Schereintrag und daraus resultierend, das gleichmäßige Temperaturprofil ohne Temperaturspitzen [121]. Durch das Ausbleiben von Temperaturspitzen wird einer vorzeitigen Vernetzung der Materialien vorgebeugt. Zudem bietet die Ko-Knetter-Technologie extrem kurze Verfahrenslängen, d.h. die Masse ist nur einem begrenzten Zeitraum den Prozesstemperaturen ausgesetzt [121].

Das Arbeitsprinzip eines Ko-Kneters ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Der Ko-Knetter ist prinzipiell einem Ein-Schnecken-Extruder sehr ähnlich. Im Gegensatz zu diesen Extrudern weist der Ko-Knetter allerdings Pins oder Stifte im Zylinder auf und zusätzlich führt die Schnecke neben einer rotatorischen auch eine reversierende translatorische Bewegung aus [122]. Diese Kombination führt zu einer Selbstreinigungsfunktion, einer sehr guten Homogenisierung des Materials und der Vermeidung von Druck- und Temperaturspitzen und ermöglicht die Verarbeitung von hohen Füllstoffgehalten [122–124].

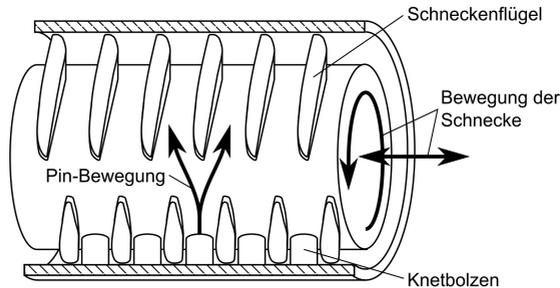


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung von Aufbau und Wirkungsweise eines Ko-Kneters; nach [122]

Für die Compounding der Materialien kamen im Laufe der Arbeit zwei unterschiedlichen Ko-Knetter zum Einsatz: Während die Raschig-Compounds direkt beim Hersteller mit einem Buss-Knetter vom Typ MKS 70 hergestellt wurden, erfolgte die Produktion am IPF Dresden mithilfe eines Buss-Kneters vom Typ MKS 30-18. Weiterhin wurde das Material bei Raschig direkt mit einem Heißabschlag am Austragsextruder granuliert, am IPF Dresden wurde

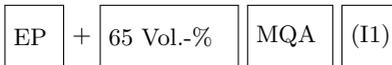
der austretende Materialstrang mittels eines Bandabzuges ausgetragen und anschließend zu Granulat zerkleinert.

Die Raschig-Compounds wurden mit einer Zylindertemperatur von 110°C und einer Schnecken­temperatur von 90°C verarbeitet. Die größere Ausführung des Ko-Kneters machte in diesem Fall eine separate Temperierung von Schnecke und Zylinder möglich. Die IPF-Compounds wurden mit einer Zylinder- und Schnecken­temperatur von 90°C (keine separate Temperierung) hergestellt. Der Durchsatz lag bei je 15 kg/h und die Compounds EP + 65 Vol.-% MQA (I2), EP + 65 Vol.-% HDDR (I4), EP + 65 Vol.-% MQA/MQP-S (2:1)(I6) und EP + 65 Vol.-% MQA/MQP-S (1:2)(I7) mussten ohne die Düsenplatte am Austragsextruder verarbeitet werden, da ansonsten der Druckbedarf für eine erfolgreiche Austragung zu groß gewesen wäre. Die Zusammensetzung der jeweiligen Compounds zeigt Tabelle 3.3 und 3.4.

3.3.2 Zusammensetzung

In den Tabellen 3.3 und 3.4 sind die verwendeten Compounds und deren jeweilige Zusammensetzung dargestellt. Allen Compounds ist ein Lieferant zugeordnet, bei dem die Compoundierung der Materialien stattgefunden hat. Die Compounds mit dem Lieferant „Raschig“ wurden bei der Raschig GmbH produziert. Die Compounds mit der Bezeichnung „IPF“ und „LKT“ wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden oder am Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen-Nürnberg compoundingiert.

Nomenklatur



- | | |
|-----------|---|
| EP | Matrixmaterial („Epoxid“) |
| 65 Vol.-% | Füllstoffgehalt in Volumen-% („65 Volumen-%“) |
| MQA | Füllstoffmaterial („MQA38-14“) |
| (I1) | Lieferant und laufende Nummer („IPF Dresden, Nummer 1“) |

Die Zusammensetzung aus dem Lieferant sowie der dazugehörigen laufenden Nummer (im Beispiel „I1“) kann im Ausnahmefall ebenfalls als Bezeichnung eines Compounds vorkommen. In diesem Fall wird aber explizit auf diese Nomenklatur verwiesen.

3. Werkzeuge und Materialien

Tabelle 3.3: Aufstellung und Zusammensetzung der verwendeten Compounds, ohne Hybridwerkstoffe

Bezeichnung	Lieferant	Matrix	Füllstoff		
			Material	Vol.-%	Gew.-%
EP + 45 Vol.-% MQA (R1)	Raschig	Epoxid	MQA38-14 ¹⁾	45	83,6
EP + 55 Vol.-% MQA (R2)				55	88,4
EP + 65 Vol.-% MQA (R3)				65	9,2
EP + 70 Vol.-% MQA (R4)				70	93,6
EP + 65 Vol.-% HDDR (R5)				65	92,0
EP + 55 Vol.-% MQA (I1)	IPF	Epoxid	MQA38-14	55	88,4
EP + 65 Vol.-% MQA (I2)				65	92,1
EP + 55 Vol.-% HDDR (I3)				55	88,3
EP + 65 Vol.-% HDDR (I4)				65	92,0
EP + 65 Vol.-% MQP-S (I5)				65	92,2
PF + 55 Vol.-% MQA (H1)	Hexion	Phenol	MQA38-14	55	88,4
PF + 65 Vol.-% MQA (H2)				65	92,1
PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1)	LKT	PA12	MQA38-14	65	93,2
PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2)				65	93,2

¹⁾ Anisotropes, plättchenförmiges NdFeB-Pulver
²⁾ Anisotropes, regelloses NdFeB-Pulver
³⁾ Isotropes, sphärisches NdFeB-Pulver

Tabelle 3.4: Aufstellung und Zusammensetzung der Hybridwerkstoffe

Bezeichnung	Lieferant	Matrix	Füllstoff		
			Material	Vol.-%	Gew.-%
EP + 65 Vol.-% MQA/MQP-S (2:1)(I6)	IPF	Epoxid	MQA38-14 ¹⁾	42,9	60,5
				22,1	31,6
EP + 65 Vol.-% MQA/MQP-S (1:2)(I7)				22,1	31,0
				42,9	61,1

¹⁾ Anisotropes, plättchenförmiges NdFeB-Pulver
²⁾ Isotropes, sphärisches NdFeB-Pulver

4 Versuchsdurchführung

Im folgenden Kapitel sollen die eingesetzten Methoden zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, zur Herstellung und zur Messung der Proben erläutert werden. Außerdem soll auf die Simulation der magnetischen Richtfelder in den eingesetzten Spritzgießwerkzeugen eingegangen werden.

4.1 Materialcharakterisierung

Unter Materialcharakterisierung sind die Methoden der thermischen und rheologischen Analyse zu verstehen, die zur Charakterisierung der Ausgangswerkstoffe, d.h. vor deren Verarbeitung im Spritzgießen, zum Einsatz kamen.

4.1.1 Thermische Analytik

An den Compounds, sowie an den Rohmaterialien, wurden TGA- und DSC-Untersuchungen durchgeführt. Die Messparameter und Hintergründe zur Bewertung der Ergebnisse sind im nachfolgendem Abschnitt beschrieben.

DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry), kurz DSC, wurde im Rahmen der Arbeit eingesetzt, um die Reaktionskinetik der unterschiedlichen Compounds und den Einfluss der Füllstoffe zu beurteilen. Die DSC-Methode ist ein weit verbreitetes Verfahren in der Kunststoffindustrie zur Charakterisierung aller möglichen Kunststoffklassen. Sie wird unter anderem genutzt, um physikalische Umwandlungen (z.B. Glasübergang, Phasenumwandlungen), chemische Reaktionen (z.B. Polymerisation, Vernetzung), die Oxidationsstabilität und die spezifische Wärmekapazität zu bestimmen [125]. Es wird unterschieden in Wärmestrom- und Leistungs-Differenzkalorimetrie [126]. Bei den eingesetzten DSC-Geräten handelt es sich um Geräte der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie.

Das Messprinzip ist dabei wie folgt: In einem Ofen werden zwei Tiegel, einer mit der Probe und ein Referenztiegel, nach einem definierten Temperaturprogramm erhitzt oder abgekühlt und der dabei benötigte Wärmestrom gemessen [126]. Durch die Gegenüberstellung mit dem Referenztiegel kann anschließend der Differenzwärmestrom abgeleitet werden.

4. Versuchsdurchführung

Die Messungen wurden mittels einer DSC Q2000 und einer DSC Q1000 von TA Instruments in Anlehnung an DIN EN ISO 11357-1 [125] durchgeführt. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie und die Berechnung des Umsatzgrades wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 11357-5 [127] durchgeführt. Für die vergleichenden Messungen der unterschiedlichen Compounds wurde mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von -30 bis 270°C gearbeitet. Die Reaktionskinetik wurde anhand des 1. Runs bestimmt, während im 2. Run lediglich die finale Glasübergangstemperatur des Compounds ermittelt wurde. Eine beispielhafte Auswertung der Reaktionsenthalpie und des Umsatzgrades ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

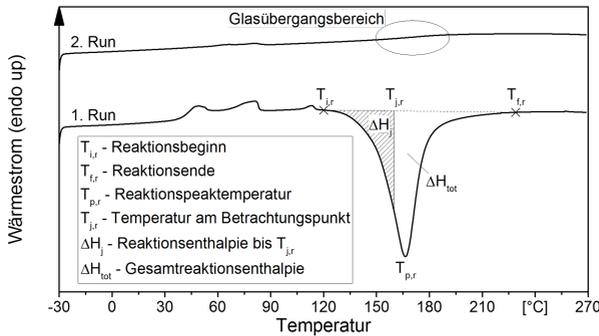


Abbildung 4.1: Schematische Auswertung der Reaktionsenthalpie; nach [127]

Die Gesamtreaktionsenthalpie wird mit ΔH_{tot} bezeichnet. Der Umsatzgrad α lässt sich, mittels dem bis dato erreichten Teil der Reaktion ΔH_j , mit Hilfe von Formel (4.2), nach [127], bestimmen:

$$\alpha = \frac{\Delta H_j}{\Delta H_{\text{tot}}} * 100 \quad (4.1)$$

Mittels DSC-Untersuchungen lassen sich ebenfalls die Aushärtegrade spritzgegossener Probe bestimmen. Hierzu wird der Aushärtegrad A_{DSC} entsprechend (4.3), nach [126], herangezogen:

$$A_{\text{DSC}} = \left(1 - \frac{\Delta H_j}{\Delta H_{\text{tot}}}\right) * 100 \quad (4.2)$$

Die Bestimmung der Reaktionskinetik wurde anhand einer Prüfvorschrift der Robert Bosch GmbH durchgeführt [128]. Kerninhalt ist dabei die Durch-

führung von mindestens drei dynamischen DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten, mit deren Hilfe in Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens eine Modellanpassung vorgenommen werden kann. Für die Beschreibung der Reaktionskinetik von Epoxidharzformmassen bietet sich die Verwendung eines autokatalytischen Modells bzw. des Kamal-Sourour-Modells an (vgl. Kapitel 5.1.1).

TGA

Die thermogravimetrische Analyse, kurz TGA, wird genutzt um die Zersetzungstemperaturen von Polymeren zu bestimmen und gleichzeitig die Menge der enthaltenen Füll- und Zusatzstoffe zu ermitteln [129]. Dabei wird eine Probe in einem Ofen erhitzt und die Masseänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit bestimmt [126]. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die wichtigen Kenngrößen bei einer zweistufigen Masseabnahme während der TGA-Messung.

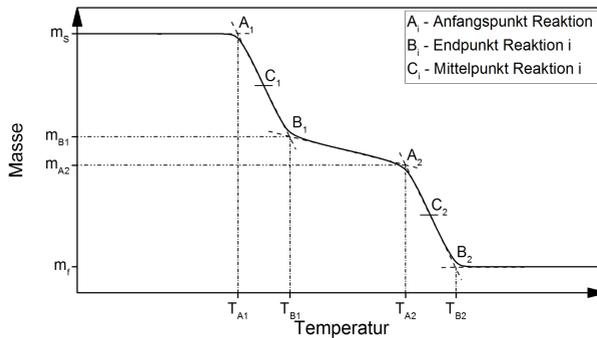


Abbildung 4.2: Schematische Kurve einer TGA-Messung mit zweistufiger Masseänderung; nach [129]

In Fall der vorliegenden Arbeit sind vor allem die Werte für die Masseänderung, weniger die Temperatur- bzw. Zeitwerte, interessant. Die Masseänderung errechnet sich nach [129] folgendermaßen:

$$M_{1,i} = \frac{m_{s,i} - m_{f,i}}{m_{s,i}} * 100 \quad (4.3)$$

Dabei steht m_s für die Masse am Anfangspunkt und m_f für die Masse am Endpunkt. Der Index i steht jeweils für die Stufe der Masseabnahme.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde das Gerät TGA-DSC1 von Mettler Toledo verwendet. Gemessen wurde mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 900°C. Als Spülgas wurden sowohl Luft als auch Stickstoff verwendet.

4.1.2 Rheologische Untersuchungen

Rotationsviskosimeter

Das Fließ-Härte-Verhalten des reinen „Blackbox-Materials“ soll mittels eines Platte-Platte-Rheometers in Anlehnung an DIN 53019-1 [130] bestimmt werden. Hierzu wird die Probe zwischen zwei Platten positioniert. Während die untere Platte feststeht, rotiert oder oszilliert die obere Platte mit einer festgelegten Winkelgeschwindigkeit ω . Gleichzeitig wird, je nach Einstellung, der Spalt H oder die Normalkraft F_N auf die Probe konstant gehalten. Die Messung findet in einer temperierten Messkammer statt. Die Viskosität lässt sich nach [130] gemäß Gleichung (4.4) bestimmen:

$$\eta = \frac{2 * h_S}{\pi * r^4} * \frac{M}{\omega} \quad (4.4)$$

M steht dabei für das gemessene Drehmoment und r für den Radius der eingesetzten Platte.

Für die Untersuchungen wurde ein Rheometer vom Typ MCR 300 der Fa. Anton Paar eingesetzt. Untersucht wurde hierbei das Aufschmelz- und Vernetzungsverhalten der Blackbox im dynamischen und isothermen Messprogramm. Die Heizrate bei der dynamischen Messung lag dabei bei 2, 5 und 10 K/min. Die isothermen Messungen wurden bei 80, 100, 120 und 160°C durchgeführt. Die Kreisfrequenz ω wurde bei den dynamischen Messung mit 6.28 rad/s, bei den isothermen Messung mit 10 rad/s gewählt. Die Spalthöhe betrug 1 mm, die Normalkraft 0 N. Als Probenmaterial wurde das Blackbox-Material verwendet, welches zuvor im Ko-Kneter homogenisiert wurde (vgl. Kapitel 3.3.1).

Brabender-Messkneter

Bei dem Brabender-Messkneter handelt es sich um ein Drehmoment-Rheometer, welches zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit von Thermoplasten, Duroplasten, Elastomeren und anderen Formmassen zum Einsatz kommt [131].

4. Versuchsdurchführung

Dies geschieht in einer Knetkammer, in der sich zwei gegenläufige Schaufeln drehen und das benötigte Drehmoment zur Drehung der Schaufeln (bei definierter Drehzahl) wird aufgezeichnet. Für die Prüfung von duroplastischen Formmassen kommen Delta-Schaukeln vom Typ MB30H zum Einsatz [131]. Nach Rothenspieler und Heß können mit Hilfe des Messkneters neue Rezepturen beurteilt, eine Qualitätskontrolle der Formmassen durchgeführt und bestehende Formmassen klassifiziert werden [132]. Die Prüfung duroplastischer Formmassen mittels eines Drehmoment-Rheometers ist nach DIN 53764 genormt [133].

Alle Brabender-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden in Anlehnung an DIN 53764 mit einer Knetertemperatur von 140°C und einer Drehzahl von 30 min⁻¹ durchgeführt. Da das Knetkammervolumen des MB30H ca. 25 cm³ beträgt, muss die Probenmenge für jedes Material entsprechend seiner Dichte nach (4.5) berechnet werden.

$$m_{\text{Probe}} = V_{\text{Kammer}} * \rho_{\text{Probe}} \quad (4.5)$$

Da in der Knetkammer auf Grund der Schaufelgeometrie und der schwankenden Einwaagemenge keine definierte Schergeschwindigkeit vorliegt, kann aus dem Kurvenverlauf keine Viskosität berechnet werden. Die charakteristischen Kenngrößen aus der Auswertung können jedoch zum Vergleich verschiedener Formmassen untereinander herangezogen werden. Eine Beispiel-auswertung einer Messkneter-Kurve ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

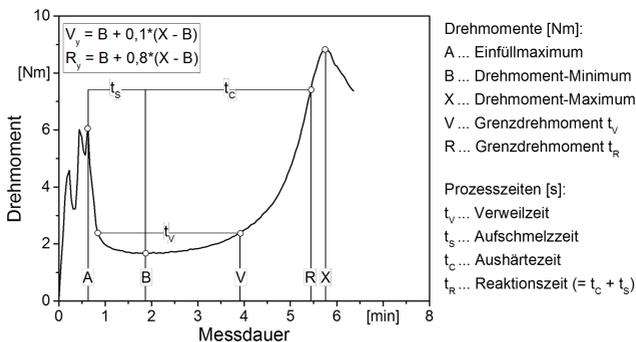


Abbildung 4.3: Auswertung einer Brabender-Kurve in Anlehnung an [133]

Eine typische Brabender-Kurve zeigt nach erfolgter Einfüllung eine Erweichung, ein Verweilen der Masse bei einer niedrigen Viskosität und eine Aushärtung der Formmasse. Wichtigste Kenngrößen für die Verarbeitung sind hierbei das minimale Drehmoment B , die Verweilzeit t_V und die Reaktionszeit t_R . Laut Norm ist die Verweilzeit definiert nach der Zeit, in der die Viskosität unterhalb von $B + 3 \text{ Nm}$ liegt. Da die geprüften Formmassen in dieser Arbeit alle ein sehr niedriges Drehmoment von maximal 10 Nm aufweisen, kann diese Definition nicht verwendet werden. Daher wird nach [134] festgelegt, dass die Verweilzeit als die Zeit definiert wird, in der das Drehmoment kleiner ist als das Grenzdrehmoment V (4.6).

$$V_y = B + 0,1 * (X - B) \quad (4.6)$$

Analog wird mit der Reaktionszeit t_R verfahren, die sich aus der Aufschmelzzeit t_S und der Härtezeit t_C zusammensetzt, siehe (4.7).

$$R_y = B + 0,8 * (X - B) \quad (4.7)$$

Mittels der Brabender-Messungen sollen die zum Einsatz kommenden Formmassen hinsichtlich des Einflusses von Füllstoffgehalt und Füllstoffform charakterisiert werden.

4.2 Probekörperherstellung

Im folgenden Abschnitt soll auf die Herstellung der Probekörper und die dazu benötigten Randbedingungen eingegangen werden. Dazu wird zunächst eine Übersicht zu den Verarbeitungsversuchen gegeben und anschließend werden die Verarbeitungsparameter vorgestellt.

4.2.1 Übersicht der Verarbeitungsversuche

Die Verarbeitungsversuche wurden auf einer Spritzgießmaschine vom Typ ARBURG 320 C 600 - 100 durchgeführt. Sowohl für die Verarbeitung der Thermoplast- als auch der Duroplast-Compounds wurde hierfür ein Spritzgießzylinder mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm verwendet. Während für die Thermoplastverarbeitung eine Standardschnecke mit Rückstromsperre eingesetzt wurde, kam für die Duroplastverarbeitung eine kompressionslose Förderschnecke ohne Rückstromsperre zum Einsatz (vgl. Kapi-

tel 2.2.3). Sowohl für das Platten- als auch für das Spulenwerkzeug wurde das Material jeweils über die Trennebene in die Kavität eingespritzt. Dabei war die Schließeinheit der Spritzgießmaschine vertikal und die Spritzeinheit horizontal ausgerichtet (vgl. Abbildung 2.11).

Die Übersicht in Tabelle 4.1 zeigt die Verarbeitungsversuche mit den unterschiedlichen Compounds und Werkzeugen. Die Zusammensetzung der Compounds ist in Tabelle 3.3 und 3.4 zu finden.

Tabelle 4.1: Übersicht zu den Verarbeitungsversuchen

	Compound- Bezeichnung ¹⁾	Plattenwerkzeug			Spulenwerkzeug			
		1 ²⁾	2	4	1	2	4	V2
DP	R1 bis R5	x	x	x				
	I1 und I3					x		x
	I2 und I4				x	x	x	(x) ³⁾
	I5, I6 und I7					x		
	H1 und H2					x		
TP	L1	x	x	x	(x) ⁴⁾	x	x	x
	L2				(x) ⁴⁾	(x) ⁴⁾	x	x

¹⁾ Bitte beachten: Die Bezeichnung der Compounds erfolgt nach ihrem Kurzzeichen. Die genaue Zusammensetzung kann Tabelle 3.3 und 3.4 entnommen werden.

²⁾ Angabe der Plattendicke in mm.

³⁾ Probekörper konnten nicht entformt werden, Platten zerreißen beim Öffnen des Werkzeuges

⁴⁾ Probekörper konnten nicht hergestellt werden, spezifischer Einspritzdruck von 2450 bar nicht ausreichend

4.2.2 Spritzgießen

Nachfolgend werden die verwendeten Verarbeitungsparameter zur Herstellung der Probekörper zusammengefasst. Auf eine Parametervariation wurde im Rahmen der Arbeit auf Grund des kleinen Prozessfensters verzichtet. Vielmehr wurden die Probekörper mit den zu diesem Zeitpunkt als optimal erachteten Prozessparametern verarbeitet. Tabelle 4.2 zeigt die Verarbeitungsdaten für die duroplastischen Compounds und Tabelle 4.3 die Daten für die thermoplastischen Compounds.

Es fällt auf, dass die Probekörper, die mittels des Spulenwerkzeuges hergestellt wurden, deutlich andere Prozessdaten erforderten, als die Compounds,

4. Versuchsdurchführung

die auf dem Plattenwerkzeug verarbeitet wurden. Vor allem die Zylindertemperatur und die Werkzeugtemperatur zeigen hier deutlichen Unterschiede. Da im Plattenwerkzeug lediglich die Raschig-Compounds verarbeitet wurden, lässt das auf Unterschiede in der Herstellung der Compounds schließen.

Tabelle 4.2: Verarbeitungsdaten der Compounds mit Duroplastmatrix

Einstellparameter	Einheit	Plattenwerkzeug	Spulenwerkzeug
Zylindertemperatur Einzug	[°C]	65 - 70	55 - 80
Zylindertemperatur Düse	[°C]	90 - 100	75 - 90
Düsendurchmesser	[mm]	4,5	4,5
Einspritzgeschwindigkeit	[cm ³ /s]	1 - 2	1
Nachdruck	[bar]	300	400 - 800
Nachdruckzeit	[s]	40	50
Restheizzeit	[s]	100	180
Umfangsgeschw. Schnecke	[m/min]	10	10
Werkzeugtemperatur	[°C]	160	150

Wie in Tabelle 4.3 erkennbar, benötigt das Material PA12 + 65 Vol.-% HD-DR (L2) höhere Zylindertemperaturen im Vergleich zum Material PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1). Ohne die hohen Temperaturen ließ sich die Kavität, mit den möglichen spezifischen Spritzdrücken von maximal 2450 bar, nicht füllen. Offensichtlich übt die Partikelform bereits bei der Verarbeitung einen starken Einfluss auf die Verarbeitung auf. Das Compound PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1) ließ sich leichter verarbeiten als das Pendant mit HDDR-Material. Die plättchenförmigen Partikel des MQA-Pulvers scheinen daher einen positiven Einfluss auf die Verarbeitung zu besitzen. Der Unterschied in den Prozesstemperaturen zwischen Platten und Spulenwerkzeug kann durch die veränderten Fließwege erklärt werden. Folglich unterscheiden sich die idealen Prozesseinstellungen. Weiterhin fällt auf, dass die benötigten Prozesszeiten für die Thermoplast-Verarbeitung wesentlich kürzer ausfallen als die Zeiten bei den Duroplasten. Für einen herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsprozess wäre das ein erheblicher Kostenfaktor. Da die Preise für die Magnetmaterialien an sich jedoch sehr hoch sind, fallen längere Prozesszeiten bei einer Kostenrechnung weniger ins Gewicht.

Tabelle 4.3: Verarbeitungsdaten der Compounds mit Thermoplastmatrix

Einstellparameter	Einheit	Platten- werkzeug	Spulen- werkzeug	
		L1 ¹⁾	L1 ¹⁾	L2 ¹⁾
Zylindertemperatur Einzug	[°C]	60	60	60
Zylindertemperatur Zone 1	[°C]	240	230	240
Zylindertemperatur Zone 2	[°C]	250	250	260
Zylindertemperatur Zone 3	[°C]	255	255	265
Zylindertemperatur Zone 4	[°C]	255	260	270
Zylindertemperatur Zone 5	[°C]	260	265	275
Zylindertemperatur Zone 6	[°C]	260	270	280
Zylindertemperatur Düse	[°C]	245	270	280
Düsendurchmesser	[mm]	3,5	3,5	
Einspritzgeschwindigkeit	[cm ³ /s]	12	10	
Nachdruck	[bar]	800	800	
Nachdruckzeit	[s]	20	20	
Restkühlzeit	[s]	30	30	
Umfangsgeschw. Schnecke	[m/min]	10	10	
Werkzeugtemperatur	[°C]	120	100	120

¹⁾ Bitte beachten: Die Bezeichnung der Compounds erfolgt nach ihrem Kurzzeichen. Die genaue Zusammensetzung kann Tabelle 3.3 und 3.4 entnommen werden.

4.3 Probekörperprüfung

Der folgende Absatz bezieht sich auf die Prüfung der Bauteileigenschaften, d.h. der magnetischen Eigenschaften sowie der Partikelorientierung im Bauteil.

4.3.1 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften werden in Anlehnung an DIN EN 60404-5 bestimmt [18]. Zum Einsatz kommt dabei ein Permagraph C der Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH zusammen mit den elektronischen Fluxmetern EF 5 und dem Messjoch EP 5. In dieser Kombination lassen sich Feldstärken im Messjoch von bis zu 2200 kA/m realisieren¹. Darüber hinaus wurde als Elektromagnet-Polschuh der Pol „P 0/0“ verwendet, zusammen mit

¹Bezogen auf eine Probendicke von 2 mm

4. Versuchsdurchführung

der J-kompensierten Messspule „JH60-1“, die einen Probendurchmesser von bis zu 60 mm ermöglicht. Detaillierte Informationen zum genannten Messaufbau sind in [135] zu finden. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

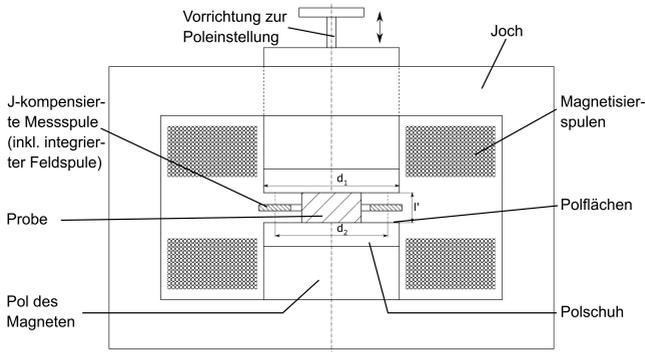


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der magnetischen Eigenschaften; nach [18]

Die Probe wird auf den unteren Polschuh gelegt, anschließend wird die Messspule positioniert und der obere Polschuh nach unten gefahren, bis beide Polschuhe auf der Probe aufliegen. Es ist zu beachten, dass die Probe nicht dünner ist als die Messspule, da ansonsten ein Luftspalt zwischen Polschuh und Probe entsteht und die Messung verfälscht wird. Im Falle der vorliegenden Arbeit beträgt die minimale Probendicke 1 mm. Die eigentliche Messung der magnetischen Eigenschaften erfolgt über das Programm PERMA, ebenfalls von der Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH. Nach Eingabe der Probandaten (im Allgemeinen Dicke, Abmessungen, Stoff etc.) wird die Messung gestartet. Als Messmodus wird „SeltenErd“ ausgewählt, was eine hohe Aufmagnetisierungsfeldstärke zur Folge hat. Während der Messung wird die Probe zunächst bis zu einer Feldstärke von ca. 2000 kA/m aufmagnetisiert und anschließend wieder entmagnetisiert. Dabei wird die Hysteresekurve, siehe Abbildung 2.2, aufgezeichnet und die Größen Remanenz, Koerzitivfeldstärke und maximales Energieprodukt ermittelt.

4.3.2 Mikroskopie

Mit Hilfe mikroskopischer Untersuchungen sollen die Orientierungen der Füllstoffpartikel optisch sichtbar gemacht werden. Die Mikroskopie kommt dabei sowohl für die Charakterisierung des Füllverhaltens an Füllstudien, sowie an fertigen Bauteilen zur Beurteilung der finalen Orientierung, zum Einsatz. Die Proben werden hierbei parallel zur Fließrichtung entnommen. Zur Beurteilung der finalen Orientierungen kommen ausschließlich Schliffe in Längsrichtung der Proben zum Einsatz. Es wird also der kleine Querschnitt parallel zur Fließrichtung betrachtet, vgl. Abb. 4.5. Zur Beurteilung der Ausrichtung während des Füllverhaltens werden die Proben betrachtet, die in Variante 2 des Spulengerätes, vgl. Abschnitt 3.1.2, hergestellt wurden. Da sich hier die Fließorientierung und die magnetische Orientierung nicht überlagern, sollte die Umorientierung optisch besser zu beurteilen sein. Diese Proben werden ebenfalls parallel zur Fließrichtung angeschliffen. Allerdings werden hierbei beide möglichen Querschnitte betrachtet. Die Präparationsrichtungen sind ebenfalls in Abb. 4.5 gezeigt.

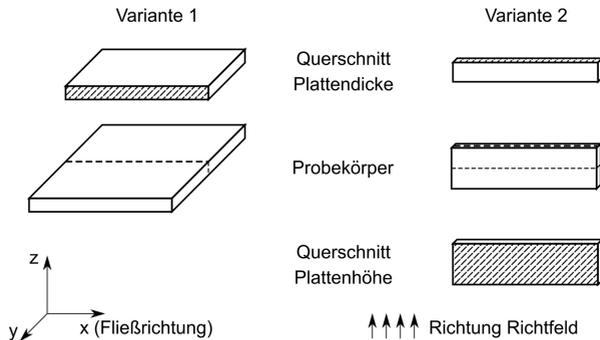


Abbildung 4.5: Darstellung der Probenpräparation für die Herstellung der Mikroskopie-Schliffe

Zur Herstellung der Schliffe werden die Proben zunächst in einem PMMA-Harz eingebettet. Nach erfolgter Aushärtung des Einbettharzes werden die Proben mittels eines Schleifgerätes präpariert. Dabei wird zunächst mit einer groben Körnung (z.B. 160er oder 320er Papier) die gewünschte Zieltiefe eingestellt. Anschließend werden die Probenoberflächen, mittels sukzessiver Verfeinerung der Körnung, von Fehlern und Präparationsartefakten (z.B.

Riefen, Ausbrüche etc.) befreit. Abschließend werden die Proben poliert und unter dem Auflichtmikroskop unter Nutzung verschiedener Vergrößerungen und Filter bewertet.

4.4 Simulation

Das Kapitel stellt die verwendeten Parameter und Modelle für die Simulation der Richtfelder in den Spritzgießwerkzeugen vor. Für die Simulation der Richtfelder und für das Ausrichtverhalten wurde die Open-Source Software „FEMM 4.2“² verwendet [136]. Bei der Software handelt es sich um ein 2-dimensionales FEM-Programm zur Lösung von planaren oder achsensymmetrischen Fragestellungen mit linearen und nicht-linearen magnetostatischen, harmonisch-magnetischen und elektrostatischen Zusammenhängen [137].

4.4.1 Parameter und Modelle

Für alle durchgeführten Berechnungen wurden identische Randbedingungen bei der Simulation verwendet. Diese sogenannten „Asymptotic Boundary Conditions“ kommen einer Berechnung ohne einen definierten Rand am Nächsten und ermöglichen eine gute Abschätzung der Lösung eines Systems ohne Randbedingung [137].

Die Simulationen des Platten- sowie des Spulenwerkzeuges beruhen auf einem achsensymmetrischen System. Die Symmetrieachse steht hierbei senkrecht auf der Trennebene und verläuft durch den Mittelpunkt der Kavität (siehe auch Abb. 3.1 und 3.3). Der Anguss, der bei beiden Werkzeugen in der Trennebene liegt, wird bei der Simulation vernachlässigt. Die Ergebnisse für die Simulation des Plattenwerkzeuges werden somit in diesem Bereich leicht verfälscht. Im Falle des Spulenwerkzeuges spielt die Verfälschung keine Rolle, da die Kavität hier vollständig mit Edelstahl umgeben ist, der aus magnetischer Sicht den Eigenschaften der Luft entspricht (siehe Tab. 4.4).

Die für die Simulationen verwendeten Daten stammen zum Teil aus der Datenbank der Berechnungssoftware selbst, aus Datenblättern und Veröffentlichungen sowie aus eigenen Werkstoffuntersuchungen. Die Materialdaten sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die Werkstoffdaten für nicht-lineare Materialien sind im Anhang in Abb. A1 auf Seite 166 festgehalten.

² „Finite Element Method Magnetics“

Tabelle 4.4: Werkstoffdaten für die magnetischen Simulationen [102, 136]

Parameter	Einheit	Stähle (leitend)		Materialien (nicht-leitend)		Permanent- magnet 677 HR ³⁾
		1.1730	416 ¹⁾	316 ²⁾	Luft	
relative Perme- abilität μ_r	[-]	siehe Anhang		1	1	1,026
Koerzitivfeld- stärke $H_{c,B}$	[kA/m]	0	0	0	0	915

¹⁾ Die Bezeichnung „416“ (AISI) entspricht dem Stahl 1.4005 (EN)
²⁾ Die Bezeichnung „316“ (AISI) entspricht dem Stahl 1.4301 (EN)
³⁾ Daten gelten nur bei Raumtemperatur, temperaturabhängige Daten sind in Abb. 2.4 zu finden

4.4.2 Simulation der Richtfelder

Im Folgenden wird auf die Simulation der Richtfeldstärke und -verläufe in den verschiedenen Spritzgießwerkzeugen eingegangen. Die Beschreibungen beziehen sich auf die schematischen Aufbauten der Werkzeuge, wie sie in Kapitel 3.1 ausführlich beschrieben sind.

Plattenwerkzeug

Für die Simulation des Plattenwerkzeuges wurde für die leitenden Bereiche das Material „1.1730“ verwendet, die magnetisch nicht leitenden Bereiche sind durch das Material „316“ beschrieben und der Permanentmagnet ist durch „677 HR“ dargestellt. Diese Zusammensetzung entspricht den in der Realität verwendeten Materialien. Die Kavitätstiefe wurde zwischen 1, 2 und 4 mm variiert und ihr wurde das Material „Luft“ zugeordnet. Für unterschiedliche Temperaturen wurde das Materialverhalten des Permanentmagneten entsprechend angepasst, siehe Abb. 2.4. Die restlichen Materialien wurden für Simulationen bei erhöhten Temperatur nicht verändert.

Spulenwerkzeug

Die Berechnung des Richtfeldes im Spulenwerkzeug basiert auf den Materialdaten, wie für das Plattenwerkzeug beschrieben. Der Dauermagnet wird hier jedoch durch eine Spulenwicklung ersetzt. Der Drahtdurchmesser der

Spulenwicklung beträgt $d = 1,6$ mm, die Windungszahl $n = 700$. Der Spulenkörper besteht in der Realität aus einem Aluminium. Da die magnetische Permeabilität von Aluminium $\mu_r = 1$ beträgt, wurde dem Spulenkörper in der Simulation das Material „Luft“ zugeordnet. Die Berechnungen wurden für verschiedene Ströme zwischen 0 und 30 A durchgeführt. Dabei wurden die zwei verbauten Spulen als in Reihe geschaltet angenommen, was einer Helmholtz-Anordnung der Spulen gleichkommt. Diese Anordnung bewirkt eine homogene Feldverteilung zwischen den beiden Spulen und somit in der Kavität [138].

5 Versuchsergebnisse

Das folgende Kapitel zeigt die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit der duroplastischen Magnetcompounds. Darüber hinaus werden anhand unterschiedlicher Füllstoffgehalte, -geometrien, Matrixmaterialien und Bauteilgeometrien die Eigenschaften dieser Materialklasse untersucht. Die Ergebnisse bezüglich der magnetischen Eigenschaften werden parallel mit dem Benchmark auf Thermoplast-Basis verglichen und eingestuft.

5.1 Thermische und rheologische Untersuchungen

Im nachfolgenden Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der thermischen und rheologischen Untersuchungen an den Ausgangsmaterialien vorgestellt. Die Untersuchungen erfolgten zum Teil direkt an den Compounds, zum Teil an dem verwendeten Blackbox-Material¹. Bei dem Blackbox-Material handelt es sich um das Standard-Harzsystem der Raschig GmbH, die Zusammensetzung wird in Kapitel 2.2.2 diskutiert.

5.1.1 Thermische Analyse

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, wurden alle duroplastischen Compounds auf einem Ko-Knetter der Firma Buss hergestellt. Hierzu wurde zunächst eine Vormischung aus Blackbox und Füllstoff hergestellt und diese dann dem Knetter zugeführt. Je nach Materialzusammensetzung wurde im Anschluss an die Knetter-Strecke zusätzlich ein Austragsextruder angehängt oder weggelassen. Die Einzelheiten hierzu sind in Kapitel 3.3.1 genannt.

Ergebnisse der DSC-Untersuchungen

Die Blackbox liegt im Ausgangszustand als Mischung von groben und feinen Partikeln, in denen die einzelnen Harz- und Härter-Komponenten getrennt

¹Das Blackbox-Material beinhaltet die eigentlichen Komponenten des Epoxid-Harzes, d.h. Harz und Härter, sowie den Katalysator und wurde für diese Arbeit von der Raschig GmbH zur Verfügung gestellt.

5. Versuchsergebnisse

voneinander untergebracht sind, vor. Die Bestimmung der Gesamtreaktionsenthalpie des Blackbox-Materials gestaltet sich entsprechend schwierig. Abbildung 5.1 zeigt die DSC-Kurven von drei verschiedenen Ausgangszuständen des Blackbox-Materials.

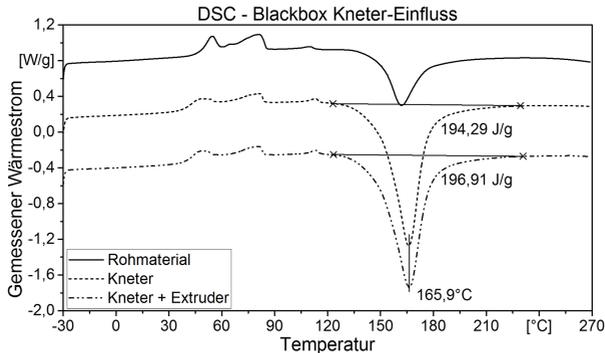


Abbildung 5.1: DSC-Kurven des Blackbox-Materials in seinen Ausgangszuständen (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)

Die obere Kurve („Rohmaterial“) zeigt die DSC-Kurve für das Blackbox-Material ohne Mischung im Knetter. Die mittlere Linie („Knetter“) beschreibt den Zustand des Blackbox-Materials, nachdem es einmal durch den Knetter gefördert wurde. Die untere Kurve („Knetter+Extruder“) stellt die DSC-Kurve für die Blackbox dar, nachdem es durch Knetter und Austragsextruder gefördert wurde. Die Einstellungen für Temperatur und Drehzahl von Knetter und Austragsextruder entsprechen dabei weitestgehend den Einstellungen der Magnetcompounds² (vgl. Abschnitt 3.3.1). Es wird ersichtlich, dass die Kurvenverläufe für die mittlere und untere Kurve nahezu identisch ausfallen, während insbesondere der Reaktionspeak (vgl. Abb. 4.1) beim Rohmaterial sehr niedrig ausfällt. Der Grund hierfür liegt in der Anlieferform des Ausgangsmaterials: Da die groben Partikel größer sind als die DSC-Tiegel, und daher noch zerkleinert werden müssen, die feinen Partikel dagegen eher staubförmig sind, kann kein optimales Mischungsverhältnis für die als Feststoffmischung vorliegenden Einzelkomponenten in der DSC erreicht werden. Nach der Mischung und Aufschmelzung im Ko-Knetter liegt das Material jedoch als

²Zur kontinuierlichen Ausbringung muss insbesondere bei höheren Füllgraden mit höheren Temperaturen im Bereich der Düse gearbeitet werden.

5. Versuchsergebnisse

Compound mit optimalen Mischungsverhältnis vor. Die Reaktionsenthalpie liegt mit 194,29 J/g bzw. 196,91 J/g bei beiden Messungen sehr nah beieinander, auch die Peaktemperatur hat sich nicht verschoben. Die vergleichsweise geringen Temperaturen im Knetter (unterhalb der Reaktionsstarttemperatur) und die schnelle Abkühlung auf einer Kühlstrecke nach der Austragung, führen dazu, dass das Material bei der Compoundierung nur wenig bis gar nicht reagiert. Als mittlere Reaktionsenthalpie für das Blackbox-Material wird daher im Folgenden mit $H_{\text{tot}} = 195,6 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ gerechnet.

Um den Einfluss des verwendeten Magnetpulvers auf die DSC-Ergebnisse der hergestellten Compounds abschätzen zu können, wurden auch die drei Pulverarten in der DSC vermessen. Hierzu ist in Abbildung 5.2 der 1. (a) und der 2. Lauf (b) der DSC-Messung des Magnetpulvers gezeigt.

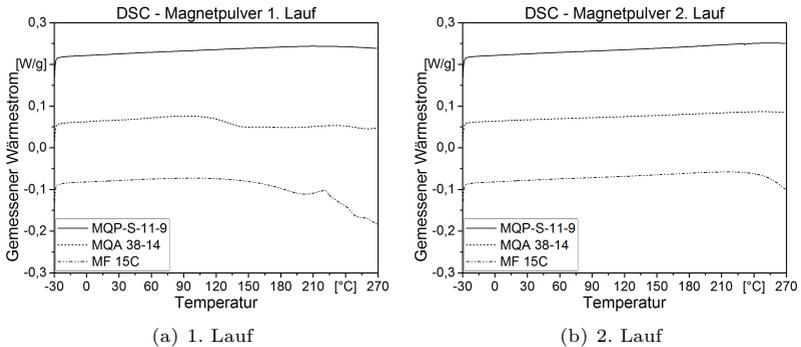


Abbildung 5.2: DSC-Messungen der Magnetpulver, 1. und 2. Lauf (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)

Die drei unterschiedlichen Magnetpulver zeigen verschiedene Verläufe in der DSC. Das Pulver MQP-S (durchgezogene Linie) zeigt nur am Ende des 1. Laufes eine leicht exotherme Reaktion. Diese sollte jedoch keinen Einfluss auf den Reaktionsbereich des Epoxid-Harzes haben, welcher bei ca. 220°C endet. Im zweiten Lauf zeigt die Kurve keine Reaktion. Im Gegensatz dazu zeigt das Material MQA38-14 (gestrichelte Linie) eine deutliche exotherme Abweichung im gemessenen Wärmestrom ab ca. 120°. Da diese Abweichung genau im Bereich der Vernetzungsreaktion liegt, besteht die Möglichkeit, dass die DSC-Messung des Compounds verfälscht wird. Auch die untere Kurve

5. Versuchsergebnisse

(Strich-Punkt-Punkt) für das Material MF15P, also das HDDR-Pulver, zeigt eine stark exotherme Reaktion ab 150°C. Auch hier besteht die Möglichkeit einer Verfälschung der Messergebnisse. Da beide Kurven im 2. Lauf keine Abweichungen mehr zeigen, oder diese erst bei Temperaturen >200° eintreten, ist davon auszugehen, dass die gezeigten Effekte irreversibel sind.

Aufgrund der gewonnen Erkenntnisse werden für die Compounds mit MQA- bzw. HDDR-Füllstoff die gemessenen DSC-Kurven von Compound und reinem Magnetpulver subtrahiert. Das Ergebnis dieser Subtraktion ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Abbildung 5.3(a) zeigt dabei die Ergebnisse für das MQA-Material, Abb. 5.3(b) die Ergebnisse für das HDDR-Material. Die dargestellten Reaktionsenthalpie sind im Folgenden immer auf den tatsächlichen Harzanteil bezogen.

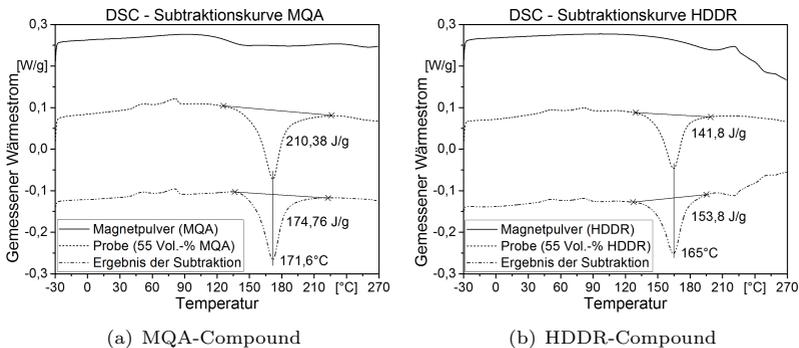


Abbildung 5.3: Ergebnisse der Subtraktionsversuche an MQA- und HDDR-Compound (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)

Für das MQA-Material wird deutlich, dass das Reaktionsverhalten des Magnetpulvers einen Einfluss auf die DSC-Messung des Compounds ausübt. Dies wird insbesondere durch das Abknicken der mittleren Kurve („Probe (55 Vol.-%MQA)“) ab ca. 120°C deutlich. Außerdem fällt die ausgewertete Reaktionsenthalpie größer aus, als für das eigentliche Blackbox-Material. Dies ist jedoch unrealistisch, da im Compound aufgrund des hohen Füllstoffgehaltes eine höhere Scherung und damit ein größerer Temperatureinfluss vorhanden sein sollte. Folglich sollte die Reaktionsenthalpie gleich oder geringer ausfallen als beim Blackbox-Material (vgl. Abb. 5.1). Durch Abzug der Kurve des reinen Magnetmaterials („Magnetpulver (MQA)“) von der Kurve

des Compounds („Probe (55 Vol.-%MQA)“) entsteht ein plausibleres Ergebnis. Sowohl der Kurvenverlauf, als auch der Wert für die Reaktionsenthalpie erscheinen realistischer. Die Reaktionspeaktemperatur im MQA-Compound wird insgesamt zu höheren Temperaturen verschoben. Statt der 166°C beim Blackbox-Material, liegt der Peak hier bei ca. 172°C.

Für das HDDR-Material (Abb. 5.3(b)) scheint das Verfahren der Kurvensubtraktion jedoch nicht geeignet. Bereits in der Messkurve des Compounds („Probe (55 Vol.-%HDDR)“) spiegelt sich die Kurve des Magnetpulvers („Magnetpulver(HDDR)“) nicht wieder. Werden beide Kurven voneinander subtrahiert, ergibt sich die untere Kurve („Ergebnis der Subtraktion“), die ungefähr ab Mitte der Härtungsreaktion einen starken Anstieg im Wärmestrom aufweist. Das weist darauf hin, dass die beobachtete exotherme Reaktion des Magnetpulvers im Compound ausbleibt. Möglicherweise ist der Grund für die exotherme Reaktion des Magnetpulvers eine Reaktion mit dem Spülgas in der DSC, die durch die Einbettung im Kunststoff und der damit verbundenen Kapselung ausbleibt. Diese Annahme scheint nicht unbegründet, da eine Lagerung des Materials unter Schutzatmosphäre empfohlen wird [139].

Zur Auswertung der weiteren DSC-Kurven wird für alle MQA-Compounds die DSC-Kurve des reinen Metallpulvers von der Messkurve abgezogen. Die Kurven für MQP-S- und HDDR-Compounds werden ohne Abzug der Kurve des reinen Pulvers ausgewertet.

Die ausgewerteten DSC-Kurven sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Es werden jeweils die zusammengehörigen Compounds gezeigt. Entsprechend zeigt Abbildung 5.4 (a) die Epoxid-Compounds mit 55 und 65 Vol.-% MQA, Abbildung 5.4 (b) die Epoxid-Compounds mit 55 und 65 Vol.-% HDDR und Abbildung 5.5 die Hybrid-Compounds mit einer Mischung aus MQA- und MQP-S-Pulver.

Das MQA-Pulver scheint einen reaktionshemmenden Einfluss auf das Epoxid-Material auszuüben. Die Peaktemperatur der Vernetzungsreaktion wird, mit steigendem Füllstoffgehalt, zunehmend in Richtung höherer Temperaturen verschoben. Während diese beim reinen Blackbox-Material noch bei 166°C liegt, wird sie bei 55 Vol.-% auf 172°C und bei 65 Vol.-% Füllstoffgehalt auf 175°C verschoben. Auch der Reaktionsstart scheint sich zeitlich immer weiter zu verzögern. Das MQA-Pulver wirkt also wahrscheinlich inhibierend auf die Vernetzungsreaktion. Die Reaktionsenthalpie wird mit stei-

5. Versuchsergebnisse

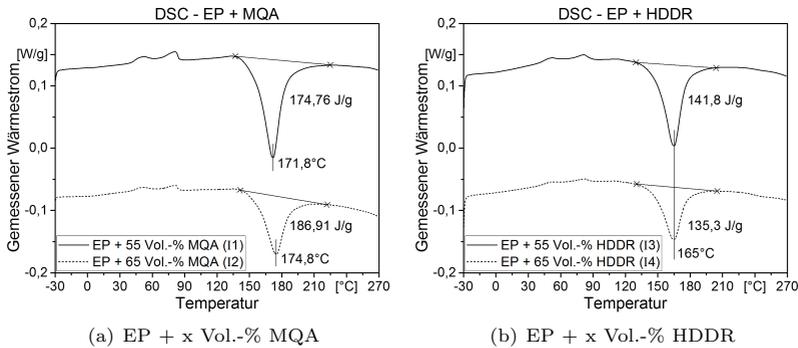


Abbildung 5.4: DSC-Kurven der Compounds mit MQA- und HDDR-Pulver (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)

gendem Füllstoffgehalt wieder größer. Die Kurve für 65 Vol.-% zeigt jedoch trotz des Abzugs der Kurve des reinen Magnetspulvers noch einen starken Abfall bei erhöhten Temperaturen. Zusammen mit dem geringen Harzanteil kann die Auswertung entsprechend schnell verfälscht werden.

Im Gegensatz zum MQA-Material zeigt das HDDR-Pulver keinen Einfluss auf die Reaktionstemperaturen. Sowohl für das 55 als auch für das 65 Vol.-% Compound liegt die Peaktemperatur der Vernetzungsreaktion bei 165°C. Die Reaktionsenthalpie nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt ab, was durchaus auf die gesteigerte Scherung und erhöhte Temperatur während des Herstellungsprozesses und einer damit verbundene Vorvernetzung zurückzuführen sein kann. Ob die Zahlenwerte für die Reaktionsenthalpie im Einzelnen auch quantitativ korrekt sind, kann nur schwer abgeschätzt werden. Allerdings wäre für das Compound mit 65 Vol.-% Füllstoffgehalt nach (5.1) [126] bereits mit einem anfänglichem Aushärtegrad von $\alpha = 30\%$ zu rechnen.

$$\alpha = \left(1 - \frac{\Delta H_{\text{gem}}}{\Delta H_{\text{tot}}}\right) * 100 \quad (5.1)$$

Ein derartig hoher Aushärtegrad könnte bereits die Fließfähigkeit des Epoxidharzes beeinflussen. Auf die weiteren Untersuchungen zu dieser Thematik wird in Abschnitt 5.1.2 und 5.1.3 eingegangen.

Abbildung 5.5 zeigt die DSC-Kurven für die unterschiedlichen Hybrid-Compounds. Auch hier zeigt sich eine Zunahme der charakteristischen Temperaturen während der Vernetzungsreaktion mit steigendem Anteil an MQA-

5. Versuchsergebnisse

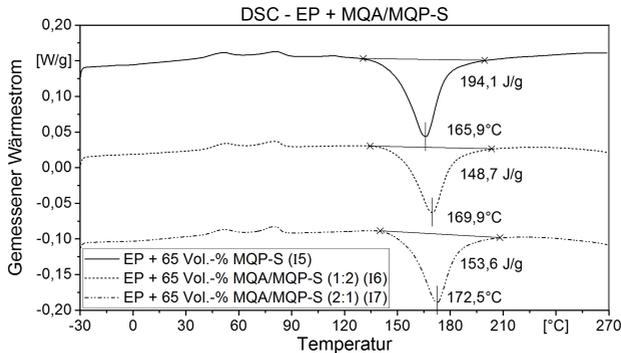


Abbildung 5.5: DSC-Kurven der Compounds mit Mischungen aus MQA- und MQP-S-Pulver (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)

Pulver. Die steigende Starttemperatur und Peaktemperatur untermauert den Verdacht der inhibierenden Wirkung des MQA-Pulvers. Die Reaktionsenthalpie für das reine MQP-S-Compound ist dem Wert für das Blackbox-Material sehr ähnlich. Die sphärische Form der Füllstoffpartikel reduziert die Scherung während der Compoundierung, entsprechend niedrige Temperaturen im Compound sind die Folge. Die beiden Compounds mit MQA-Anteil zeigen eine wesentlich geringere Reaktionsenthalpie. Das Konfidenzintervall für diese Werte ist jedoch deutlich größer, aufgrund der parallel ablaufenden Reaktion im MQA-Material. Auch bei den Compounds mit Mischungen aus MQA- und MQP-S-Pulvern ist eine Zunahme der Reaktionsenthalpie mit steigendem Gehalt an MQA-Pulver zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen kann die erhöhte Reaktionstemperatur sein: Die Steigerung der Reaktionstemperaturen führt dazu, dass selbst durch die höhere Scherung bei erhöhten MQA-Gehalt die Vernetzungstemperatur während der Compoundierung nicht erreicht wird und die Vorvernetzung entsprechend geringer ausfällt. Laut den DSC-Kurven verschiebt sich die Starttemperatur der Vernetzung von ca. 120°C auf ca. 140°C bei 65 Vol.-% Füllstoffgehalt. Entsprechend zeigen höhere Füllstoffgehalte größere Reaktionsenthalpien. Für die Verarbeitung bedeutet dies höhere Härtungstemperaturen oder längere Vernetzungszeiten, gleichzeitig kann aber auch die Prozesssicherheit davon profitieren: Die höheren Vernetzungstemperaturen können dazu führen, dass im Spritzgießzylinder die Vernetzung ebenfalls später einsetzt und die möglichen Standzeiten im Zylinder verlängert werden.

Berechnung der Reaktionskinetik

Um das Verhalten der duroplastischen Formmassen im Spritzgießen und anderen Verfahren beurteilen zu können, ist es notwendig die Reaktionskinetik der Materialien zu kennen. Zur Abbildung der Reaktionskinetik von Duroplasten existieren verschiedene Modelle. Im Falle der verwendeten Epoxidharze hat sich das Modell von Kamal und Sourour [140] als geeignet erwiesen. Weitere Hintergrundinformationen zu den verschiedenen Modellen und dem Vorgehen bei der Berechnung sind in [141] zu finden. Das Kamal-Sourour-Modell zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Aushärtung von 0% ungleich 0 ist, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit tritt dabei zwischen 0 und 100% Vernetzung auf. Zum besseren Verständnis sind die drei Grundtypen der Vernetzungsreaktion in Abb. 5.6 dargestellt.

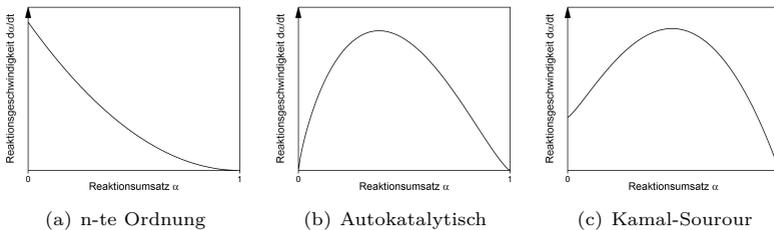


Abbildung 5.6: Unterschiedliche Reaktionstypen zur Beschreibung der Reaktionskinetik von Duroplasten

Formel (5.2) zeigt die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{d\alpha}{dt}$ mit Hilfe des Kamal-Sourour-Modells:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \alpha^m)(1 - \alpha^n) \quad (5.2)$$

Dabei ist α der Vernetzungsgrad, T die anliegende Temperatur, R die universelle Gaskonstante³, E_1 und E_2 sind die Aktivierungsenergien, A_1 und A_2 bilden die pre-exponentiellen Faktoren und m und n beschreiben die Ordnung der Reaktion. Die Aktivierungsenergien, pre-exponentiellen Faktoren und Exponenten werden anhand einer Vielzahl (mindestens drei) dynamischer DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten bestimmt. Im Falle dieser Arbeit wurden dazu die Heizraten 10, 20 und 40 K/min verwendet.

³R = 8,3144598 $\frac{J}{molK}$

5. Versuchsergebnisse

Die Werte der unterschiedlichen Parameter zur Beschreibung der Reaktionskinetik des eingesetzten, ungefüllten Blackbox-Materials sind in Tabelle 5.1 gezeigt.

Tabelle 5.1: Parameter für das Kamal-Sourour-Modell

Parameter	Einheit	Wert
A_1	-	21643,8
A_2	-	1,08E08
E_1	$\frac{J}{mol}$	80922,35
E_2	$\frac{J}{mol}$	80947,29
m	-	0,6232
n	-	0,92797

In Abbildung 5.7 ist der Vergleich zwischen realer Messung und der Berechnung des Kamal-Sourour-Modells dargestellt. Die Punkte zeigen dabei den tatsächlich errechneten Wert aus der DSC-Kurve nach Gleichung (4.2) und die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Werte nach Kamal-Sourour dar.

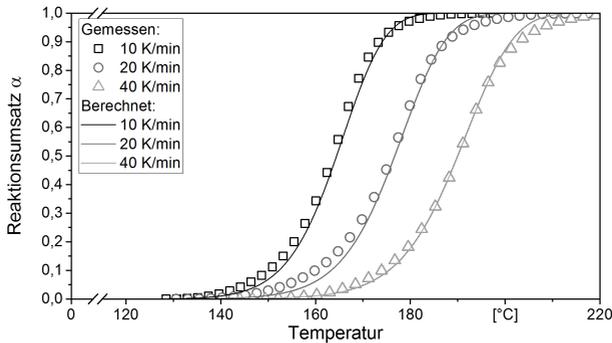


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Werte für den Reaktionsumsatz

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den tatsächlich ermittelten Werten aus der DSC-Kurve und den errechneten Werten nach Kamal-Sourour. Mit Hilfe des Modells kann nun theoretisch für jeden Temperaturverlauf der Aushärtegrad des Materials bestimmt werden. Fiktiv ist hierfür in Abbildung 5.8 ein solcher Verlauf für einen Spritzgießprozess dargestellt.

Angenommen wird dabei, dass das Material im Zylinder vor dem ersten Schuss innerhalb von 10 s (Dosierzeit) von Raumtemperatur auf ca. 90°C erhitzt wird. Anschließend verweilt das Material für 30 s im Schneckenraum. Dann wird es innerhalb von 10 s in das Werkzeug eingespritzt, wobei die Werkzeugtemperatur 180°C beträgt. Weiterhin wird angenommen, dass das Material innerhalb von 15 s, von Beginn des Einspritzens an, auf die Werkzeugtemperatur erhitzt wird. Für den eingeschwungenen Zustand wird weiterhin angenommen, dass die Formmasse ca. 2 Zyklen im Zylinder verweilt. Der Einfachheit halber wird mit dem Worst-Case gerechnet, dass das Material während dieser zwei Zyklen dauerhaft den vollen 90°C ausgesetzt ist.

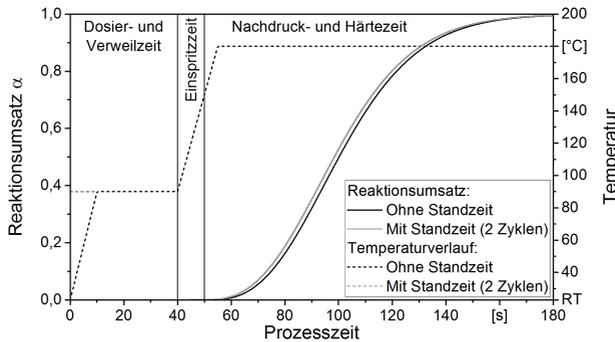


Abbildung 5.8: Beispielrechnung zum Reaktionsumsatz anhand eines fiktiven Spritzgießprozesses

Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, lässt sich anhand des Kamal-Sourour-Modells nun für jeden Temperatur-Zeit-Verlauf der Reaktionsumsatz im Material zu jedem Zeitpunkt berechnen, immer unter der Voraussetzung, dass die Heizraten bekannt oder hinreichend genau abschätzbar sind. Trotz der fiktiv gewählten Parameter für das Beispiel kann gesagt werden, dass während der Dosier- und Einspritzphase nahezu keine Reaktion im Material stattfindet. Entsprechend kann die Reaktion im Falle des verwendeten Blackbox-Materials bis zum Ende der Einspritzphase vernachlässigt werden. Auch für längere Standzeiten im Zylinder zeigt sich keine nennenswerte Vernetzung bis das Material in das Werkzeug eintritt. Zwischen der Anfahr- und der eingeschwungenen Kurve zeigt sich auch in der Vernetzung im Werkzeug nur ein marginaler Unterschied.

Ergebnisse der TGA-Untersuchungen

Ziel der TGA-Untersuchungen ist es, die Zersetzungstemperatur des Epoxidharzes zu bestimmen und gleichzeitig den tatsächlichen Füllstoffgehalt der Compounds zu ermitteln. Stellvertretend für alle Compounds werden lediglich das Blackbox-Material und das Compound mit 55 Vol.-% MQA betrachtet. Die Aufheizkurven für beide Materialien, je einmal unter Luft- und einmal unter Stickstoff-Atmosphäre, zeigt Abbildung 5.9.

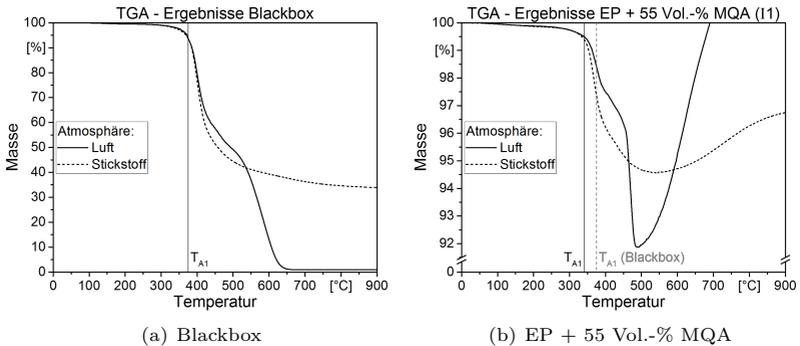


Abbildung 5.9: Ergebnisse der TGA-Untersuchung des Blackbox-Materials und des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA

Die thermooxidative Zersetzung (Luft-Atmosphäre) des Epoxidharzes verläuft zweistufig (Abb. 5.9 (a)) und führt zu einer vollständigen Zersetzung. Bei der rein thermischen Zersetzung (Stickstoff-Atmosphäre) bleibt eine Restmasse von ca. 34% erhalten. Die Starttemperatur T_{A1} , bestimmt nach DIN EN ISO 11358-1 [129], liegt, sowohl für die Messung an Luft als auch für die Messung an Stickstoff, bei ca. 375°C. Abbildung 5.9 (b) zeigt die TGA-Kurven unter Luft- und Stickstoff-Atmosphäre für das Compound EP + 55 Vol.-% MQA (I1). Sowohl für die Luft-, als auch für die Stickstoff-Atmosphäre ist eine deutliche Massezunahme zu erkennen. Unter Luft-Atmosphäre beträgt die Massezunahme im Vergleich zum Ausgangszustand am Ende der Messung über 10%. Unter Stickstoff-Atmosphäre ist über die Gesamtmessung ein Masseverlust zu beobachten, ab 500°C nimmt die Masse jedoch wieder zu. Zudem wird durch die Zugabe des Magnetpulvers die Zersetzungreaktion hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, wurde in beiden Diagrammen die Starttemperatur T_{A1} für das reine

Blackbox-Material vermerkt. Eine mögliche Erklärung hierfür lässt sich in der höheren Wärmeleitfähigkeit und der veränderten Wärmekapazität der Compounds finden, wodurch die Wärme in der Messzelle schneller von dem Compound aufgenommen wird.

Aufgrund der Überlagerung von Zersetzung des Blackbox-Materials und Oxidation des Magnetpulvers ist es nicht möglich, den Füllstoffgehalt der Compounds mittels TGA zu bestimmen. Aber auch andere Methoden zur Bestimmung des Füllstoffgehaltes der Compounds sind schwierig umzusetzen. So zum Beispiel die Dichtebestimmung, weil sich bei der Verarbeitung sowohl die Dichte des Matrixmaterials als auch die Dichte des Füllstoffes unter Temperatureinfluss verändern (Vernetzungsreaktion, Oxidation der Füllstoffe). Eine einfache Veraschung der Proben würde auf Grund der Oxidation des Magnetpulvers ebenfalls keine verlässlichen Werte liefern. Eine genaue Bestimmung des Füllstoffgehaltes der verschiedenen Compounds ist somit nicht möglich. Für Berechnungen, die eine Kenntnis des Füllstoffgehaltes voraussetzen wurde entsprechend mit den theoretischen Füllstoffgehalten gearbeitet.

5.1.2 Rotationsviskosimeter

Neben der Charakterisierung des Blackbox-Materials in der DSC und TGA, wurde es zusätzlich im Platte-Platte-Rheometer untersucht. Hierfür wurden Proben verwendet, die sowohl über den Knetter, als auch über den Austrags-extruder des verwendeten Buss-Kneters hergestellt wurden. Gemessen wurde das Material sowohl bei unterschiedlichen Heizraten, als auch isotherm bei unterschiedlichen Temperaturen. Diese Untersuchungen sollten Erkenntnisse zum Materialverhalten bei der Verarbeitung liefern. Darunter fällt neben den möglichen Standzeiten in der Maschine auch der Einfluss der Werkzeugtemperatur auf den Aushärteverlauf des Matrixmaterials. Darüber hinaus soll ein Vergleich der minimalen Viskositäten von Epoxidharz und den aus der Literatur bekannten Werten des Polyamid 12 möglich werden. Ein wesentlicher Grundgedanke für den Einsatz von Duroplasten, insbesondere Epoxidharzen, ist die geringere Viskosität des Matrixmaterials (vgl. Kapitel 1) im Vergleich zum Thermoplasten.

In Abbildung 5.10 sind die Messungen bei unterschiedlichen Heizraten sowohl über der Temperatur (a), als auch über der Zeit (b) aufgetragen. Es wurde mit Heizraten von 2, 5 und 10 K/min gearbeitet. Die Genauigkeit der Messung wurde durch Wiederholversuche verifiziert [54].

5. Versuchsergebnisse

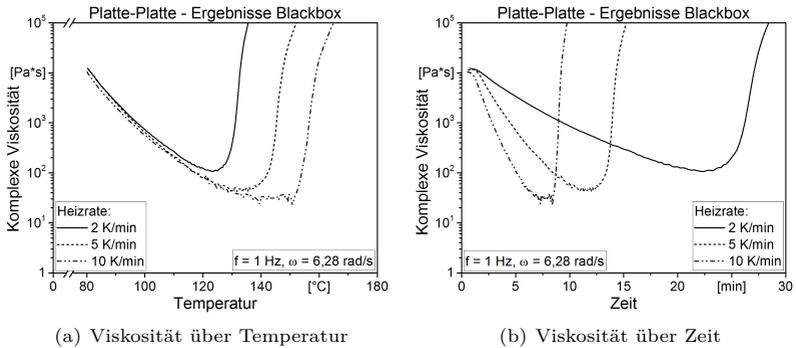


Abbildung 5.10: Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Heizrate; $d = 12 \text{ mm}$; $h = 1 \text{ mm}$; $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$

Die Auftragung der Viskosität über der Temperatur zeigt sehr gut den anfänglichen gleichmäßigen Abfall der Viskosität, der sich nahezu unabhängig von der Heizrate einstellt. Je geringer die Heizrate, desto länger verweilt das Material bei einer entsprechenden Temperatur. Umso früher setzt folglich die Vernetzung des Materials ein. Dies führt dazu, dass der Anstieg der Viskosität bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Je höher die gewählte Heizrate, desto niedriger wird der Wert der minimalen Viskosität. Im Falle der 10 K/min wird eine minimale Viskosität von ca. $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ erzielt. Zum Vergleich: Ein ungefülltes Polyamid 6 zeigt bei Temperaturen von 280°C und vergleichbarem Messaufbau eine Viskosität von ca. $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [4]. Auch die anderen, in der Arbeit von Drummer verwendeten, Polyamide zeigen ähnliche Viskositäten. Das Epoxid als Matrixmaterial weist also tatsächlich eine niedrigere Grundviskosität auf als typische thermoplastische Werkstoffe, die zur Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete zum Einsatz kommen. Da sich bei spritzgießbaren Duroplasten aber die Viskositätsverläufe nicht in Aufschmelz- und Aushärtekurve aufteilen lassen (vgl. Abb. 2.8), kann die tatsächliche minimale Viskosität dieser Materialien nur abgeschätzt werden.

Bei Auftragung der Viskosität über der Messdauer (Abb.5.10(b)) wird der bereits angesprochene Effekt der Verweildauer bei einer bestimmten Temperatur deutlich. Während bei einer Heizrate von 2 K/min der Viskositätsanstieg erst nach ca. 25 min eintritt, findet dieser für die Heizrate von 10 K/min

5. Versuchsergebnisse

bereits nach knapp 7 min statt. Entsprechend lässt sich sagen, dass in Bereichen mit langsamen Temperaturanstiegen (z.B. in der Bauteilmitte) zwar die theoretische Ausrichtzeit im Spritzgießwerkzeug größer ausfällt, die minimale Viskosität und damit der Widerstand gegen eine Umorientierung höhere Werte annimmt. An dieser Stelle sei nochmals auf die Arbeit von Drummer verwiesen, wo mittels Prüfsuspensionen mit unterschiedlichen Viskositäten die Ausrichtzeiten von Magnetpartikeln beschrieben wurden [4]. Hier konnte der Einfluss der Viskosität auf die Orientierungszeit in Abhängigkeit des Richtfeldes nachgewiesen werden.

Für die Verarbeitung von duroplastischen Formmassen ist es weiterhin wichtig die maximal zulässigen Verweilzeiten im Zylinder zu kennen. Hierzu wurden auch isotherme Messungen am Blackbox-Material durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

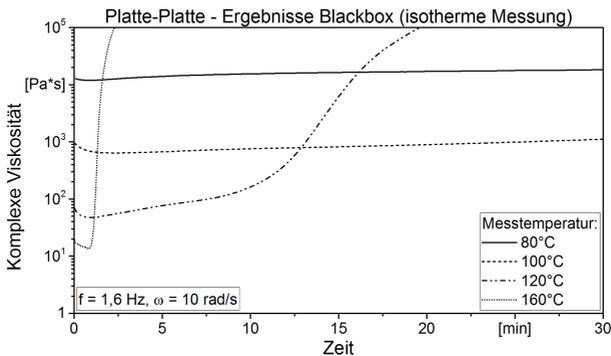


Abbildung 5.11: Komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Messdauer; $d = 12 \text{ mm}$; $h = 1 \text{ mm}$; $\omega = 10 \text{ rad/s}$

Die Messungen bei 80 und 100°C zeigen keinen nennenswerten Anstieg der Viskosität über der Zeit. Eine Erhöhung der Messtemperatur um 20°C bewirkt jedoch eine Verringerung der Viskosität um eine Dekade. Bei der Messung bei 120°C steigt die Viskosität bereits nach 10 min signifikant an. Auch hier sinkt die minimale Viskosität nochmals um eine Dekade. Die vierte Kurve zeigt die Messung der Viskosität bei 160°C. Die Reaktion im Material setzt bereits so schnell ein, dass die minimale Viskosität nicht auswertbar ist. Im Falle des Blackbox-Materials ist es zwar möglich, allerdings muss da-

von ausgegangen werden, dass die Vernetzung des Materials bereits in vollem Gange ist, bevor die Messung gestartet werden kann. Die minimal gemessene Viskosität liegt hier mit ca. 15 Pa*s erwartungsgemäß niedriger als in den Temperatursweeps. Allerdings steigt die Viskosität aufgrund der schnellen Aushärtungsreaktion nach ca. 30 s stark an.

Eine Messung der Viskosität an den Magnetcompounds war mittels des Platte-Platte-Rheometer trotz aufwendiger Probenvorbereitung nicht möglich bzw. nicht reproduzierbar. Der Grund hierfür ist möglicherweise die Partikelgröße. Diese beträgt im Mittel 100 μm und ein Partikel kann somit im schlimmsten Fall 1/10 des Messspalts für sich einnehmen. Auch das Mörsern des Granulates und anschließendes Pressen in Tablettenform, wie es sonst bei der Messung von duroplastischen Formmassen üblich ist [142], war nicht zielführend, da dadurch die Füllstoffpartikel ebenfalls zerstört und das Messergebnis entsprechend verfälscht wurde.

5.1.3 Brabender

Um dennoch eine rheologische Charakterisierung der verwendeten Compounds durchführen zu können, wurde auf die Brabender-Methode zurückgegriffen. Dabei wurden die Compounds unter identischen Messbedingungen gemessen und gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in die Herkunft der Materialien aufgeteilt: In Raschig- und IPF-Compounds. Die Raschig-Compounds wurden ausschließlich auf dem Plattenwerkzeug verarbeitet, während die IPF-Compounds auf dem Spulenwerkzeug zum Einsatz kamen.

Raschig-Compounds

Die Raschig-Compounds haben bereits während des Herstellungsprozesses eine thermische Alterung im Ofen erfahren. Um den Einfluss dieser Voralterung auf das Verarbeitungsverhalten und auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden von zwei Compounds vor der thermischen Behandlung Proben entnommen. Das Ergebnis der Brabender-Untersuchung ist in Abb. 5.12(a) dargestellt.

Die thermische Alterung der Compounds führt zu einer geringfügigen Zunahme der minimalen Viskosität, die Reaktionszeit t_R (siehe Tab. 5.2) wird dabei jedoch deutlich reduziert. Auch der Verlauf der Drehmomentenkurve ändert sich, d.h. der Anstieg während der Vernetzung beginnt früher, als bei

5. Versuchsergebnisse

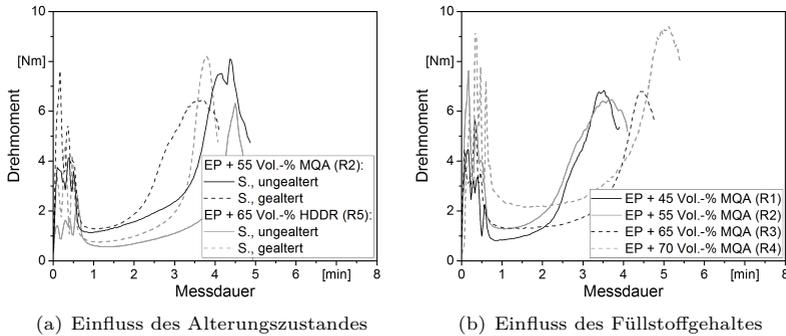


Abbildung 5.12: Drehmoment über Messdauer, in Abhängigkeit vom Alterungszustand und Füllstoffgehalt; $T = 140^{\circ}\text{C}$

der ungealterten Formmasse. Die Steigerung der minimalen Viskosität und die schnellere Viskositätszunahme sollte sich im Spritzgießprozess durch höhere Spritzdrücke bemerkbar machen. Gleichzeitig sollte es möglich sein, die Zykluszeit durch die Voralterung zu verkürzen. Der Einfluss der Viskosität auf die magnetischen Eigenschaften wird in Kapitel 5.3.1 gezeigt.

Die in Abbildung 5.12 (b) dargestellten Ergebnisse zeigen den Einfluss des Füllstoffgehaltes auf das Drehmoment und die Messdauer bei den MQA-Compounds. Die Compounds weisen mit steigendem Füllstoffgehalt ein steigendes minimales Drehmoment M_b auf, gleichzeitig nimmt die Reaktionszeit mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Die Zahlenwerte für die Verweilzeit t_v , die Reaktionszeit t_R und das minimale Drehmoment M_b sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass das mit HDDR-Pulver gefüllte Material deutlich geringere Drehmoment-Werte, gleichzeitig aber ähnliche Reaktionszeiten wie die MQA-Compounds, aufweist. Daraus lässt sich schließen, dass ein ähnlicher Vernetzungsgrad vorliegt, die Geometrie der Füllstoffpartikel aber die Messwerte im Hinblick auf eine einfachere Verarbeitung positiv beeinflusst. Im Gegensatz zu dem mit 55 Vol.-% MQA-Pulver gefüllten Compound, weist das mit 65 Vol.-% HDDR gefüllte Compound deutlich geringere Werte im Drehmoment (0,56 statt 1,14 Nm) auf. Auch die gealterte Variante des HDDR-Compound zeigt, gegenüber dem gealterten Pendant mit 65 Vol.-% MQA, ein deutlich geringeres minimales Drehmoment (0,75 statt

Tabelle 5.2: Charakteristische Werte der Brabender-Messung für die Raschig-Compounds (Epoxidharz)

Compound	t_V [min]	t_R [min]	M_b [Nm]
Abbildung 5.12(a)			
55 Vol.-% MQA (R2), ungealtert	1,70	3,46	1,14
55 Vol.-% MQA (R2), gealtert	1,32	2,79	1,29
65 Vol.-% HDDR (R5), ungealtert	2,36	3,83	0,56
65 Vol.-% HDDR (R5), gealtert	2,13	3,18	0,75
Abbildung 5.12(b)			
45 Vol.-% MQA (R1), gealtert	1,46	2,71	0,81
55 Vol.-% MQA (R2), gealtert	1,70	3,46	1,14
65 Vol.-% MQA (R3), gealtert	2,53	3,83	1,29
70 Vol.-% MQA (R4), gealtert	2,52	4,15	2,17

1,29 Nm), trotz kürzerer Reaktionszeit (3,18 statt 3,83 min): Ein weiteres Indiz für die bessere Verarbeitbarkeit der HDDR-Compounds.

IPF-Compounds

Die Messung der IPF-Compounds mittels des Brabender-Messkneters erfolgte ohne Alterung der Materialien. Die einzigen Unterschiede zwischen den Materialien bestehen in den Prozesstemperaturen während der Compoundierung sowie in der Art und Weise des Materialaustrags (vgl. Kapitel 4.2.1). In Abbildung 5.13 ist der Einfluss des Füllstoffes (a) und der Matrix (b) auf den Drehmomentverlauf dargestellt.

Das niedrigste minimale Drehmoment M_b wird beim Compound mit dem Füllstoff MQP-S gefunden. Offensichtlich führt die sphärische Form der Füllstoffpartikel zu diesem Effekt. Die beiden Compounds mit HDDR- und MQA-Pulver zeigen einen vergleichbaren minimalen Wert für das Drehmoment. Das deckt sich nicht mit den Ergebnissen mit den Raschig-Compounds, da diese mit dem Ziel einer vergleichbaren Reaktionszeit t_R unterschiedlich lang gealtert wurden. Auffällig sind auch die stark unterschiedlichen Reaktionszeiten für die verschiedenen Füllstoffe, siehe Tab. 5.3. Das Compound mit 65 Vol.-% MQA hat bei der Compoundierung die niedrigsten Massetemperaturen der drei Compounds gezeigt, siehe Tab. A1. Außerdem wurde bereits in der DSC festgestellt, dass die Vernetzungsreaktion beim MQA-Material erst bei hö-

5. Versuchsergebnisse

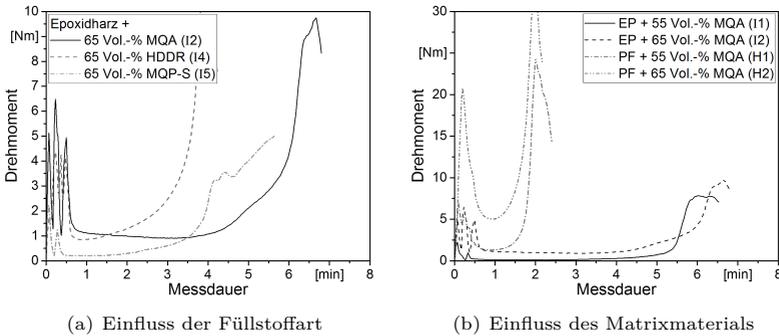


Abbildung 5.13: Drehmoment über Messdauer, in Abhängigkeit von Füllstoffart und Matrixmaterial; $T = 140^{\circ}\text{C}$

heren Temperaturen startet. Der Füllstoff hat also nicht nur Einfluss auf die minimale Verarbeitungsviskosität, sondern auch auf das Härungsverhalten der Epoxide.

Der Einfluss des Matrixmaterials auf die Messwerte der Brabender-Messung ist ebenfalls deutlich erkennbar. Während die Epoxid-Compounds eine sehr lange Vernetzungszeit und eine geringe Viskosität aufweisen, zeigen die Phenolharz-Compounds bereits nach einer Messdauer von einer Minute einen starken Anstieg des gemessenen Drehmomentes, siehe Abb. 5.13 (b). Inwiefern das ermittelte minimale Drehmoment bei den Phenolharzen tatsächlich der Realität entspricht, lässt sich anhand der vorliegenden Messungen nicht bestimmen. Es ist davon auszugehen, dass bei Erreichen des minimalen Drehmomentes die Vernetzung bereits soweit fortgeschritten ist, dass sich die Aufschmelz- und Vernetzungskurve überlagern.

Um das Verarbeitungs- und Ausrichtverhalten der MQA-Füllstoffe zu verbessern, wurden Hybridmischungen mit MQP-S-Pulver hergestellt. Die Ergebnisse der Brabender-Messungen sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

Analog zu den Untersuchungen mit den unterschiedlichen Füllstoffen, lässt sich mit steigendem Anteil an MQP-S im Compound eine Verringerung des minimalen Drehmomentes M_b erkennen. Bereits ein Mischungsverhältnis von 66 : 33 (MQA : MQP-S) zeigt eine überproportionale Abnahme des Drehmomentes von 0,9 Nm auf 0,33 Nm. Der niedrigste Wert für das minimale Dreh-

5. Versuchsergebnisse

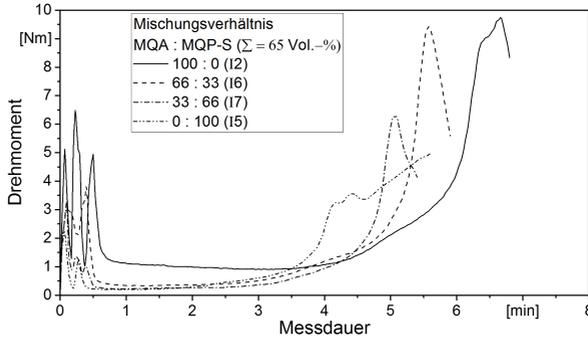


Abbildung 5.14: Drehmoment über Messdauer, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis MQA : MQP-S; $T = 140^{\circ}\text{C}$

moment wird bei der Verwendung von 100% MQP-S mit 0,2 Nm erreicht. Das Drehmoment und damit die Viskosität des Compounds, wird durch die Zugabe von MQP-S-Pulver um bis zu 77% reduziert. Die Aushärtezeit nimmt mit steigendem Gehalt des sphärischen Pulvers ab. Die Ergebnisse decken sich mit den DSC-Untersuchungen (vgl. Abb. 5.5). Auch hier wurde mit sinkendem MQA-Gehalt eine Erniedrigung der charakteristischen Reaktionstemperaturen beobachtet. Andererseits können auch die Prozesstemperaturen während der Compoundierung die Abnahme der Reaktionszeiten begründen. Diese sind mit steigendem Gehalt an MQP-S angestiegen, möglicherweise ist die Vernetzung also bereits vorangeschritten. Die Einflüsse von Pulvereigenschaften und Compoundierung auf die Verarbeitbarkeit müssen demnach bereits bei der Compoundierung berücksichtigt werden. Die Übersicht zu den Prozessparametern bei der Compoundierung ist im Anhang auf Seite 167 zu finden.

Die Zahlenwerte für die Brabender-Messungen an den IPF-Compounds sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Abschließend wurde der Temperatureinfluss auf die Fließ-Härtungs-Eigenschaften des Epoxidharzes untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 gezeigt.

Hier zeigt sich, analog zu den Ergebnissen des Platte-Platte-Rheometers, dass mit steigender Messtemperatur die Viskosität geringer wird und gleichzeitig die Aushärtezeit stark verkürzt wird. Im Gegensatz zur Messung am

5. Versuchsergebnisse

Platte-Platte-Rheometer zeigt die Messung am Brabender-Messkneteter nur eine geringe Abnahme der minimalen Viskosität. Da auf Grund der zu geringen Viskosität des Blackbox-Materials keine Vergleichsmessungen am Brabender-Kneteter möglich waren, lässt sich über den Hintergrund nur spekulieren.

Tabelle 5.3: Charakteristische Werte der Brabender-Messung für die IPF-Compounds

Compound	t_v [min]	t_R [min]	M_b [Nm]
Abbildung 5.13(a)			
EP + 65 Vol.-% MQA (I2)	4,18	5,88	0,90
EP + 65 Vol.-% HDDR (I4)	2,24	3,42	0,84
EP + 65 Vol.-% MQP-S (I5)	2,37	3,81	0,20
Abbildung 5.13(b)			
EP + 55 Vol.-% MQA (I1)	4,85	5,47	0,12
EP + 65 Vol.-% MQA (I2)	4,18	5,88	0,90
PF + 55 Vol.-% MQA (H1)	1,28	1,6	1,30
PF + 65 Vol.-% MQA (H2)	0,92	1,7	5,00
Abbildung 5.14			
100 : 0 (MQA : MQP-S)(I2)	4,18	5,88	0,90
66 : 33 (MQA : MQP-S)(I6)	3,57	5,11	0,33
33 : 66 (MQA : MQP-S)(I7)	3,46	4,57	0,22
0 : 100 (MQA : MQP-S)(I5)	2,37	3,81	0,20

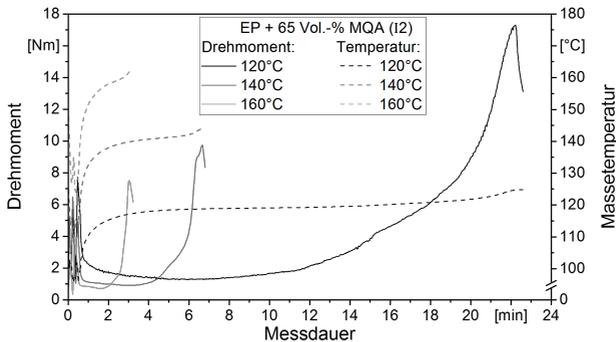


Abbildung 5.15: Einfluss der Messtemperatur auf das gemessene Drehmoment; EP + 65 Vol.-% MQA

5.2 Fließverhalten der Compounds im Magnetfeld

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zum Einfluss des Magnetfeldes auf das Fließverhalten der Compounds vorgestellt. Neben diversen Füllstudien wurde auch untersucht, wie sich die Zuschaltdauer und der Zuschaltzeitpunkt des Magnetfeldes auf das Fließverhalten und letztendlich auf die magnetischen Eigenschaften der Bauteile auswirken.

5.2.1 Füllstudien

Zur Beurteilung des Fließverhaltens der verschiedenen Compounds wurden Füllstudien mit und ohne Zuschaltung des Richtfeldes in der Kavität angefertigt. Anhand der gedrehten Kavität („Variante 2“; vgl. Abbildung 3.4) soll gezeigt werden, wie sich die magnetisch anisotropen Partikel während der Formfüllung ausrichten. Wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben, zeichnet sich die gedrehte Kavität von Variante 2 besonderes dadurch aus, dass das Magnetfeld nicht in der Dickenrichtung der Platte verläuft. Entsprechend müssen sich die plättchenförmigen Partikel des verwendeten MQA-Materials aus ihrer fließ-induzierten Orientierung herausdrehen, was eine Beurteilung der Partikelorientierung im Auflichtmikroskop erleichtert. Da es sich bei den MQA-Partikeln ausschließlich um plättchenförmige Partikel handelt, soll im Folgenden nur auf die Füllstudien mit diesem Pulver als Füllstoff eingegangen werden. Die Erkenntnisse aus den Füllstudien mit dem HDDR-Pulver werden im Anschluss kurz zusammengefasst, die Bilder sind im Anhang von Seite 166 bis 174 zu finden.

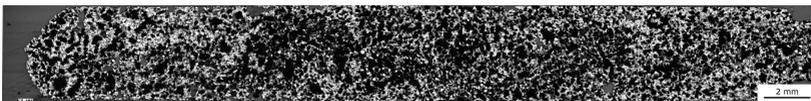
Zur Veranschaulichung der Bauteilfüllung wurden vier verschiedene Compounds in „Variante 2“ verarbeitet, je zwei Duroplast- und zwei Thermoplast-Compounds. Wie bereits in Kapitel 4.2.1, Tabelle 4.1, beschrieben, konnten nur die Duroplast-Compounds mit 55 Vol.-% Füllstoffgehalt verarbeitet werden, da bei den Compounds mit 65 Vol.-% die gespritzten Platten beim Öffnen des Werkzeuges stark beschädigt wurden.

Die Füllstudien wurden jeweils in Dicken- und Breitenrichtung parallel zur Fließrichtung angeschliffen, vgl. Kapitel 4.3.2. Die Abbildungen A2 bis A9 im Anhang zeigen die Füllstudien vor dem Einbetten und Anschleifen. Es fällt auf, dass das Füllverhalten der beiden Thermoplastcompounds ohne Magnetfeld ähnlich ausfällt. Beide Compounds zeigen einen unverdichteten Bereich, der mit hoher Wahrscheinlichkeit aus einer Freistrahlförmigkeit

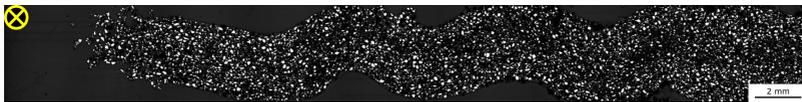
resultiert und einen verdichteten Bereich in der Nähe des Angusses. Die Duroplast-Compounds hingegen zeigen ein unterschiedliches Erscheinungsbild: Die Füllstudie mit dem MQA-Füllstoff zeigt einen guten Wandkontakt und eine Fließfront, die eher auf eine Dehnströmung schließen lässt. Bei dem mit HDDR-Material gefüllten Compound zeigt sich stattdessen eine deutliche Freistrahnbildung. Lediglich im Bereich des Angusses kann ein Wandkontakt beobachtet werden.

Bei Betrachtung der Proben, die im Magnetfeld abgemustert wurden, fällt eine deutliche Veränderung des Füllverhaltens gegenüber den Platten ohne Magnetfeld auf. Dafür ähneln sich die Erscheinungsbilder von Duro- und Thermoplast: Bei beiden Duroplast-Compounds zeigt sich deutlich, dass im unverdichteten Bereich lamellenartige Strukturen ausgebildet werden, die in Richtung des anliegenden Magnetfeldes zeigen. Wenn auch in abgeschwächter Form, zeigt sich dieses Phänomen ebenfalls bei den Thermoplast-Compounds.

Im Folgenden soll auf die Schlifffbilder eingegangen werden. Es sind immer die Bilder ohne und mit Richtfeld eines Compounds direkt gegenübergestellt. Die Fließrichtung bei allen gezeigten Schlifffbildern ist von rechts nach links, die Richtung des Magnetfeldes ist in den einzelnen Bildern entsprechend gekennzeichnet. Abbildung 5.16 zeigt den Querschnitt der Platte des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1) parallel zur Fließrichtung.



(a) EP + 55 Vol.-% MQA (I1), ohne Richtfeld



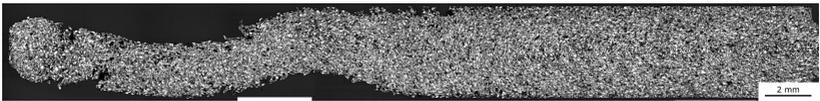
(b) EP + 55 Vol.-% MQA (I1), mit Richtfeld

Abbildung 5.16: Füllstudien mit EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Variante 2: Querschnitt der Platte; $V = 3,4 \text{ cm}^3$; Starke Freistrahnbildung durch Einschalten des Magnetfeldes sowie Ausrichtung der Partikel in der Betrachtungsebene.

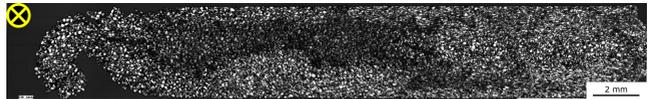
Die Betrachtung der Übersichtsbilder aus 5.16 zeigt zunächst eine hohe Porosität des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1). Eine fließinduzierte Füllstofforientierung bei der Verarbeitung ohne Magnetfeld lässt sich nicht

erkennen. Bei der Gegenüberstellung mit der Füllstudie bei zugeschaltetem Magnetfeld zeigt sich dennoch ein Unterschied in der Formfüllung: Während bei Füllung ohne Magnetfeld so gut wie kein Freistrah zu erkennen ist, zeigt sich bei der Verarbeitung mit Magnetfeld ganz deutlich ein derartiger Effekt. Das Material liegt nur teilweise am Werkzeug an. Darüber hinaus lässt sich eine Orientierung der Magnetpartikel bei der Abmusterung mit Magnetfeld erahnen: Das Magnetfeld kommt senkrecht aus der Abbildungsebene heraus. Entsprechend Abb. 3.4 liegen die Plättchen dann optimal ausgerichtet vor, wenn ihre größte Oberfläche zu sehen ist. Sehr viele der Partikel zeigen eine vergleichsweise große Oberfläche, sind also bereits mit Eintritt in die Kavität gut im Magnetfeld ausgerichtet.

In Abbildung 5.17 ist die Füllstudie mit dem Compound PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1) gezeigt. Gezeigt ist auch hier der Querschnitt der Plattendicke, parallel zur Fließrichtung.



(a) PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1), ohne Richtfeld



(b) PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1), mit Richtfeld

Abbildung 5.17: Füllstudien mit PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,4 \text{ cm}^3$; Ohne Magnetfeld lässt sich gut die typische Dehnströmungsorientierung erkennen. Mit Magnetfeld werden während der Füllung die Füllstoffe in der Plattenmitte bereits umorientiert.

Aus Abbildung 5.17 lässt sich sehr gut die Dehnströmung des thermoplastischen Materials bei der Verarbeitung ohne Magnetfeld erkennen. Es zeigt sich das typische Orientierungsprofil über die Plattendicke, vgl. Abbildung 2.17. Auch im angussfernen Bereich, im Freistrah, zeigt sich dieses Orientierungsprofil sehr deutlich, vermutlich hervorgerufen durch die Strömung im Anschnitt. Im Vergleich dazu zeigt die Füllstudie mit Magnetfeld eine abgeänderte Form. Insbesondere im Bereich der Werkzeugwand lässt sich eine Orientierung in Fließrichtung erkennen, die durch hohe Schergeschwindigkeiten

hervorgerufen wird. In der Bauteilmitte jedoch sind wieder viele Partikel mit großer Oberfläche zu erkennen, vermehrt im angussfernen Bereich, die auf eine bereits erfolgte Umorientierung im Magnetfeld schließen lassen. Auch hier zeigt sich bereits mit Eintritt in die Kavität eine Umorientierung der Partikel.

Um die genannten Effekte zu verdeutlichen, sind im Folgenden einige Detailaufnahmen der Schiffe dargestellt. Abbildung 5.18 und 5.19 zeigen Gegenüberstellungen von Detailaufnahmen (angussnah und -fern) im Querschnitt der Plattendicke, während Abbildung 5.20 und 5.21 Detailaufnahmen im Querschnitt der Plattenhöhe zeigen.

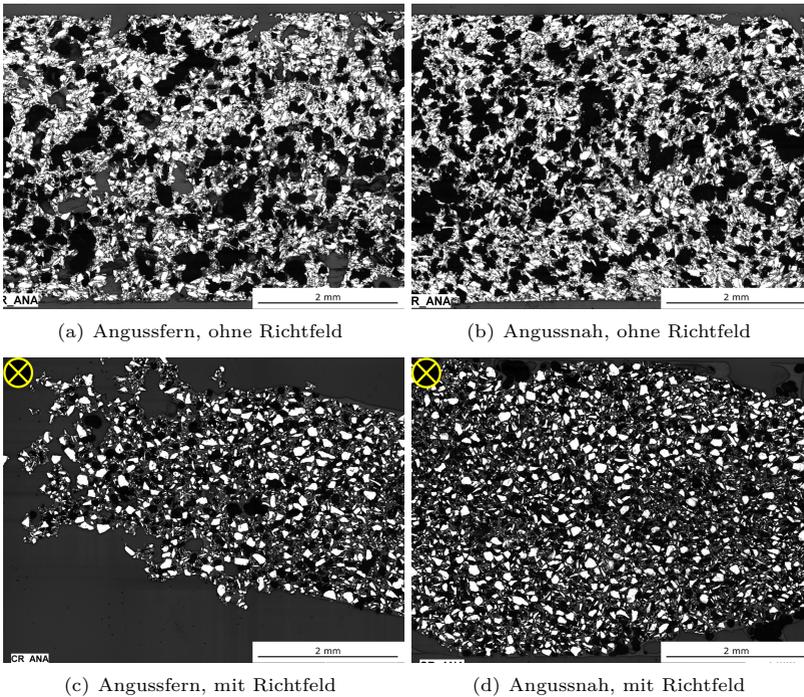


Abbildung 5.18: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,4 \text{ cm}^3$; Ein Großteil der Füllstoffe wird bereits während der Füllung im Magnetfeld ausgerichtet.

Wie bereits erwähnt, zeigt das Compound EP + 55 Vol.-% MQA (I1) eine sehr große Porosität, die im weiteren Verlauf des Bauteillebenszyklus eventuell zu Problemen führt. Kann die Luft während der Verarbeitung nicht aus dem Bauteil entweichen, führt das zu einer Schwächung der mechanischen und der magnetischen Eigenschaften und im schlimmsten Fall zu Ausfall des Bauteils. Die Gegenüberstellung von angussfern (5.18(a)) und -nah (5.18(b)) ohne Magnetfeld zeigt keine nennenswerten Unterschiede. Die Füllstoffe scheinen mehr oder weniger regellos in der Kavität verteilt, auch die Porositäten sind vergleichbar ausgeprägt. Es scheint also keine Verdichtung des Materials über die Fließweglänge zu erfolgen. Auch die Füllstudie mit Magnetfeld zeigt starke Porositäten. Deutlich zu erkennen ist aber die Orientierung der Füllstoffe. Sowohl im angussfernen (5.18(c)) als auch im angussnahen (5.18(d)) Bereich zeigt sich deutlich, dass die Füllstoffe in der Ebene orientiert sind. Das entspricht einer optimalen Ausrichtung im Verhältnis zum Verlauf des Magnetfeldes.

Abbildung 5.19 lässt den höheren Füllstoffgehalt des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1) gegenüber EP + 55 Vol.-% MQA (I1) erkennen. Es sind signifikant weniger Porositäten im Bauteil vorhanden und die Fließorientierung des thermoplastischen Materials ohne Magnetfeld (5.19(a) und 5.19(b)) lässt sich deutlich erkennen. Wie bereits aus den Übersichtsbildern vermutet, zeigt das thermoplastische Material ein typisches Quellströmungsverhalten, wodurch sich die typische scherinduzierte Füllstofforientierung ergibt. Im Randbereich sind die plättchenförmigen Partikel in Fließrichtung orientiert, im Bereich der Plattenmitte eher senkrecht zur Fließrichtung. Auch im Bereich des Freistrahles lässt sich dieses Verhalten erkennen. Die Abmusterung im Magnetfeld (5.19(c) und 5.19(d)) lässt dagegen eine Orientierung der Partikel im Magnetfeld erahnen. Insbesondere im angussfernen Bereich lässt sich diese Orientierung gut erkennen (Partikel liegen in der Bildebene). Im angussnahen Bereich macht sich dieser Effekt nur in der Plattenmitte bemerkbar. Im Randbereich, also im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten, sind die Partikel weiterhin in Fließrichtung orientiert. Um optimale Bauteileigenschaften zu erzielen, müssen sich diese Partikel im Laufe des weiteren Prozesses (Nachdruckphase) noch in die Bildebene drehen.

Die Abbildungen 5.20 und 5.21 zeigen den Querschnitt der Plattenhöhe. Das heißt, das Magnetfeld verläuft entlang der vertikalen Bildachse (siehe gelber Pfeil, vgl. Kapitel 4.3.2).

5. Versuchsergebnisse

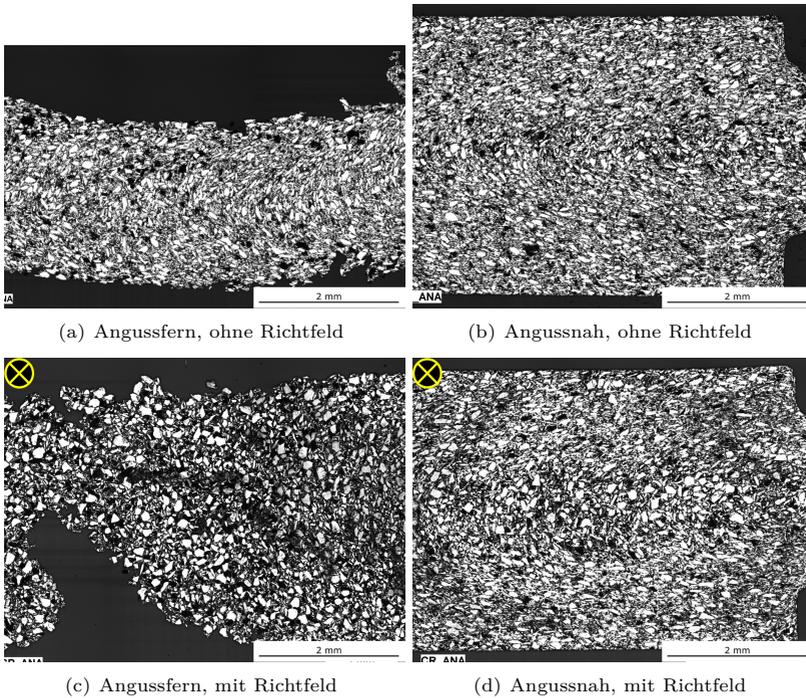
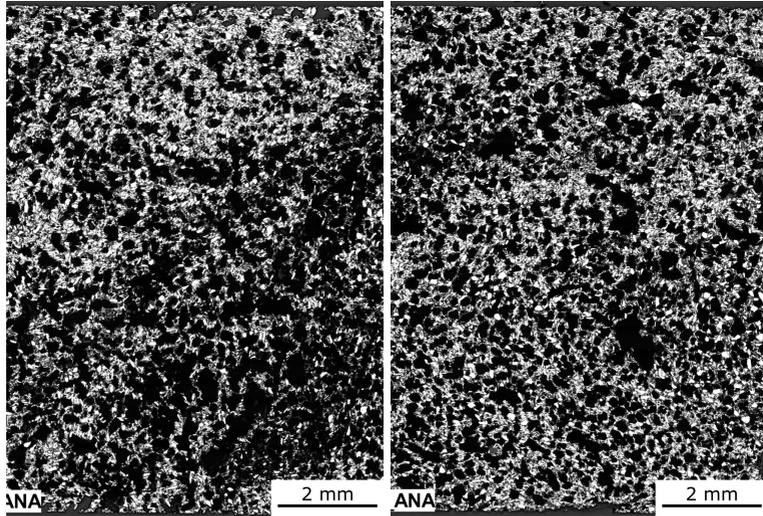


Abbildung 5.19: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,4 \text{ cm}^3$; Partikel im Bereich des Freistrahles und der Plattenmitte sind bereits im Magnetfeld orientiert. Im Randbereich ist noch der Schereinfluss zu erkennen.

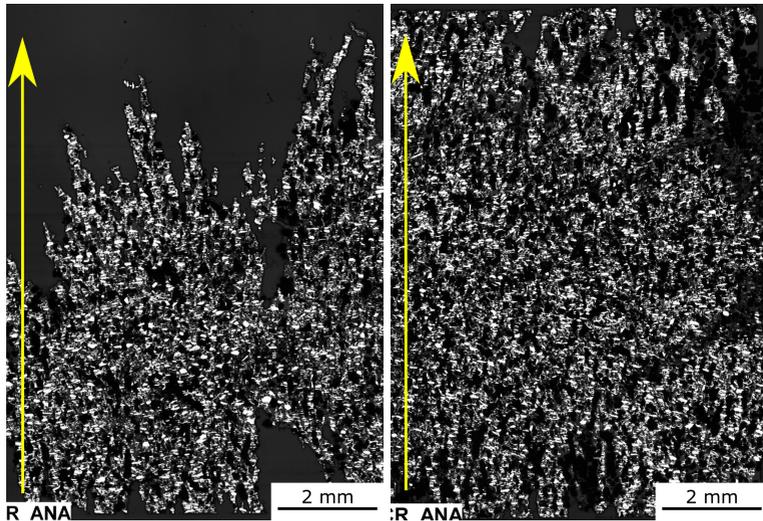
Die bereits beschriebenen Porositäten des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1) sind auch in Abbildung 5.20 sehr gut zu erkennen. Die Aufnahmen ohne Magnetfeld (5.20(a) und 5.20(b)) bestätigen die bisherigen Beobachtungen für das Compound EP + 55 Vol.-% MQA (I1): Starke Porositäten und durchgehender Wandkontakt. Bei Betrachtung der Füllstudie im Magnetfeld (5.20(c) und 5.20(d)) ist die Orientierung der Partikel im Magnetfeld sehr gut erkennbar. Zur Erinnerung: Eine optimale Orientierung der Füllstoffe ist dann erreicht, wenn die schmale Seite der Partikel in der Bildebene liegt. Dies ist sowohl im angussfernen, als auch im angussnahen Bereich der Fall.

5. Versuchsergebnisse



(a) Angussfern, ohne Richtfeld

(b) Angussnah, ohne Richtfeld



(c) Angussfern, mit Richtfeld

(d) Angussnah, mit Richtfeld

Abbildung 5.20: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (II); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattenhöhe; $V = 3,4 \text{ cm}^3$; Aufbau lamellenartiger Strukturen im Magnetfeld. Die Partikel sind gut im Magnetfeld orientiert.

Die anfangs beschriebenen lamellenartigen Strukturen lassen sich angussfern (5.20(c)) sehr gut wiedererkennen. Diese Strukturen bilden sich in Folge der Anordnung der Magnetpartikel im anliegenden Magnetfeld. Dieser Effekt zeigt sich hauptsächlich im Bereich der Fließfront, da hier im drucklosen Bereich noch ausreichend Platz für eine Umorientierung vorhanden ist. Im angussnahen Bereich (5.20(d)) ist die Orientierung der Partikel ebenfalls sehr stark ausgeprägt. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Orientierung der Magnetpartikel zum großen Teil während der Füllphase mit Eintritt in die Kavität vonstatten geht.

Ähnlich den Beobachtungen aus den Querschnitten der Plattendicke, lassen sich auch aus den Schliffbildern über die Plattenhöhe für das Material PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1) (vgl. Abb. 5.21), sehr gut die typischen Orientierungseffekte der Quellströmung erkennen. Im Randbereich liegen die Partikel deutlich in Fließrichtung vor, in der Plattenmitte eher senkrecht zur Fließrichtung. Die Orientierung einiger Partikel in der Bildebene (insbesondere in (5.21(b))) rührt von der überlagerten Quellströmung in Dickenrichtung der Platte her. Das heißt, die Partikel sind aufgrund des Schergeschwindigkeitsprofils, welches sich über die Plattendicke ergibt (vgl. Abb. 5.19) ebenfalls in Fließrichtung orientiert. Im angussfernen Bereich (5.21(b)) zeigt sich ebenfalls die Quellströmung, allerdings auch hier ohne Wandkontakt. Entsprechend muss diese Quellströmung bereits im Anschnitt induziert worden sein. Beim Anlegen eines Magnetfeldes während der Füllung bildet sich im angussfernen Bereich (5.21(c)) ebenfalls eine lamellenartige Struktur, die Partikel orientieren sich also ideal zum Magnetfeld. Im angussnahen Bereich sind insbesondere in Bauteilmitte noch einige Partikel nicht optimal zum Magnetfeld orientiert. Diese müssen entsprechend noch umorientiert werden.

Zusammenfassung der Beobachtungen für EP + 55 Vol.-% HDDR (I3) und PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2)

Aufgrund der undefinierten Partikelform des HDDR-Materials, lassen sich aus den Schliffbildern der Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3) und PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2) nur wenige Rückschlüsse auf das Orientierungsverhalten ziehen. Im Anhang sind alle Abbildungen (A10 bis A15) in exakt der gleichen Reihenfolge dargestellt, wie oben für EP + 55 Vol.-% MQA (I1) und PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1) der Fall. Ähnlich den Compounds mit MQA-Pulver als Füllstoff gibt es einen Unterschied

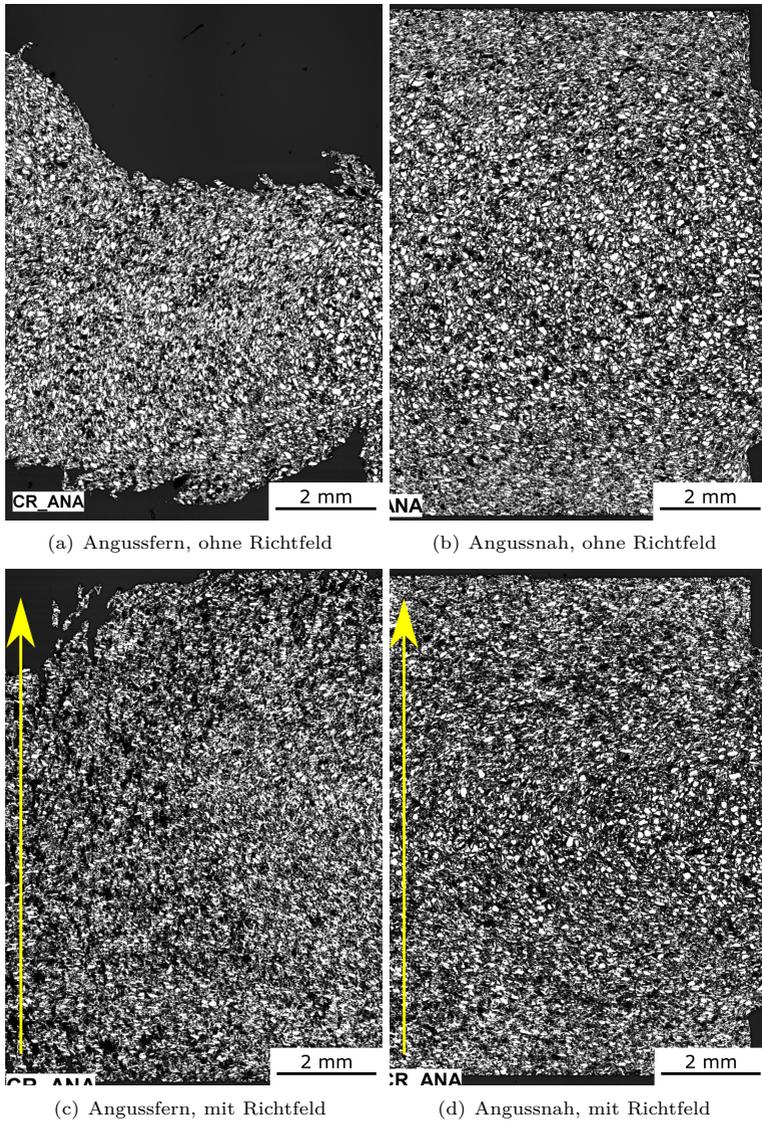


Abbildung 5.21: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattenhöhe; $V = 3,4 \text{ cm}^3$; Partikel im Randbereich bereits gut im Magnetfeld orientiert. Dehnströmungsprofil auch im Magnetfeld noch gut zu erkennen.

zwischen dem Fließen ohne und mit eingeschaltetem Magnetfeld. Trotz des identischen Dosiervolumens, das für die Füllstudien verwendet wurde, zeigt sich, dass der Freistrahlfeld bei den Versuchen ohne Magnetfeld deutlich ausgeprägter ist. Bei eingeschaltetem Magnetfeld scheint der Fließwiderstand deutlich größer, wodurch es früher zum Anliegen des Materials an die Kavitätswand kommt.

In den Detailaufnahmen lässt sich weder angussfern noch angussnah eine Fließorientierung der Partikel erkennen. Die Schlifffelder über die Breite der Platte (A14 und A15) zeigen bei der Abmusterung mit Magnetfeld ebenfalls eine Ausbildung lamellenartiger Strukturen im Bereich der Fließfront. Entsprechend der Annahme, dass die magnetischen Partikel in diesem Bereich bereits optimal im Magnetfeld orientiert sind, zeigt sich dennoch kein klarer Zusammenhang zwischen Partikelgeometrie und Magnetfeld. Für das HDDR-Material lässt sich entsprechend keine optische Beurteilung des Orientierungsgrades durchführen.

5.2.2 Einfluss des Zeitpunktes der Magnetfeldzuschaltung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Zuschaltzeitpunkt und Zuschaltdauer auf die magnetischen Eigenschaften, dargestellt als Remanenz B_R , vorgestellt. Da die Abmusterung mit dem Material PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2) lediglich für die Platten der Dicke $h = 4$ mm möglich war (siehe Abschnitt 4.2.1), sind immer zwei Diagramme ($h = 2$ mm und $h = 4$ mm) gegenübergestellt. Bei den verwendeten Probekörpern handelt es sich ausschließlich um Platten der „Variante 1“.

Zunächst soll der Einfluss des Zuschaltzeitpunktes verdeutlicht werden. Hierzu sind in Abbildung 5.22 die Ergebnisse der 2 und der 4 mm Platten dargestellt. In Folge der wesentlich längeren Einspritzdauer bei den duroplastischen Compounds, können hier verschiedene Zuschaltzeitpunkte betrachtet werden: Zuschalten des Magnetfeldes mit Start des Zyklus, nach 1/3 der gesamten Einspritzdauer, nach 2/3 der Einspritzdauer und mit Einsetzen des Nachdruckes. Die kurze Einspritzzeit bei den thermoplastischen Compounds lässt lediglich die Zuschaltung des Magnetfeldes mit Start der Einspritz-, sowie der Nachdruckphase zu.

Abbildung 5.22 zeigt, dass die magnetischen Eigenschaften der duroplastischen Compounds nahezu unabhängig vom Zeitpunkt der Zuschaltung des Magnetfeldes sind. Die Werte der magnetischen Eigenschaften für die Zu-

5. Versuchsergebnisse

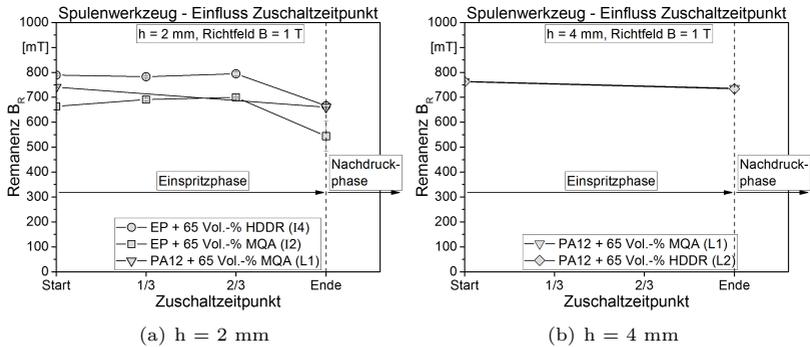


Abbildung 5.22: Einfluss des Zuschaltzeitpunktes auf die Remanenz B_R

schaltung zum Zeitpunkt „Start“, „1/3“ und „2/3“ sind nahezu identisch und liegen bei ca. 800 mT (65 Vol.-% HDDR) und ca. 700 mT (65 Vol.-% MQA). Wird das Magnetfeld jedoch erst mit Einsetzen des Nachdruckes zugeschaltet, sinken die Werte für die erreichbare Remanenz um knapp 20% auf 660 bzw. 550 mT. Im Vergleich dazu zeigt das Thermoplast-Compound mit 65 Vol.-% MQA eine geringere Differenz in den magnetischen Werten zwischen Zuschalten beim Einspritzen und mit Beginn der Nachdruckphase. Der Unterschied in der Orientierung bei den duroplastischen Compounds kann auf die weitestgehend drucklose Füllung beim Spritzgießen von Duroplasten zurückzuführen sein. Dadurch wird die Umorientierung während der Füllphase erleichtert.

Bei der 4 mm Platte (b) zeigt das Thermoplast-Compound eine noch geringere Abhängigkeit vom Zuschaltzeitpunkt. Die Differenz der beiden betrachteten Zuschaltzeitpunkte liegt lediglich bei knapp 4%, im Gegensatz zu 10% bei 2 mm Plattendicke. Die magnetischen Kennwerte des HDDR-Materials sind nahezu identisch mit den Werten des MQA-Materials. Die Werte für das Thermoplast-HDDR-Compound mit 4 mm Plattendicke fallen schlechter aus, als für das Duroplast-HDDR-Compound mit 2 mm Plattendicke.

Der Einfluss der Zuschaltdauer des Magnetfeldes ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Wie bereits bei den Untersuchungen zum Einfluss des Zuschaltzeitpunktes, sind auch hier die Ergebnisse der 2 mm und 4 mm Platte gegenübergestellt. Für die Duroplast-Compounds wurden Zuschaltdauern von 0 s, 5 s, 10 s, 15 s, 20 s, 30 s und 40 s gewählt. Aufgrund der wesentlich kürzeren

5. Versuchsergebnisse

Erstarrungszeit bei den Thermoplast-Compounds wurden hier die Zuschaltdauern mit 1,5 s, 5 s, 10 s, 15 s und 20 s gewählt.

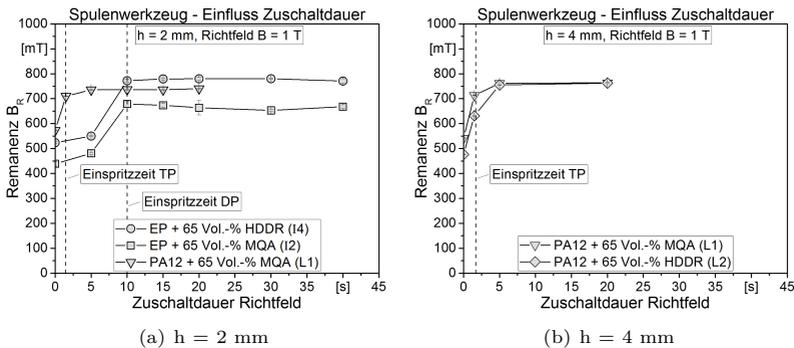


Abbildung 5.23: Einfluss der Zuschaltdauer auf die magnetischen Eigenschaften

Für beide Duroplast-Compounds zeigt sich, dass die Zuschaltdauer des Magnetfeldes mindestens so lang gewählt werden sollte, wie die Dauer der Einspritzzeit („Einspritzzeit DP“). Wird das Magnetfeld bereits vor dem Ende der Einspritzphase abgeschaltet, können die bereits orientierten Partikel ihre Lage aufgrund der noch nachströmenden Schmelze nicht beibehalten und die magnetischen Eigenschaften fallen entsprechend schlechter aus. Ab Einsetzen der Nachdruckphase kann keine Verbesserung der Remanenz B_R mehr festgestellt werden. Die Zunahme der magnetischen Eigenschaften gegenüber den Werten ohne Magnetfeld ist mit ca. 50% für beide Duroplast-Compounds identisch. Aufgrund des höheren Ausgangswertes für das HDDR-Compound wird der absolute Unterschied zwischen HDDR- und MQA-Compound durch das Magnetfeld noch größer. Der Widerstand gegen eine Umorientierung im HDDR-Material scheint somit geringer auszufallen. Ein möglicher Grund hierfür könnte in der Geometrie der Partikel zu finden sein. Das Thermoplast-Compound zeigt ein ähnliches Verhalten wie die beiden Duroplast-Compounds. Auch hier ist lediglich bis 5 s eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften im Nachdruck erkennbar. Im Gegensatz zu den Beobachtungen aus [78, 79] kann in der Nachdruckphase keine negative Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung der 4 mm Platten, siehe Abb. 5.23 (b), bestätigen die Beobachtungen aus Abb. 5.22. Auch hier fallen die finalen

Eigenschaften der beiden Thermoplast-Compounds nahezu gleich aus. Allerdings zeigt das HDDR-Material in diesem Fall eine deutliche Zunahme der Remanenz B_R während der ersten Sekunden der Nachdruckphase. Aus dem Vergleich der beiden Grafiken geht ein weiterer wichtiger Anhaltspunkt für die folgenden Betrachtungen hervor: Während die magnetischen Ausgangseigenschaften⁴ im Falle der Duroplast-Compounds für das HDDR-Material besser ausfallen, ist es bei den Thermoplast-Compounds umgekehrt. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf den Einfluss der Fließorientierung, die im Folgenden weiter vertieft werden soll.

5.3 Ergebnisse der Magnetvermessung

5.3.1 Abhängigkeit von Füllverhalten und Fließrichtung

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Füllverhaltens und der Fließrichtung auf die magnetischen Eigenschaften dargestellt werden. Dazu werden unterschiedliche Matrixmaterialien miteinander verglichen, die Plattendicke variiert und die Fließrichtung im Verhältnis zum Magnetfeld betrachtet. Die Art des Füllstoffes soll dabei keine Rolle spielen, dieser Einfluss wird anschließend diskutiert.

Zunächst soll dabei der Einfluss des Matrixmaterials betrachtet werden. Abbildung 5.24 zeigt eine Gegenüberstellung der magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Matrixmaterialien bei einer Plattendicke von $h = 2$ mm und einem Füllstoffgehalt von 65 Vol.-% MQA-Pulver.

Der Graph zeigt die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Stärke des Richtfeldes in der Kavität und vom verwendeten Matrixmaterial. Es fällt auf, dass das Epoxidharz als Matrixmaterial am schlechtesten abschneidet. Eine Ursache hierfür ist der geringe Startwert, d.h. die geringe Orientierung ohne die Existenz eines Richtfeldes. Das Phenolharz schneidet zu Beginn ähnlich schlecht ab, zeigt aber bereits bei geringen Richtfeldern einen sehr starken Anstieg der Remanenz B_R . Im Gegensatz hierzu hat das Thermoplast-Compound die besten Ausgangswerte, verzeichnet jedoch einen deutlich geringeren Anstieg mit steigender Richtfeldstärke. Mit zunehmender Stärke des Richtfeldes wird der Unterschied zwischen den Matrixmaterialien geringer. Der absolute Unterschied zwischen Thermoplast- und Epoxidmatrix bei einem Richtfeld von 1750 mT liegt bei lediglich 6% (im Gegensatz zu 23%

⁴Unter den magnetischen Ausgangseigenschaften, werden die magnetischen Eigenschaften bei der Abmusterung ohne Magnetfeld verstanden.

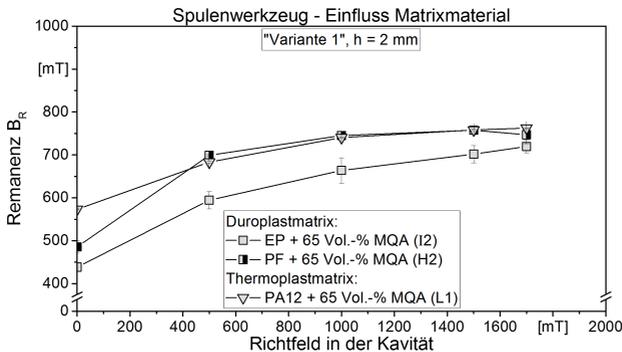


Abbildung 5.24: Einfluss des Matrixmaterials auf die magnetischen Eigenschaften; $h = 2$ mm; Variante 1

bei 0 mT). Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 vermutet, zeigt das Thermoplast-Compound eine fließinduzierte Orientierung, die zu höheren Ausgangswerten führt. Der besseren Umorientierung beim Epoxidharz können verschiedene Aspekte zu Grunde liegen: Ein höheres magnetisches Moment in Folge der schlechteren Ausgangsorientierung, die niedrige Matrixviskosität und die weitestgehend drucklose Formfüllung. Eine mögliche Erklärung für den Eigenschaftsanstieg bei dem Phenolharz kann die Verarbeitungstemperatur sein: Während das Epoxidharz mit einer Düsentemperatur von 85°C verarbeitet wurde, lag die Düsentemperatur beim Phenolharz bei 110°C (vgl. Kapitel 4.2.1). Folglich ist es durchaus denkbar, dass das Phenolharz beim Eintreten in die Kavität eine geringere Viskosität aufweist als das Epoxidharz und somit die Umorientierung begünstigt ist.

Der Einfluss der Plattendicke auf das Orientierungsverhalten in Abhängigkeit der Richtfeldstärke wird in Abbildung 5.25 aufgezeigt. Dargestellt sind hier die Ergebnisse für das Compound EP + 65 Vol.-% MQA (I2).

Es lässt sich erkennen, dass die Probekörper mit 1 mm Dicke eine höhere Remanenz aufweisen als jene mit 2 und 4 mm. Auch hier hat die Initialorientierung der Partikel einen wesentlichen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Der Wert der Remanenz der 1 mm Platte liegt mit 573 mT bereits 40% über dem Wert der 4 mm Platte. Der Unterschied zwischen 2 und 4 mm Plattenstärke lässt sich hingegen nur noch erahnen. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit Untersuchungen zu wärmeleitfähigen Epoxidharzen [70]. Diese Arbeit zeigt, dass sich auch bei duroplastischen Compounds

5. Versuchsergebnisse

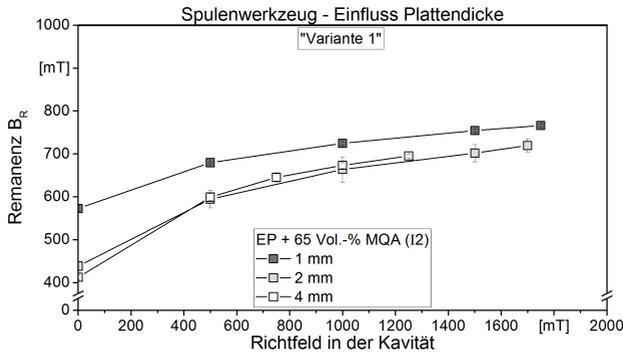


Abbildung 5.25: Einfluss der Plattendicke auf die magnetischen Eigenschaften; Variante 1

die plättchenförmigen Füllstoffe bei geringen Plattendicken fast ausschließlich in Fließrichtung orientieren. Die Abbildung 5.25 zeigt zudem, dass die Zunahme der Remanenz B_R bei der 4 mm Platte größer ausfällt, als bei der 2 mm Platte. Eine Erklärung könnte die Aushärtedauer sein und die damit verbundene maximale Ausrichtungszeit, die für die 4 mm Platte größer sein sollte als für die 2 mm Platte, vgl. Abbildung 2.7.

Auch für das Plattenwerkzeug wurde der Einfluss des Matrixmaterials und der Matrixviskosität auf die magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.26 dargestellt.

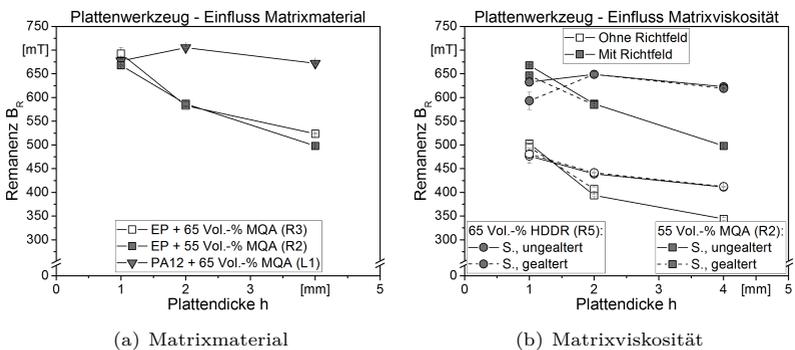


Abbildung 5.26: Einfluss von Matrixmaterial und -viskosität; Plattenwerkzeug

Der Einfluss des Matrixmaterials in Abbildung 5.26(a) zeigt deutliche Parallelen zu den Ergebnissen mit dem Spulenwerkzeug: Die Remanenz B_R der Epoxid-Compounds nimmt mit steigender Plattendicke immer weiter ab. Dies ist ein deutliches Indiz für die Veränderung des Fließverhaltens der duroplastischen Materialien in Abhängigkeit von der Kavitätstiefe. Weiter zeigt das Thermoplastcompound eher ein konstantes Verhalten mit zunehmender Plattendicke. Die Messwerte der Remanenz sind, außer im Fall der 1 mm Platte, höher als bei beiden Epoxid-Compounds. Aus Abbildung 5.26(a) ist zu erkennen, dass die Remanenz bei den EP-Compounds mit 55 und 65 Vol-% Füllstoffgehalt vergleichbare Werte liefert. Es muß daher Unterschiede im Orientierungsverhalten der Füllstoffe in den Compounds geben. Diese Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt genauer betrachtet.

In Abbildung 5.26(b) sind die Ergebnisse für Compounds mit unterschiedlichen Viskositäten dargestellt. Das heißt es werden jeweils Proben im ungealterten und gealterten Zustand verwendet. Die rheologischen Untersuchungen dazu wurden in Kapitel 5.1.3 beschrieben. Die gealterten Compounds zeigen eine geringere Aushärtedauer nach der Brabender-Methode, sowie ein höheres minimales Drehmoment. Ein Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften lässt sich allerdings nur bei geringen Plattendicken erkennen. Hier schneiden die Compounds mit „höherer Viskosität“ schlechter ab. Das heißt bei gleichen Verarbeitungsparametern können sich, trotz vergleichbarer Ausgangswerte, weniger Partikel umorientieren. Eine steigende Plattendicke führt zu einem langsameren Temperaturanstieg in der Platte und damit zu längeren Aushärtezeiten, vgl. Abb. 5.10. Für große Plattendicken scheint somit die minimale Viskosität der dominierende Faktor zu sein. Bei geringen Plattendicken hingegen ist eher die Aushärtezeit die dominierende Einflussgröße.

Für eine brauchbare Einschätzung, ob die fließinduzierte Vororientierung tatsächlich eine signifikante Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften hat, sollen im Folgenden die Ergebnisse mit der gedrehten Kavität („Variante 2“) dargestellt werden. Wie in Kapitel 3.1.2 ausgeführt verläuft das Magnetfeld bei „Variante 2“ nicht in Richtung der Probekörperhöhe sondern in Dickenrichtung, vgl. Abbildung 3.4. Die Messung der Remanenz B_R erfolgt jedoch, bedingt durch den Messaufbau, weiterhin in Richtung der Plattendicke. Je geringer daher die gemessenen Werte umso besser sind die Partikel in diesem Fall orientiert. Der Einfluss der Richtfeldstärke auf die magnetischen Eigenschaften der verwendeten Compounds ist in Abbildung 5.27 gezeigt.

5. Versuchsergebnisse

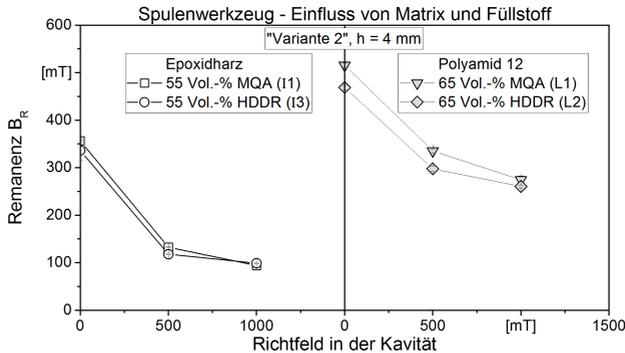


Abbildung 5.27: Einfluss des Richtfeldes auf die Umorientierung; Variante 2

Die linke Hälfte von Abb. 5.27 zeigt die zwei Compounds auf Duroplast-Basis, auf der rechten Seite sind die beiden Thermoplast-Compounds dargestellt. Die Ausgangswerte für die Remanenz entsprechen bei allen vier Compounds in etwa den zu erwartenden Werten (vgl. Abb. 5.26 und 5.23(b)). Geringere Abweichungen können auf den geänderten Anschnitt und die schmalere Plattengeometrie ($b = 10$ statt 35 mm) und die damit auftretenden Randeffekte zurückgeführt werden.

Es zeigt sich, dass die Umorientierung für die Duroplastcompounds deutlich schneller vonstatten geht (stärkerer Abfall im Bereich geringer Richtfelder), als bei den Thermoplast-Compounds. Unter Berücksichtigung der Formel für den Orientierungsgrad (Formel (2.11)) und für den Füllstoffwinkel (Formel(5.3)) werden die Partikel bei den Duroplastcompounds im Mittel um ca. 19° gedreht, bei den Thermoplast-Compounds um ca. 14° . Bei steigenden Richtfeldern wird die Änderung analog zu den bereits dargelegten Ergebnissen wieder geringer. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Ergebnissen ist die Ausgangsorientierung der Thermoplaste nun von Nachteil.

Auch für die gedrehte Variante wurden Versuche mit Variation der Zugschaltdauer des Richtfeldes durchgeführt. Diese sind in Abbildung 5.28 gezeigt.

Analog zu den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.2 findet für die Duroplastcompounds nahezu keine Umorientierung der Partikel nach Abschluss der Füllphase⁵ mehr statt. Das heißt, die Partikel werden bereits während der

⁵Bei den Duroplastcompounds beträgt die Füllzeit $7,3$ s, bei den Thermoplastcom-

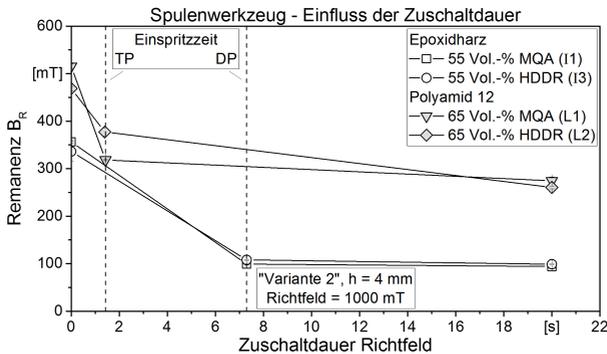


Abbildung 5.28: Einfluss der Zuschaltdauer des Magnetfeldes auf die Umorientierung; Variante 2

Füllung der Kavität, bei Eintritt in das Magnetfeld orientiert. Bei den Thermoplast-Compounds zeigt das plättchenförmige MQA-Material zunächst eine stärkere Umorientierung, mit steigender Zuschaltdauer nähern sich die Werte für das HDDR-Material aber wieder an. In Analogie zu den Ergebnissen aus Abb. 5.23(b) findet hier also eine Umorientierung in der Nachdruckphase statt.

Trotz der Widrigkeiten bei der Verarbeitung der Compounds mit „Variante 2“ lässt sich festhalten, dass die Fließ-Orientierung der unterschiedlichen Matrixmaterialien einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften aufweist. Für weiterführende Arbeiten und für die Auslegung von kunststoffgebundenen Magneten muss das Füllverhalten in die Betrachtung einbezogen werden.

5.3.2 Einfluss von Füllstoffgehalt und -geometrie

Im Folgenden sollen die Ergebnisse zum Einfluss des Füllstoffgehaltes sowie zur Füllstoffgeometrie vorgestellt werden. Zunächst wird dabei auf die Ergebnisse mit dem Plattenwerkzeug eingegangen. In Abbildung 5.29 ist die Remanenz eines Epoxidharzes mit 45, 55, 65 und 70 Vol.-% Füllstoffgehalt, mit und ohne Richtfeld gezeigt. Das Richtfeld lag entsprechend der Werkzeugtemperatur von 150°C bei ca. 780 mT. Darüber hinaus zeigt die Grafik auch das maximale Energieprodukt der gemessenen Platten.

pounds lediglich 1,5 s

5. Versuchsergebnisse

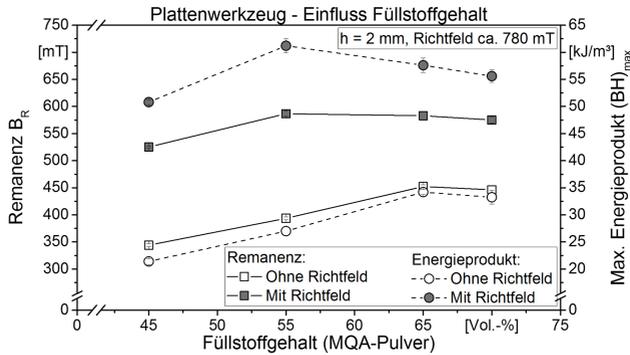


Abbildung 5.29: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die magnetischen Eigenschaften von EP + x Vol.-%

Die Betrachtung der Remanenz ohne Richtfeld, der Ausgangsorientierung entsprechend, zeigt einen nahezu linearen Anstieg bis zu einem Füllstoffgehalt von 65 Vol.-%. Ein darüber hinaus steigender Füllstoffgehalt führt zu keinem weiteren Anstieg der Remanenz. Ab einem bestimmten Füllstoffgehalt tritt eine Verschlechterung der Ausgangsorientierung ein. Das heißt, die Partikel behindern sich bereits während der Formfüllung. Im Gegensatz dazu zeigt die Kurve mit Richtfeld bereits ein Maximum der Remanenz bei ca. 55 Vol.-%. Trotz der besseren Ausgangsorientierung können sich demnach weniger Partikel im Richtfeld umorientieren. Das maximale Energieprodukt zeigt im Vergleich zur Remanenz ein ähnliches Verhalten. Ohne Richtfeld ist der Verlauf nahezu identisch. Mit Richtfeld dagegen wird das Maximum bei einem Füllstoffgehalt von 55 Vol.-% beobachtet. Diese Abnahme hängt stark mit dem Orientierungsgrad der Partikel zusammen. Je größer dieser Orientierungsgrad, umso höher wird die Remanenz B_R , aber auch die Koerzitivfeldstärke $H_{c, B}$. Das Energieprodukt, welches das maximale Produkt aus B_R und $H_{c, B}$ darstellt, kann somit ein anderes Maximum aufweisen, als die Remanenz. Dies muss entsprechend für die Auslegung eines Magnetkreises berücksichtigt werden. Diese Zusammenhänge sollen in Abschnitt 5.3.3 und 5.4 verdeutlicht werden.

Abbildung 5.30 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Füllstoffgeometrien in Abhängigkeit von der Plattendicke. Gezeigt sind die Ergebnisse für die

5. Versuchsergebnisse

Epoxidharze mit 55 Vol.-% MQA- und 65 Vol.-% HDDR-Pulver. Es ist zu beachten, dass die Richtfeldstärke mit steigender Plattendicke gemäß Abbildung 3.2 abnimmt.

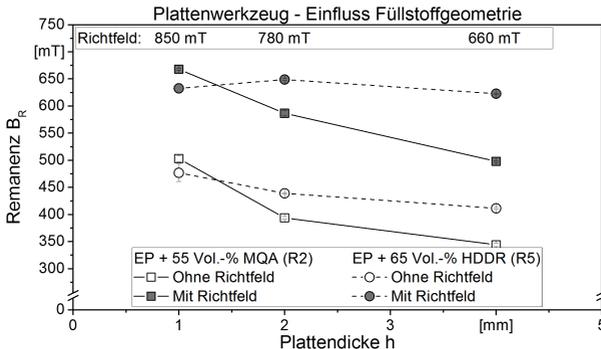


Abbildung 5.30: Einfluss der Füllstoffgeometrie auf die magnetischen Eigenschaften

Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 angedeutet, zeigt Abbildung 5.30 den Unterschied zwischen plättchenförmigen (MQA) und eher kubischen (HDDR) Füllstoffen. Die gemessenen Werte ohne Richtfeld für das HDDR-Compound zeigen nur einen leichten Abfall mit steigender Plattendicke. Gleichzeitig zeigt die Kurve mit Richtfeld zunächst einen leichten Anstieg und anschließend einen leichten Abfall. Die Kurve für das MQA-Material weist dagegen ein deutlich anderes Verhalten auf. Zwischen 1 und 2 mm Plattendicke fallen die Werte für die Remanenz, mit und ohne Richtfeld, sehr stark ab. Zwischen 2 und 4 mm Platten ist der Unterschied geringer. Das Füllverhalten, genauer die Zonenaufteilung bei Formfüllung (vgl. Abschnitt 2.4.1) wird durch die Plattendicke beeinflusst. Gleichzeitig kann dieser Abfall durch die Wahl der Füllstoffgeometrie wieder kompensiert werden. In diesem Fall ist allerdings noch nicht das stetig fallenden Richtfeld bei steigender Plattendicke berücksichtigt. Dazu sind in Tabelle 5.4 die Werte für die prozentuale Zunahme der Umorientierung je Plattendicke zusammengestellt.

Die Daten aus Tabelle 5.4 zeigen, dass die maximale Zunahme der Remanenz bzw. die stärkste Umorientierung erst bei größeren Plattendicken eintritt. Aufgrund der fallenden Richtfelder bei größeren Plattenstärken und der schlechteren Homogenität des Magnetfeldes können die Effekte nicht vollständig voneinander getrennt werden. Auffällig ist jedoch, dass die Zunahme

5. Versuchsergebnisse

Tabelle 5.4: Zunahme der Remanenz in Abhängigkeit der Füllstoffgeometrie und Plattendicke

Compound	Prozentuale Zunahme der Remanenz B_R		
	$h = 1 \text{ mm}$	$h = 2 \text{ mm}$	$h = 4 \text{ mm}$
	850 mT	780 mT	660 mT
EP + 55 Vol.-% MQA (R2)	32,8%	49%	44,8%
EP + 65 Vol.-% HDDR (R5)	32,7%	47,8%	51,5%

für 1 mm Plattendicke deutlich geringer ausfällt als für 2 mm Dicke. Hier spielen zwei wesentliche Faktoren eine Rolle: Zunächst ist die Ausgangsorientierung besser, d.h. das magnetische Moment ist kleiner als bei der 2 mm Platte. Außerdem ist die Aushärtezeit für kleine Bauteildicken geringer (vgl. Abb. 2.7). Um die Einflüsse der Füllstoffgeometrie und des Füllstoffgehaltes weiter zu präzisieren, wurden die Versuche zum Teil mit dem Spulenzwerkzeug wiederholt.

Abbildung 5.31 zeigt den Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die magnetischen Eigenschaften für EP + MQA, EP + HDDR und PF + MQA mit je 55 und 65 Vol.-% Füllstoffgehalt für eine Plattendicke von 2 mm. Darüber hinaus liefern die Untersuchungen Informationen über den Einfluss von Füllstoffgeometrie und Matrixmaterial auf die magnetischen Eigenschaften.

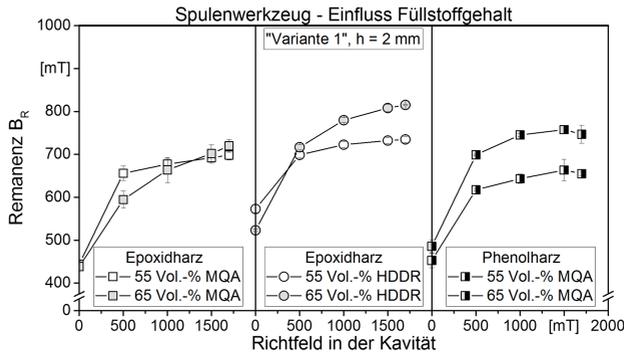


Abbildung 5.31: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die magnetischen Eigenschaften; Spulenzwerkzeug; Variante 1; $h = 2 \text{ mm}$

Das Epoxidharz mit MQA-Füllstoff zeigt identische Ausgangswerte für unterschiedliche Füllstoffgehalte, der Anstieg der Remanenz mit steigendem Richtfeld in der Kavität fällt bei geringerem Füllstoffgehalt steiler aus. So-

5. Versuchsergebnisse

mit sind die magnetischen Eigenschaften des niedrig gefüllten Werkstoffes bei geringen Richtfeldern besser. Der Break-Even zwischen 55 und 65 Vol.-% Füllstoffgehalt lässt sich erst bei einem Richtfeld von ca. 1250 mT ausmachen. Dieser Wert ist für Spritzgießwerkzeuge mit permanenterregtem Richtfeld sehr hoch. Die Ergebnisse decken sich mit den in Abb. 5.29 gezeigten Resultaten. Für das Epoxidharz mit HDDR-Füllstoff wird ein anderes Verhalten beobachtet. Die Ausgangswerte für 55 Vol.-% Füllstoffgehalt sind hier deutlich besser als für 65 Vol.-%. Dennoch liegt der Break-Even für das HDDR-Material bereits bei einem Richtfeld von ca. 400 mT. Das Compound mit hohem Füllstoffgehalt zeigt bei hohen Richtfeldern eine deutliche Verbesserung gegenüber dem mit niedrigerem Füllstoffgehalt bzw. gegenüber dem mit MQA-Material. Das Phenolharz mit MQA-Füllstoff zeigt ähnliche Ausgangswerte wie sein Epoxid-Pendant. Der Anstieg der Remanenz, insbesondere im Bereich geringer Richtfelder, ist deutlich stärker. Ein Break-Even ist in diesem Fall nicht zu beobachten, da bereits die Ausgangsorientierung für 65 Vol.-% MQA besser ist, als für 55 Vol.-%. Die maximal erreichbaren Werte für die Remanenz des MQA-Materials liegen im Bereich des mit 55 Vol.-% gefüllten HDDR-Compounds.

In Abschnitt 5.3.1 wurde bereits gezeigt, dass das MQA-Material insbesondere bei kleinen Plattendicken durchaus mit dem HDDR-Material konkurrieren kann. Zur Verifizierung dieser Ergebnisse sind in Abbildung 5.32 weitere Ergebnisse unterschiedlicher Compounds und ihren Plattendicken dargestellt, die mit dem Spulenwerkzeug hergestellt wurden.

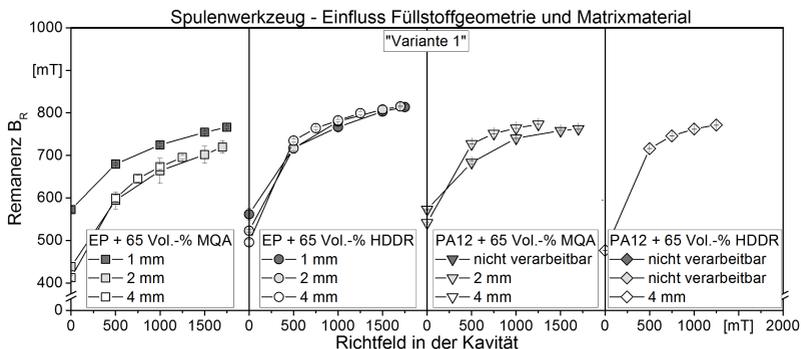


Abbildung 5.32: Einfluss der Füllstoffgeometrie und der Matrix auf die magnetischen Eigenschaften; Spulenwerkzeug; Variante 1

Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Plattendicke für unterschiedliche Füllstoffgeometrien und Matrixmaterialien. Bereits im linken Bereich des Diagramms wird deutlich, wie stark sich die Plattendicke auf die magnetischen Eigenschaften auswirken kann. Die Ergebnisse für das Compound EP + 65 Vol.-% MQA wurden bereits in Abb. 5.25 diskutiert. Das Material EP + 65 Vol.-% HDDR zeigt einen deutlich geringeren Einfluss der Plattendicke auf die magnetischen Eigenschaften. Die Umorientierung ist in diesem Fall für die 4 mm Platte am Größten, was zu nahezu identischen Eigenschaften für die unterschiedlichen Plattendicken führt. Bei Betrachtung der rechten Seite des Diagramms wird deutlich, warum die Ergebnisse bei thermoplastischer Matrix für das MQA-Material bei einer einfachen Plattengeometrie stets besser abschneiden als die Ergebnisse für die duroplastische Matrix: Die Ausgangsorientierung der thermoplastischen Platten ist bereits auf dem Niveau der 1 mm Duroplast-Platten. Die Zunahme entspricht dann in etwa dem Duroplast-Compound, wobei sich die Remanenz bei der 4 mm Platte noch einmal deutlich verbessert. Dieser Effekt kann ebenfalls mit der Grafik 2.7 erklärt werden. Bei Thermoplasten ist die Abhängigkeit der Erstarrungszeit mit steigender Wanddicke stärker ausgeprägt als die der Härtingszeit mit steigender Wanddicke bei Duroplasten. Entsprechend steigt bei Thermoplast-Werkstoffen und hohen Wanddicken die Zeit für die Umorientierung stärker an als bei den Duroplast-Compounds.

Von Duan et. al. [84] und Cheng et. al. [85] ist bereits bekannt, dass die magnetischen Eigenschaften thermoplastisch gebundener Dauermagnete gezielt durch eine Mischung unterschiedlicher Füllstoffgeometrien verbessert werden können. Nach diesem Vorbild wurde versucht die MQA-gefüllten Compounds durch die Zugabe eines sphärischen Pulvers (MQP-S) zu verbessern. Abbildung 5.33 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse auf die Remanenz in Abhängigkeit der Richtfeldstärke.

Ohne zugeschaltetes Richtfeld zeigt das reine MQA-Compound den niedrigsten Messwert für die Remanenz. Erst bei Richtfeldern >500 mT wurden bei den Compounds mit höheren MQA-Gehalten höhere Remanenzen gemessen. Da die Remanenz des Compounds 33:66 (MQA : MQP-S) ab 500 mT nur noch eine geringfügige Verbesserung aufweist, ist davon auszugehen, dass die Orientierung der Partikel bereits bei kleinen Richtfeldern annähernd maximal ist. Das isotrope Material (100% MQP-S) wird durch das Richtfeld nicht beeinflusst. Der Anstieg der Remanenz mit steigendem Richtfeld ist also vom Mischungsverhältnis MQA : MQP-S abhängig.

5. Versuchsergebnisse

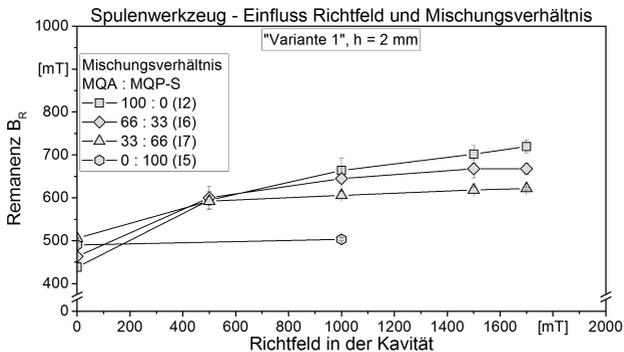


Abbildung 5.33: Einfluss von Richtfeld und Mischungsverhältnis auf die Remanenz hybrider Dauermagnete mit 65 Vol.-% Füllstoffgehalt; Spulenwerkzeug; Variante 1; h = 2 mm

Der Nachteil derartiger Werkstoffmischungen liegt in den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Füllstoffe. Dazu zeigt Abbildung 5.34 die Gegenüberstellung aller relevanten magnetischen Eigenschaften bei h = 2 mm und 1000 mT Richtfeld.

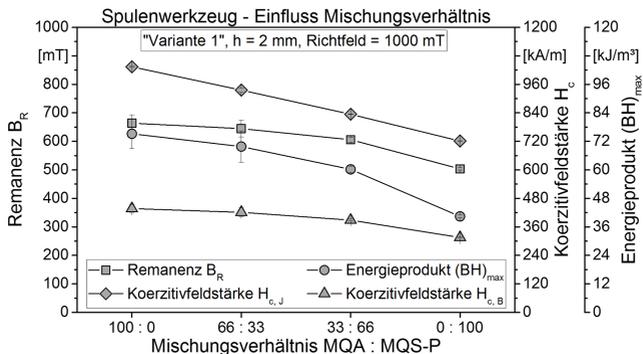


Abbildung 5.34: Einfluss des Mischungsverhältnis von MQA und MQP-S auf die magnetischen Eigenschaften; Spulenwerkzeug; Variante 1; h = 2 mm

Die Grafik zeigt deutlich die Zusammenhänge zwischen Mischungsverhältnis und magnetischen Eigenschaften. Die Remanenz nimmt mit steigendem

MQP-S-Anteil leicht ab. Der Verlauf ist jedoch nicht linear, d.h. die Orientierung in den verschiedenen Compounds muss unterschiedlich ausfallen. Da die Koerzitivfeldstärke $H_{c, B}$ direkt mit der Remanenz verknüpft ist (siehe Kapitel 2.1.1), nimmt auch dieser Wert analog zur Remanenz ab. Die Koerzitivfeldstärke $H_{c, J}$ zeigt einen linearen Verlauf über dem Mischungsverhältnis und hängt ausschließlich von der Koerzitivfeldstärke der verwendeten Füllstoffe ab. Das maximale Energieprodukt zeigt die stärkste Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, da es sowohl von der Remanenz B_R als auch von der Koerzitivfeldstärke $H_{c, B}$ abhängig ist.

Um die magnetischen Eigenschaften von gebundenen, anisotropen Materialien zu verbessern, kann es durchaus zielführend sein Materialmischungen vorzunehmen. Allerdings sollte dabei beachtet werden, dass isotrope Materialien zwar in vielen unterschiedlichen Geometrien und Korngrößen vorliegen, stets aber schlechtere magnetische Eigenschaften mit sich bringen. Die resultierende Verbesserung der Orientierbarkeit kann zwar zu besseren Remanenzen führen, die anderen magnetischen Eigenschaften dürfen bei der Betrachtung des Magnetkreises aber nicht außer Acht gelassen werden.

5.3.3 Auswirkung der Richtfeldstärke auf die magnetischen Eigenschaften

Für eine erfolgreiche Bauteilauslegung müssen neben den erreichbaren Remanenzen auch weitere magnetische Kennwerte berücksichtigt werden, die vom Füllstoffmaterial, dem Füllstoffgehalt und vom magnetischen Richtfeld abhängen können. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt auf die Koerzitivfeldstärken und das maximale Energieprodukt eingegangen werden. Dazu wurde das Duroplastcompound EP + 65 Vol.-% MQA (I2) ausgewählt, welches mit 65 Vol.-% MQA-Pulver gefüllt ist. Der Einfluss des Richtfeldes auf die wichtigsten magnetischen Kennwerte ist in Abbildung 5.35 dargestellt.

Der Einfluss auf die Remanenz wurde in Abschnitt 5.3.2 diskutiert. Die Koerzitivfeldstärke $H_{c, J}$ ist nahezu unabhängig vom Richtfeld. Sie steigt mit größer werdendem Richtfeld lediglich leicht von 969 kA/m auf 1047 kA/m an. Die Koerzitivfeldstärke $H_{c, B}$ steigt um ca. 68% von 283 auf 475 kA/m. Die stärkste Abhängigkeit ist beim Energieprodukt erkennbar, es steigt von 32 auf 89 kJ/m³. Das entspricht einer prozentualen Zunahme von 178%. Grund ist die Abhängigkeit von Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Die Ursache für die unterschiedlich starken Änderungen lässt sich anhand der Abbildung 5.36 verdeutlichen. Wie in Kapitel 2.1.1 dargestellt, ist die Kurve für die

5. Versuchsergebnisse

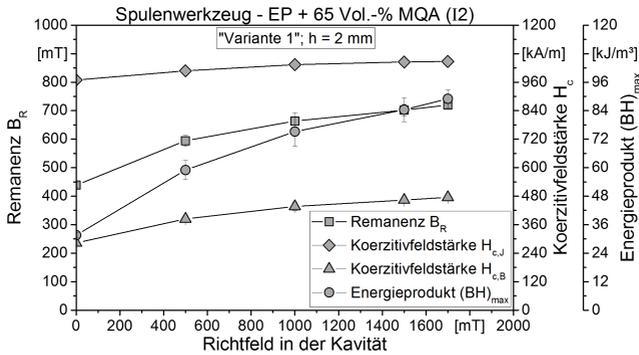


Abbildung 5.35: Einfluss des Richtfeldes auf die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften; Variante 1; h = 2 mm

magnetische Polarisation im Idealfall ein Rechteck. Eine Verringerung des Orientierungsgrades würde zwar das Rechteck niedriger machen, allerdings nicht schmaler, da die nötige Feldstärke zur Umpolung der Weißschen Bezirke nicht durch die Orientierung der Partikel beeinflusst wird. Da bei den verwendeten Werkstoffen jedoch kein idealer Zustand vorliegt, ist die Kurve der Polarisation leicht abgerundet. Daraus resultiert, dass sich bei einer Verringerung der Remanenz auch die Koerzitivfeldstärke $H_{c,J}$ verringert.

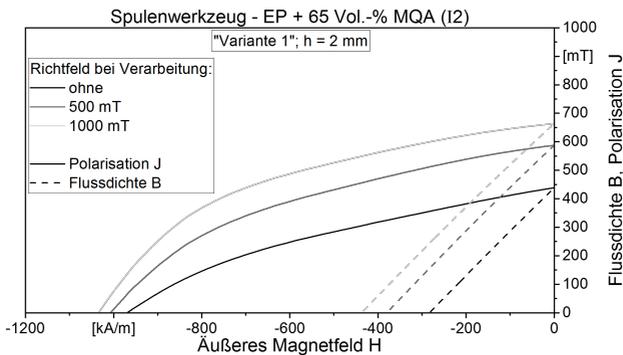


Abbildung 5.36: Magnetische Hysteresekurve bei unterschiedlichen Orientierungsgraden; Variante 1; h = 2 mm

Der Zusammenhang zwischen Flussdichte und Magnetfeld H ist nach Formel (2.2) über die intrinsische Stärke J des Magneten verknüpft. Eine Abnahme dieser Größe führt somit zu einer Verschiebung der B-H-Kurve in Richtung Koordinatenursprung. Das maximale Energieprodukt $(BH)_{\max}$ wird aus der B-H-Kurve bestimmt und ist somit quadratisch von der intrinsischen Stärke des Magneten abhängig.

5.4 Füllstofforientierung

Im Folgenden soll auf den rechnerisch ermittelten, magnetischen Orientierungsgrad eingegangen werden. Durch Umrechnung der magnetischen Kennwerte nach Formel (2.11) in einen dimensionslosen Orientierungsgrad können die unterschiedlichen Versuchscompounds hinsichtlich ihrer Potentialausnutzung verglichen werden. Abbildung 5.37 zeigt die Orientierungsgrade für die duroplastischen Formmassen mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt.

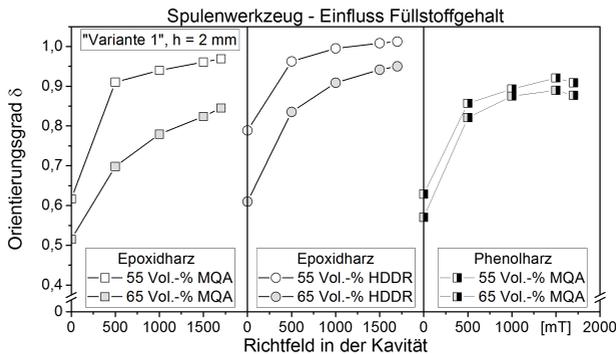


Abbildung 5.37: Magnetischer Orientierungsgrad, in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes

Beide Epoxid-Compounds mit je 55 Vol.-% Füllstoffgehalt erreichen bei einem Richtfeld von 1700 mT eine nahezu perfekte Partikelorientierung. Bei 65 Vol.-% Füllstoffgehalt sind die Orientierungsgrade aller Compounds niedriger im Vergleich zum geringeren Füllstoffgehalt. Erstaunlicherweise sind auch die Ausgangsorientierungen bei 65 Vol.-% deutlich schlechter, als bei den Compounds mit 55 Vol.-%. Zudem zeigt das HDDR-Compound eine höhere Ausgangsorientierung als das MQA-Compound mit Werten deutlich über 0,5. Im

5. Versuchsergebnisse

Gegensatz zur ursprünglichen Annahme einer statistischen Verteilung über die Platte aufgrund der isotropen Füllstoffgeometrie scheint dieser Fakt widersprüchlich. Aus diesem Grund folgt an dieser Stelle eine Betrachtung der magnetischen und geometrischen Orientierung. Dazu zeigt Abbildung 5.38(a) einen fiktiven, anisotropen Magnetpartikel.

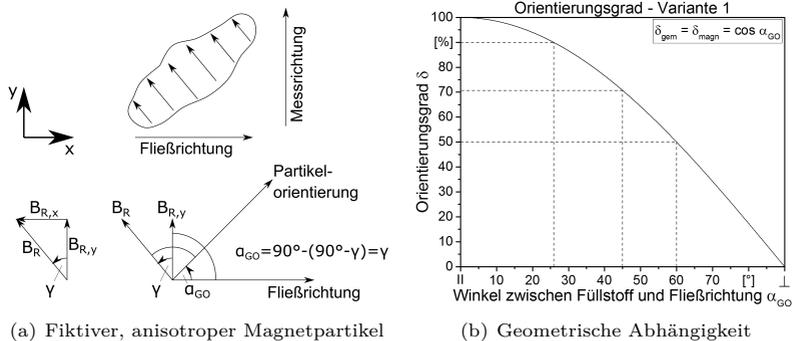


Abbildung 5.38: Betrachtung des Zusammenhanges zwischen magnetischer und geometrischer Orientierung

Die Messrichtung der magnetischen Eigenschaften ist in y-Richtung, die Fließrichtung in x-Richtung dargestellt. Der Vektor der magnetischen Eigenschaften des Partikels lässt sich in eine x- und eine y-Komponente aufteilen. Der berechnete, magnetische Orientierungsgrad δ beschreibt die y-Komponente der magnetischen Eigenschaften des Partikels. Der Winkel γ beschreibt den Winkel zwischen gemessenem Wert und der tatsächlichen magnetischen Vorzugsrichtung im Partikel und entspricht dem Winkel α_{GO} („Orientierungswinkel“) zwischen Füllstoffpartikel und Fließrichtung wie in Formel (5.3) wiedergegeben.

$$\cos \alpha_{GO} = \frac{B_{R,y}}{B_R} = \frac{B_{R,y}}{\psi_f * B_{R(Pulver)}} = \delta \quad (5.3)$$

Entsprechend ergibt sich der in Abb. 5.38(b) dargestellte Zusammenhang zwischen Orientierungsgrad und Orientierungswinkel α_{GO} für die Fließvariante 1. Daraus lässt sich ableiten, dass eine statistische Orientierung der Füllstoffe, d.h. ein mittlerer Füllstoffwinkel von 45° , zu einem magnetischen Orientierungsgrad von 0,71 führt. Der mittlere Füllstoffwinkel für eine sta-

5. Versuchsergebnisse

tistische Verteilung beträgt 45° , da die Magnetisierungsrichtung der Partikel während des ersten Kontaktes mit dem Magnetfeld, bzw. während der Messung, bestimmt wird. Wie in [113] beschrieben, ist ein Partikel mit einem Orientierungswinkel von 135° wie ein Partikel zu behandeln, der einen Winkel von 45° aufweist. Gleiches gilt entsprechend für die Winkel 225° und 315° . Die Orientierung eines Partikels im Verhältnis zur Fließrichtung kann demnach innerhalb des ersten Quadranten, also von 0 bis 90° beschrieben werden. Somit entspricht eine statistische Füllstoffverteilung dem Orientierungswinkel α_{GO} von 45° , bzw. einen Orientierungsgrad δ von $70,7\%$. Die Ergebnisse für das HDDR-Material spiegeln demzufolge die ursprüngliche Annahme wieder. Das MQA-Pulver zeigt hingegen, dass eine größere Zahl an Partikeln senkrecht zur Fließrichtung orientiert sein muss. Der berechnete Orientierungsgrad liegt zwischen $0,5$ und $0,6$, somit bei einem Orientierungswinkel von 55 bis 60° .

Der Einfluss des Matrixmaterials wird besonders für das MQA-Pulver ersichtlich. Wie aus Abbildung 5.39(a) hervorgeht, hat das Compound mit PA12 als Matrixmaterial eine deutliche höhere Vororientierung. Im Mittel halten sich hier die Füllstoffe, die in Fließrichtung und quer zur Fließrichtung orientiert sind, die Waage. Bei dem Compound auf EP-Basis ist der Orientierungsgrad kleiner $0,5$, d.h. der Orientierungswinkel liegt bei ca. 60° . Bezüglich der Umorientierung zeigt die Epoxidharzmatrix leichte Vorteile, dennoch ist die Materialausnutzung beim Duroplast schlechter. Für das HDDR-Material besteht kein signifikanter Unterschied zwischen Epoxid- und Polyamid-Matrix.

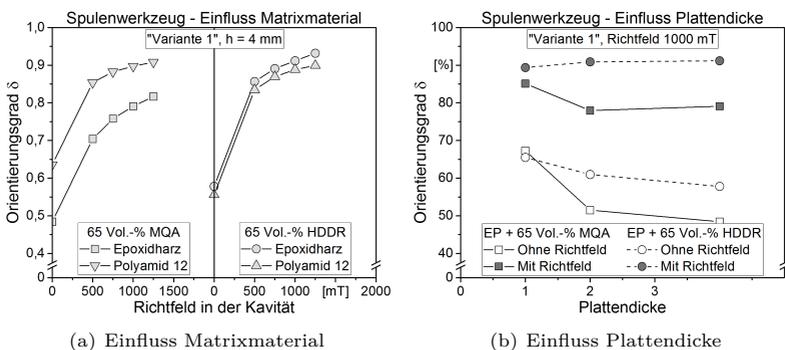


Abbildung 5.39: Magnetischer Orientierungsgrad in Abhängigkeit von der Fließrichtung und Matrixmaterial

Der Einfluss der Plattendicke auf die Orientierung der Magnetpartikel ist in Abb. 5.39(b) gezeigt. Es zeigt sich generell, dass sich das HDDR-Material einfacher orientieren lässt, was durch eine stärkere Zunahme des Orientierungsgrades zwischen Ausgangsorientierung und Orientierung bei 1000 mT gekennzeichnet ist. Geringe Plattendicken führen jedoch dazu, dass die Ausgangsorientierung der MQA-Compounds verbessert wird. Somit ist bei geringen Plattendicken kein Unterschied zwischen den beiden unterschiedlichen Füllstoffsystemen erkennbar. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass auch beim HDDR-Material eine leichte Abhängigkeit von der Plattendicke vorhanden ist. Das bedeutet, dass auch hier die magnetische Vorzugsrichtung nicht unabhängig von der Füllstoffgeometrie vorliegt.

6 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus Kapitel 5 zeigen, dass sich die magnetischen Eigenschaften der duroplastischen Formmassen nicht signifikant von denen der thermoplastischen Materialien unterscheiden. Ursächlich hierfür sind verschiedene Faktoren. Die Ergebnisse, insbesondere die Untersuchungen im Spulenwerkzeug mit variablen Richtfeld, zeigen einen deutlich Vorteil für die thermoplastischen Werkstoffe. Dieser Vorteil ist in der höheren Grundorientierung begründet. Während eine Fließorientierung bei kleinen Füllstoffpartikeln (wenige μm) kaum eine Rolle spielt [4], unterliegen die Füllstoffe im Falle der vorliegenden Arbeit ($d_{50} = 100 \mu\text{m}$ [36, 86]) deutlich einer derartigen Fließorientierung. Zur Verdeutlichung zeigt Tabelle 6 eine Zusammenfassung der Daten für Orientierungsgrad und -winkel bei den Compounds mit 65 Vol.-% Füllstoffgehalt.

Tabelle 6.1: Orientierungsgrad und -winkel für die Compounds mit 65 Vol.-% Füllstoffgehalt; ohne Richtfeld

		EP + MQA	EP + HDDR	PA12 + MQA	PA12 + HDDR
1 mm	$\delta^{1)}$	0,67	0,66	-	-
	$\alpha_{GO}^{2)}$	47,9°	48,7°		
2 mm	$\delta^{1)}$	0,52	0,61	0,67	-
	$\alpha_{GO}^{2)}$	58,7°	52,4°	47,9°	
4 mm	$\delta^{1)}$	0,48	0,58	0,64	0,56
	$\alpha_{GO}^{2)}$	61,3°	54,5°	50,2°	55,9°

¹⁾ δ ... Orientierungsgrad
²⁾ α_{GO} ... Geometrischer Orientierungswinkel

Die Werte aus Tabelle 6 zeigen, dass auch bei den Duroplastcompounds eine Vororientierung stattfindet. Deutlich zu erkennen ist dies insbesondere bei dem MQA-Compound. Während bei der Platte mit 1 mm Dicke der mittlere Orientierungswinkel noch ca. 48° beträgt, d.h. die Füllstoffe nahezu statistisch verteilt sind, liegt der Orientierungswinkel bei einer Platte mit 4 mm bereits bei 61°. Das bedeutet, dass ein größerer Anteil der Füllstoffpartikel quer zur Fließrichtung orientiert ist. Ähnliches lässt sich auch für das PA12-Compound feststellen. Auch hier ist eine Zunahme des mittleren Ori-

tierungswinkels mit steigender Plattendicke zu erkennen, der mittlere Winkel ist aber ca. 10° geringer als beim Duroplast-Pendant. Die Begründung beider Phänomene findet sich bereits in Kapitel 2.4.1. Dabei spielt die Temperaturführung eine wesentliche Rolle: Während sich bei den Duroplast-Compounds eine niedrigviskose Randschicht ausbildet und nur eine kleine Scherzone im Bereich der Kavitätswand entsteht, ist diese bei den Thermoplasten deutlich stärker ausgeprägt. Entsprechend orientieren sich mehr Füllstoffe in Fließrichtung als das bei den Duroplasten der Fall ist. Die Folge sind bessere magnetische Ausgangswerte. Mit steigender Plattendicke wird das Verhältnis von Rand- zu Mittelschicht kleiner, über die gesamte Plattendicke gesehen orientieren sich also mehr Füllstoffe quer zur Fließrichtung.

Der Einfluss der Fließorientierung bei den HDDR-Compounds fällt deutlich geringer aus. Die Änderung zwischen 1 und 4 mm Plattendicke bei dem EP-Compound beträgt lediglich 6° und auch die Orientierung zwischen EP- und PA12-Compound ist vergleichbar. Der Einfluss der Fließorientierung ist demnach nur bei geometrisch stark anisotropen Füllstoffen von Bedeutung, deren magnetische Anisotropie an die Füllstoffgeometrie gebunden ist (vgl. Kapitel 3.2.2).

Eine Grundannahme für die Forschung im Bereich der duroplastgebundenen Dauermagnete ist die geringe Viskosität des Matrixmaterials und die damit verbundene bessere Orientierung der Füllstoffe im Magnetfeld, vgl. Kapitel 1. Die Ergebnisse, insbesondere die Gegenüberstellung der Matrixmaterialien in Abb. 5.24 und 5.32 zeigen, dass die Umorientierung im Werkzeug bei den Duroplasten nur geringfügig besser ausfällt, als bei den Thermoplasten, trotz der nachweislich niedrigen Viskosität des Matrixmaterials von lediglich $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (siehe Abschnitt 5.1.2). Erst bei sehr hohen Richtfeldern erreichen die Duroplastcompounds Werte im Bereich der Thermoplast-Benchmarks. Um diese Problematik greifbar zu machen, ist in Abbildung 6.1 der Temperatur- und Viskositätsverlauf für Duro- und Thermoplaste in einer Kavität dargestellt.

Die Grafik zeigt schematisch die Verläufe von Temperatur und Viskosität in der Kavität während der Formfüllung. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, besteht der Hauptunterschied in der Temperaturführung bei der Verarbeitung. Die Folge ist, dass der Thermoplast im Randbereich nahezu Wandtemperatur (T_{Wzg}) und damit eine hohe Viskosität (η_{Wzg}), in der Bauteilmitte noch Schmelztemperatur (T_{Masse}) und somit eine geringe Viskosität (η_{Masse}) aufweist. Auch der Duroplast hat im Randbereich nahe-

6. Diskussion der Ergebnisse

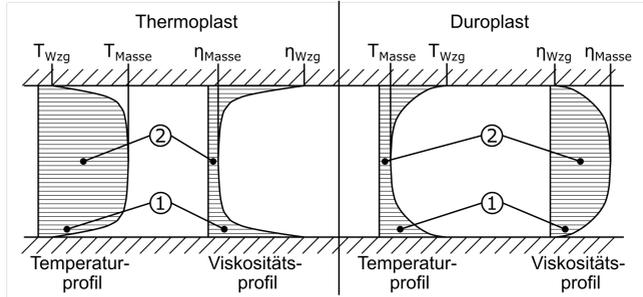


Abbildung 6.1: Temperatur- und Viskositätsverlauf während der Bauteilfüllung von Thermo- (links) und Duroplast (rechts)

zu Wandtemperatur (ca. 170°C) und in Bauteilmittte Massetemperatur (ca. 90°C). Durch die Umkehrung der thermischen Verhältnisse resultiert aber, dass die Viskosität beim Duroplast in Wandnähe gering und in Bauteilmittte hoch ist. Die Verläufe der Temperatur und der Viskosität an Punkt 1 und 2 (vgl. Abb. 6.1) sind in Abb. 6.2(a) und 6.2(b) für Thermo- und Duroplast wiedergegeben.

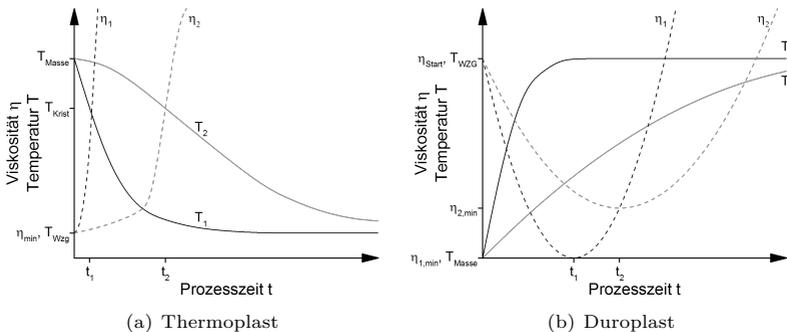


Abbildung 6.2: Verlauf von Temperatur und Viskosität an Punkt 1 und 2 (siehe Abb. 6.1) von Thermo- und Duroplast

Wie in Abbildung 6.2(a) dargestellt ergibt sich für den Thermoplast im Randbereich zügig eine Erhöhung der Viskosität, da das Material sehr schnell abkühlt. In der Bauteilmittte bleibt das Material länger bei einer höheren

Temperatur, wodurch die Viskosität vergleichsweise lang auf einem niedrigen Niveau bleibt. Die minimale Viskosität liegt beim Thermoplasten bereits zu Beginn der Füllung vor. Für den Duroplasten (siehe Abb. 6.2(b)) ergibt sich ein anderer Verlauf. Hier muss das Material in der Kavität zunächst aufgeheizt werden, da es mit vergleichsweise „kalter“ Temperatur eingespritzt wird. Wird der Betrachtungspunkt näher an die Werkzeugwand gelegt (Pos. 1), erfolgt die Aufheizung entsprechend schneller als in der Bauteilmitte (Pos. 2). Wie auch in den Messungen zur Viskosität in Abschnitt 5.1.2 beobachtet, erreicht die Viskosität bei Duroplasten bei hohen Heizraten geringere Werte als bei niedrigen Heizraten. Gleichzeitig setzt die Reaktion früher ein und die Viskosität steigt wieder. Es ist auffällig, dass bei der Verarbeitung von Duroplasten die minimale Viskosität erst während der Füllung bzw. während der anschließenden Nachdruckphase erreicht wird. Zugleich ist die minimale Viskosität und die Dauer der Reaktion vom Betrachtungspunkt abhängig.

Um die Betrachtung noch zu erweitern, zeigt Abbildung 6.3 den Einfluss der Plattendicke auf den Temperatur- und Viskositätsverlauf an Punkt 2 (vgl. Abb. 6.1).

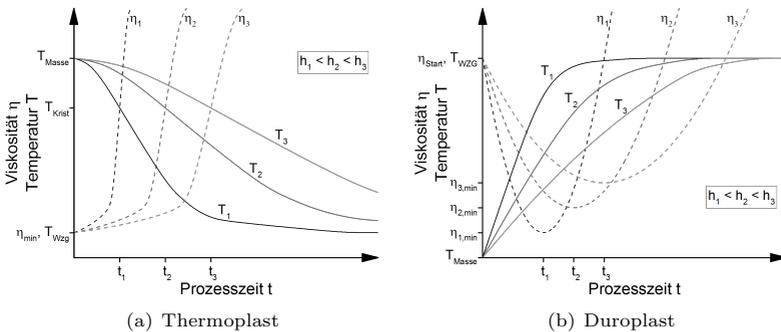


Abbildung 6.3: Verlauf von Temperatur und Viskosität von Thermo- und Duroplasten an Punkt 2, vgl. Abb. 6.1, in Abhängigkeit der Plattendicke

Für den Thermoplast bedeutet eine Zunahme der Plattendicke, dass die Dauer bis zum Erreichen der Kristallisationstemperatur größer wird. Wie in Abbildung 6.3 gezeigt, bleibt die Viskosität in der Plattenmitte dadurch deutlich länger auf einem niedrigen Niveau. Somit folgt, dass für den Thermoplasten eine größere Plattendicke theoretisch zu einer besseren Umorientierung

führen sollte. Für den Duroplasten weicht die Betrachtung abermals ab. Die steigende Plattendicke führt zu einer langsameren Erwärmung der Masse in der Bauteilmitte. Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.1.2 folgt, dass die minimale Viskosität mit steigender Plattendicke geringer wird, die Reaktion gleichzeitig aber später einsetzt und die Zeitspanne, in der die Viskosität unter einem bestimmten Wert liegt (Ausrichtzeit), länger wird. Beim Duroplasten ist eine pauschale Aussage zur Umorientierung daher nicht möglich, da einerseits der Umorientierungswiderstand größer, andererseits die Ausrichtzeit aber länger wird.

Ferner wurde durch die Untersuchungen zur Einschaltdauer und zum Einschaltzeitpunkt des Magnetfeldes gezeigt (siehe Abb. 5.22 und 5.23), dass der Großteil der Umorientierung bereits während der Füllphase, genauer während des Eintretens der Masse in das Magnetfeld, abläuft. Die Füllstudien aus Kapitel 5.2.1 haben diese Ergebnisse bestätigt. Da der Thermoplast bereits mit minimaler Viskosität während der Füllphase vorliegt, wird die Umorientierung entsprechend begünstigt. Zudem ist die scher-induzierte Orientierung im Randbereich bereits sehr gut ausgeprägt, d.h. das frühe Einfrieren der Schmelze in diesem Bereich ergibt keinen Nachteil. In der Bauteilmitte, wo die Partikel eher quer zur Fließrichtung orientiert sind, bleibt die niedrige Viskosität länger erhalten. Damit wird die Umorientierung begünstigt. Der Duroplast dagegen weist in der Füllphase noch eine hohe Viskosität auf (pastös). Die Partikel haben es daher zunächst schwerer sich zu orientieren. Zudem ist die scher-induzierte Randschicht geringer ausgeprägt als beim Thermoplast. Da die Viskosität im Randbereich sehr niedrig wird, fällt das weniger ins Gewicht. Die guten Ergebnisse, insbesondere bei geringen Plattendicken, bestätigen diesen Befund.

Im Falle der einfachen Plattengeometrie mit gewünschter Magnetfeldrichtung in Dickenrichtung bleibt demnach festzuhalten, dass der Thermoplast Vorteile mit sich bringt. Unterm Strich führt das dazu, dass die gemessenen Eigenschaften bei den Thermoplasten im Vergleich zu den Duroplasten besser ausfallen.

Für komplexe Geometrien, in denen die gewünschte Orientierung nicht mit einer fließ-induzierten Orientierung zusammenfällt, kann die Verwendung von Duroplasten allerdings Vorteile mit sich bringen. Die Ergebnisse mit der gedrehten Kavität zeigen, dass der Thermoplast eine starke Richtungsabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften aufweist. Während das Thermoplast-

Compound in Variante 1 bei einem Orientierungsgrad von ca. 90% liegt, erreicht er in der gedrehten Variante nur etwa 70% ($h = 4 \text{ mm}$, $\text{Richtfeld} = 1000 \text{ mT}$). Der Duroplast hingegen erreicht auch in der gedrehten Variante einen Orientierungsgrad von ca. 90%, während der Vergleichswert für den Orientierungsgrad in Variante 1¹ bei ca. 93 % liegt.

6.1 Modellerstellung anhand der Versuchsergebnisse

Wie bereits diskutiert spielen insbesondere die Plattendicke und die Fließrichtung eine Rolle für die magnetischen Eigenschaften des Bauteiles. Beide Parameter haben Einfluss auf die Ausgangsorientierung der Füllstoffe, die Plattendicke beeinflusst zudem die Umorientierung der Füllstoffpartikel. Auch die Füllstoffform hat Auswirkungen auf die Ausrichtung der Partikel. Geometrisch anisotrope Partikel orientieren sich bei der Füllung entsprechend des Fließverhaltens, kubische oder sphärische Partikel erleichtern die Umorientierung, da sie seltener mit anderen Partikeln kollidieren. Für eine Modellbildung müssen diese unterschiedlichen Parameter berücksichtigt werden. Aus Mangel an verfügbaren experimentellen Werten, kann im Folgenden nur mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen gearbeitet werden.

Nachfolgend soll die Modellbildung für den MQA-Füllstoff genauer betrachtet werden. Um die magnetischen Eigenschaften vorher sagen zu können, müssen die Fließrichtung, die Plattendicke und das Richtfeld betrachtet werden. Angenommen wird, dass die Fließrichtung und die Magnetfeldrichtung der Anordnung in Variante 1 des Spulenwerkzeuges entsprechen. Die Remanenz des Bauteiles setzt sich aus der Ausgangsorientierung δ_0 und der Umorientierung δ_u zusammen, siehe (6.1).

$$B_R = [\delta_0 + \delta_u] * B_{R(\text{Pulver})} \quad (6.1)$$

Die Ausgangsorientierung δ_0 ist lediglich abhängig von der Plattendicke. Unter der Annahme, dass die Orientierung bei sehr kleinen Plattendicken dem Optimum ($\delta = 1$) entspricht, kann die Abhängigkeit der Ausgangsorientierung von der Plattendicke mittels einer Exponentialfunktion ausgedrückt werden, (6.2):

$$\delta_0 * B_{R(\text{Pulver})} = y_0 + A * e^{R_0 * h} \quad (6.2)$$

¹Gemessen mittels des Plattenwerkzeuges, siehe Abb. 5.30

Die Größen y_0 , A und R_0 sind dabei die zu fittenden Parameter der Exponentialfunktion, während h die Plattendicke repräsentiert. Die Umorientierung δ_u dagegen ist wie in Kapitel 5 beschrieben sowohl vom Richtfeld, als auch von der Plattendicke abhängig. Unter der Annahme, dass die Umorientierung bei einem Richtfeld von 0 T ebenfalls gleich 0 ist vereinfacht sich die Formel für diesen Fall zu (6.3):

$$\delta_u * B_{R(\text{Pulver})} = K_1(1 - e^{K_2 * x}) \quad (6.3)$$

Die Faktoren K_1 und K_2 können nun abermals über eine exponentielle Funktion in Abhängigkeit der Plattendicke mittels (6.2) gefittet werden. Für die Remanenz einer beliebig dicken Platte bei einem bestimmten Richtfeld ergibt sich aus Kombination von (6.1), (6.2) und (6.3) dann:

$$B_R = [\delta_0 + K_1(1 - e^{K_2 * x})] * B_{R(\text{Pulver})} \quad (6.4)$$

Dabei repräsentiert δ_0 die Ausgangsorientierung in Abhängigkeit der Plattendicke, K_1 und K_2 sind die plattendickenabhängigen Faktoren für den Einfluss des Richtfeldes. Die Parameter δ_0 , K_1 und K_2 sind nach Formel (6.1) berechnet. Die einzelnen Koeffizienten der zugehörigen Exponentialfunktion sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Parameter zur Berechnung der dickenabhängigen Faktoren in (6.4)

Parameter	Parameter für (6.2)			Werte für $h =$			
	y_0	A	R_0	0,5	1	2	4 mm
$\delta_0 * B_{R(\text{Pulver})}$	396,56	461,51	-1,03	672,93	562,05	455,90	404,19
K_1	324,79	-492,56	-1,61	107,68	229,43	308,15	327,01
K_2	-0,0029	0,00199	-0,12305	-0,0010	-0,0011	-0,0013	-0,0017

Mit Hilfe dieser Daten können nun die Verläufe der Remanenz für unterschiedliche Plattendicken berechnet werden. Die Ergebnisse sind zusammen mit den tatsächlichen Messwerten in Abbildung 6.4 dargestellt.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und den tatsächlich gemessenen Werten. Somit ist es möglich anhand einiger, weniger Messwerte (je 3 für mindestens 3 Plattendicken) die Eigenschaften eines bestimmten Compounds für eine spezifische Geometrie vorherzusagen. Eine Vorhersage der magnetischen Eigenschaften eines beliebigen Compounds in einer beliebigen Geometrie ist mit dieser Herangehensweise jedoch nicht mög-

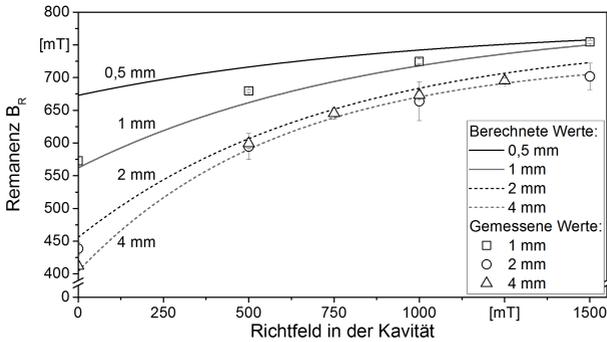


Abbildung 6.4: Gegenüberstellung der berechneten und tatsächlich gemessenen Remanenz

lich. Hierfür ist eine Simulation der Füllstofforientierung im Bauteil mit einer anschließenden FEM²-Berechnung der magnetischen Eigenschaften notwendig. Diese Verknüpfung ist jedoch mit den derzeit bekannten Modellen nicht möglich, siehe Abschnitt 6.2.

Mit Hilfe der gewonnen Erkenntnisse zur Ausgangs- und Umorientierung in der Kavität für die verschiedenen Compounds, kann eine erste Abschätzung bezüglich des Verhaltens bei Polzahlen >1 getroffen werden. Üblicherweise werden kunststoffgebundene Dauermagnete in einer Plattengeometrie nicht mit nur einem Pol hergestellt. Der Vorteil der Kunststoffe als Matrixmaterialien liegt in deren Gestaltungsfreiheit, weshalb oft komplexere Geometrien mit größeren Polzahlen hergestellt werden. Typischerweise liegen diese Polzahlen bei Antriebsanwendungen im Bereich zwischen 4 und 8, bei Sensoranwendungen wesentlich darüber. Ein Polübergang im Bauteil bedeutet aber, dass sich die Füllstoffe je nach Fließrichtung, in der Kavität zwingend umorientieren müssen. Abbildung 6.5 zeigt exemplarisch ein Beispiel für die Füllung und die notwendige Füllstofforientierung im Bauteil.

Wenn das Bauteil längs zur Teilung der Pole gefüllt wird (Fließrichtung 1), müssen sich die Partikel während der Formfüllung nicht umorientieren. Entsprechend sollte in diesem Fall, streng nach den Ergebnissen dieser Arbeit, der Thermoplast besser abschneiden. Wird die Füllung jedoch derart gewählt, dass die Schmelze über die einzelnen Pole fließt (Fließrichtung 2),

²Finite Elemente Methode

6. Diskussion der Ergebnisse

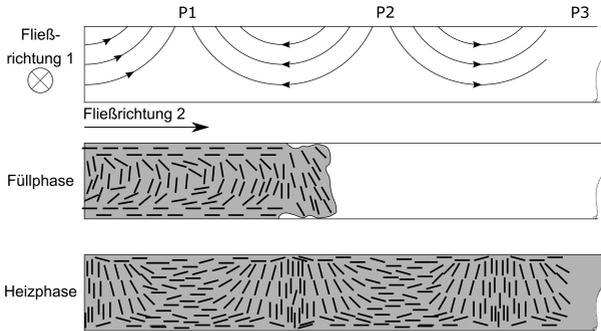


Abbildung 6.5: Füllstofforientierung in mehrpoligen Magneten; während und nach der Füllung

müssen sich die Partikel immer wieder umorientieren, wodurch der Duroplast zumindest im Bereich der Polübergänge eine bessere Orientierung aufweisen sollte. Abbildung 6.6 zeigt ein Profil für einen möglichen Remanenzverlauf entlang der Fließrichtung.

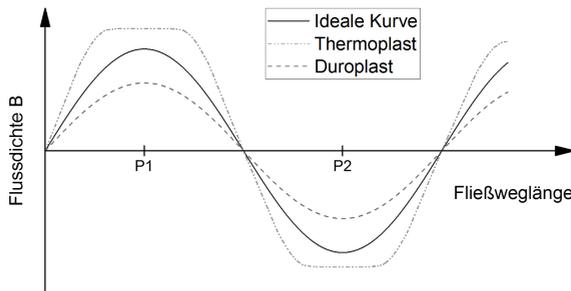


Abbildung 6.6: Verlauf der Remanenz über die Fließweglänge bei mehrpoligen Magneten

Nach dem Schema in Abb. 6.5 sollte der ideale Kurvenverlauf einem Sinusverlauf gleichen. Da der Thermoplast insbesondere in Bereichen mit hoher Umorientierung Nachteile gezeigt hat, fallen die Polübergänge steiler aus, während sich im Bereich der Polmitte hohe Remanenz-Werte einstellen. Der

Duroplast hingegen zeigt an den Polübergängen einen gleichmäßigen Verlauf, allerdings fällt die Stärke im Bereich der Polmitten geringer gegenüber dem Thermoplast aus. Entsprechend sollten Antriebe, die hohe Anforderung an die Laufruhe haben, eher mit duroplastischen Materialien hergestellt werden, während Motoren mit Fokus auf Leistung besser mittels thermoplastischer Matrixwerkstoffe hergestellt werden sollten.

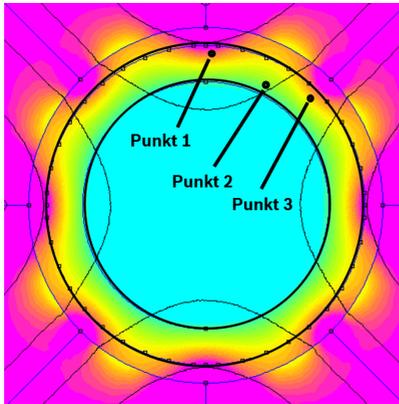
6.2 Ausblick zur Simulation

Für die Auslegung und Konstruktion von Bauteilen spielt die Simulation eine immer größere Rolle. Die Prozesssimulation von Thermoplasten ist erheblich weiter fortgeschritten als bei den Duroplasten. Deutlich wird das bereits anhand der Fülle an Materialdaten für thermoplastische Werkstoffe in den gängigen Simulationstools im Vergleich zu den vorhandenen Daten für duroplastische Formmassen. Auch das BMBF-Projekt „FiberSet“ hat mittels Vergleich von Prozesssimulation und CT-Aufnahmen von Füllstudien gezeigt, dass die Prozesssimulation noch deutlich hinter der Realität zurück bleibt [53]. Auch wenn eine Füllsimulation gelingt und die benötigten Druckbedarfe realistisch abgebildet werden, bleibt hinter der Füllstofforientierung weiterhin ein Fragezeichen bestehen [111]. Ohne entsprechende Daten zur Orientierung der Füllstoffe ist eine weiterführende Simulation von Eigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit und Magnetismus wie z.B. von Heinle [143] für Thermoplaste beschrieben, nicht möglich.

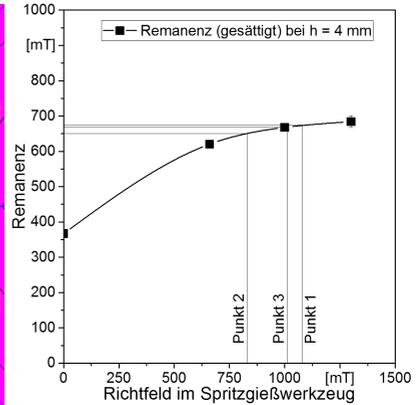
Da eine erfolgreiche Vorhersage der Füllstofforientierung beim Spritzgießen von duroplastischen Formmassen aktuell nicht zu erwarten ist, wird im Folgenden ein vereinfachtes Modell zur Berechnung der magnetischen Bauteileigenschaften spritzgegossener, seltenerd-gebundener Dauermagnete vorgeschlagen. Dieses Modell wurde in Anlehnung an bereits vorhandene Modelle zur Berechnung von ferritgebundenen Dauermagneten nach Schliesch und Nguyen entwickelt [101,103]. Während bei beiden Modellen davon ausgegangen wird, dass die gespritzten Magnete nicht mehr aufmagnetisiert werden müssen und somit die Neukurve der magnetischen Hysterese von Bedeutung ist, wird im vorgeschlagenen Modell immer von einer, dem Spritzgießprozess nachfolgenden, vollständigen Aufmagnetisierung ausgegangen. In Abbildung 6.7 sind die verschiedenen Arbeitsschritte während einer derartigen Simulation dargestellt.

Zunächst wird in Schritt 1 das Richtfeld in der Kavität (Kreisring, abgegrenzt durch schwarze Linien) simuliert und anschließend an einer definierten

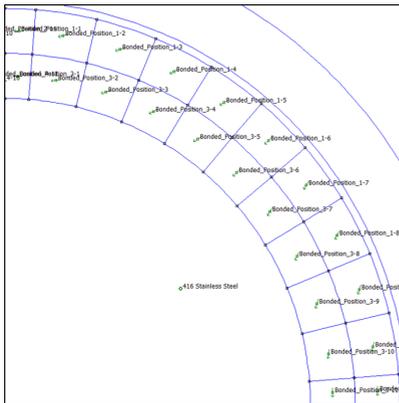
6. Diskussion der Ergebnisse



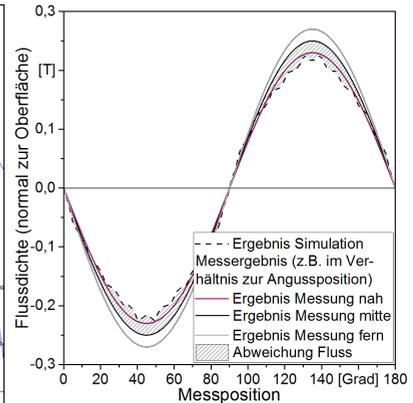
(a) Schritt 1 - Simulation des Magnetfeldes in der Kavität



(b) Schritt 2 - Verknüpfung von Richtfeld und Materialeigenschaften



(c) Schritt 3 - Zuweisung der Materialeigenschaften den finiten Elementen



(d) Schritt 4 - Berechnung und Auswertung der magnetischen Bauteilsimulation

Abbildung 6.7: Ablauf der Simulation zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften von spritzgessenen, duroplastischen Seltenerdsmagneten

Anzahl an Punkten (in Abhängigkeit der gewünschten Genauigkeit) ausgewertet. Dabei spielt insbesondere die Flussdichte und die Richtung des magnetischen Feldes eine Rolle. Im nächsten Schritt werden für jeden Punkt die

entsprechenden Eigenschaften des zu verarbeitenden Compounds bestimmt. Dazu können entweder reale Messkurven oder, wenn vorhanden, die Kurven aus dem Parameter-Fitting (siehe Abb. 6.4) verwendet werden. Die entsprechenden Materialwerte werden nun im dritten Schritt den einzelnen Bereichen des Bauteiles wieder zugewiesen (in Abhängigkeit der Feldorientierung in der Kavität). Nach der Simulation der magnetischen Eigenschaften kann das magnetische Feld ausgewertet werden, siehe Schritt 4.

Eine derartige Simulation eines realen Bauteiles wurde von Hülder und Maenz vorgestellt [144]. Dabei wurde ein herkömmlicher Rotor für eine Pumpe simuliert und anschließend mit einer kunststoffgebundenen Lösung verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

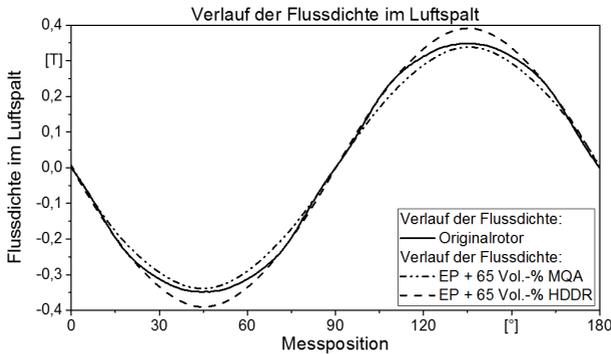


Abbildung 6.8: Vergleich eines herkömmlichen Magnetrotors mit einer kunststoffgebundenen Lösung

Es zeigt sich, dass die beiden verwendeten Magnetcompounds in etwa ähnliche Werte erreichen wie der Originalrotor. Die Simulation wurde anhand der in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse durchgeführt. Mit Hilfe einer kunststoffgerechten Konstruktion konnte rechnerisch das Gewicht des Rotors von ca. 65 g auf ca. 36 g reduziert werden, bei gleichbleibendem magnetischem Fluss im Luftspalt. Es muss allerdings erwähnt werden, dass der Gehalt an Seltenerdmaterial im Vergleich zum Originalbauteil höher ist. Preisschwankungen bei den seltenen Erden müssen daher berücksichtigt werden. Durch die Ausnutzung der Vorteile der Kunststoffverarbeitung und dem Entfall von Prozessschritten, bspw. durch den Einsatz von Mehrkomponentenspritzgießen, kann der Gesamtpreis für den Rotor dennoch erheblich gesenkt werden.

7 Zusammenfassung

Kunststoffgebundene Dauermagnete zeigen großes Potential für den Einsatz in Motoren und Sensoren der nächsten Generationen. Insbesondere die Freiheit im Design der Kunststoffmagnete spielt dabei eine übergeordnete Rolle für deren Einsatz. Durch konsequente Nutzung der Vorteile der Kunststoffformgebung können das Gewicht und der Preis, trotz höherer Einsatzmengen von NdFeB, von herkömmlichen Motorkomponenten, wie in [144] gezeigt, reduziert werden. Der Einsatz duroplastischer Werkstoffe als Matrixmaterial birgt dabei weiteres Potential hinsichtlich der Temperatur- und Medienbeständigkeit, aber auch im Hinblick auf eine bessere Verarbeitbarkeit auf Grund der geringen Viskosität.

Ziel dieser Arbeit war es das Verhalten von kunststoffgebundenen Dauermagneten mit Duroplastmatrix zu charakterisieren und mit dem aktuellen Benchmark, einer Thermoplastmatrix, sowie herkömmlichen, gesinterten Pendants zu vergleichen. Dazu kam in dieser Arbeit eine Epoxidharz- und eine Phenolharzformmasse zum Einsatz. Als thermoplastischer Benchmark wurde ein PA12 als Matrixwerkstoff verwendet. Als magnetische Füllstoffe wurden zwei magnetisch anisotrope NdFeB-Pulver eingesetzt. Beide zeigen, neben einer ähnlichen Größenverteilung und vergleichbaren magnetischen Eigenschaften, deutliche Unterschiede in der Geometrie der Partikel. Darüber hinaus wurde ein magnetisch isotropes Pulver untersucht, das eine sphärische Partikelform aufweist und somit von allen Fließorientierungen unabhängig ist. Um das Verhalten der duroplastisch gebundenen Dauermagnete möglichst umfassend zu beurteilen, wurden zunächst die Materialeigenschaften der Werkstoffe bestimmt, anschließend die Verarbeitung der Compounds näher beleuchtet und schließlich die Bauteileigenschaften gemessen.

Für die Charakterisierung der Materialeigenschaften der Compounds kamen neben Methoden der Thermoanalytik wie DSC und TGA auch rheologische Untersuchungen mittels Platte-Platte-Rheometer und Brabender-Messkneten zum Einsatz. Schwerpunktmäßig wurde der Einfluss der Compound-Herstellung, die Reaktionskinetik der Duroplastcompounds, sowie die Verarbeitungsviskosität untersucht. Anhand der Reaktionskinetik konnte gezeigt werden, dass während der Füllphase die Vernetzung im Material keine Rolle spielt.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Füllstoffform einen Einfluss auf die Verarbeitungsviskosität hat und der Füllstofftyp die Vernetzungsreaktion beschleunigen bzw. verlangsamen kann. Schließlich wurde anhand von rheologischen Untersuchungen dargelegt, dass die Viskosität der reinen Epoxidharzmatrix geringer ist als bei einer PA12-Matrix.

Die Verarbeitungseigenschaften von hochgefüllten Duroplasten sind deutlich besser als bei vergleichbaren Thermoplastcompounds. Während bereits Dicken von 2 mm bei den Thermoplasten problematisch werden können, wurden mit dem Duroplast auch Strukturen von 1 mm Dicke problemlos gefüllt. Es wurde zudem nachgewiesen, dass die Füllstofforientierung im Wesentlichen bereits nach der Einspritzphase abgeschlossen ist und die Umorientierung in der Nachdruckphase keine Rolle mehr spielt. Beides gilt im weiteren Sinne auch für die thermoplastischen Compounds, obwohl hier bei großen Plattendicken durchaus noch eine Umorientierung zu beobachten ist. Darüber hinaus haben die Untersuchungen gezeigt, dass die duroplastischen Compounds auch mit Füllstoffgehalten >65 Vol.-% herstell- und verarbeitbar sind. Da die Orientierung von anisotropen Füllstoffen bei derart hohen Füllstoffgehalten aber stark abnimmt, sind in diesem Falls isotrope Füllstoffe zu bevorzugen.

Bei der Auswertung der magnetischen Eigenschaften bleiben die Duroplast-Compounds hinter den Erwartungen zurück. Gegenüber den thermoplastischen Vergleichswerkstoffen schneiden die Duroplast-Werkstoffe durchgehend schlechter ab. Hintergrund ist hierbei die gewählte Probekörpergeometrie und die damit verbundene Fließorientierung der Füllstoffe während der Füllphase. Hier zeigt der Thermoplast durch seine Quellströmung bereits bei der Abmusterung ohne Magnetfeld sehr gute Ergebnisse. Diese Defizite kann der Duroplast auch bei hohen magnetischen Richtfeldern in der Kavität nicht ausgleichen. Im Gegenzug zeigt der Duroplast aber Ansätze zu einer verbesserten Umorientierung der Partikel während der Füllung. Zudem kann sich die schlechtere Ausgangsorientierung bei der einfachen Plattengeometrie, in anderen Fällen wiederum positiv auswirken, zum Beispiel bei Ringmagneten mit Polzahlen >1 . Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse geben Grund zur Annahme, dass die Polübergänge gleichmäßiger ausfallen, als es beispielsweise bei einem Thermoplast der Fall wäre. An dieser Stelle sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Vorteile des Duroplasten durch seine geringere Viskosität nicht auf eine bessere Orientierung der Partikel und damit höhere Eigenschaften projiziert werden können. Vielmehr muss das ganzheitliche System bei der Werkstoffauswahl betrachtet werden. Da duromere Materialien als Matrixwerkstoff aber weitere herausragende Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Temperatur- und Medienbeständigkeit, besitzen sie auch für kunststoffgebundene Dauermagnete durchaus Anwendungspotential. Allerdings sollte beim Einsatz bei erhöhten Temperaturen auch das Füllstoffsystem betrachtet werden, da die gängigen Neodym-Eisen-Bor-Pulver eine begrenzte, maximale Einsatztemperatur zeigen. Geeignete Werkstoffe wurden in der Arbeit diskutiert. Insbesondere SmCo und Ferrite zeigen hier großes Potential. Auch SmFeN ist ein vielversprechender Vertreter für erhöhte Einsatztemperaturen. Die Auswahl eines geeigneten Matrixwerkstoffes bleibt somit vom jeweiligen Einsatzfall und den damit verbundenen Anforderungen abhängig.

Literaturverzeichnis

- [1] ORMEROD, J. ; CONSTANTINIDES, S.: Bonded permanent magnets: Current status and future opportunities. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 4816–4820
- [2] N.N.: Silicone: Nun auch mit Magneteffekt. In: *Kunststoffe* 5 (2014), S. 72–73
- [3] OHMORI, K. ; HAYASHI, S. ; YOSIZAWA, S.: Injection-molded Sm-Fe-N anisotropic magnets using unsaturated polyester resin. In: *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006), S. 1359–1362
- [4] DRUMMER, D.: *Verarbeitung und Eigenschaften Kunststoffgebundener Dauermagnete*, Universitaet Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [5] SCHÖNTHALER, W.: *DUROPLASTE - Zukunft von Anfang an -*. Würzburg : Technische Vereinigung, 1993
- [6] GEHDE, M. ; ENGLICH, S. ; HÜLDER, G. ; HÖER, M.: Schlummerndes Potenzial für den Leichtbau - Spritzgießen faserverstärkter Duroplaste. In: *Plastverarbeiter* 10 (2012), S. 80–83
- [7] HOSTER, B. ; MÄDJE, C.: Duroplastverarbeitung - Anforderungen an eine moderne duroplastische Kunststofffertigung. In: *Kunststoffe* 10 (2015), S. 140–145
- [8] FASCHING, G.M.: *Werkstoffe für die Elektrotechnik*. Springer-Verlag Wien, 2005 (4. Auflage). – ISBN 978–3–211–22133–4
- [9] DOBRINSKI, P. ; KRAKAU, G. ; VOGEL, A.: *Physik für Ingenieure*. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. – ISBN 978–3–8348–9374–1
- [10] ILSCHNER, B. ; SINGER, R.F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik - Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2010 (5. Auflage). – ISBN 978–3–642–01733–9
- [11] MIYAZAKI, T. ; JIN, H.: *The Physics of Ferromagnetism*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2012

- [12] PARKER, R.J.: *Advances in permanent magnetism*. New York : Wiley, 1990. – ISBN 0471822930
- [13] CONSTANTINIDES, S. ; LEON, J.D.: Permanent Magnet Materials and Current Challenges. In: *Advances in Polymer Metallurgy and Particulate Materials*, 2011
- [14] SUGIMOTO, S.: Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011), Nr. 6
- [15] *Kapitel Bonded Permanent Magnets - An Overview*. In: PANCHANATHAN, V. ; SPENCER, M.L.: *Energy Technology 2013: Carbon Dioxide Management and Other Technologies*. Wiley, 2013, S. 169–175
- [16] ANHALT, M.: *Magnetische Eigenschaften weichmagnetischer Composites*, Technische Universitaet Clausthal, Diss., 2008
- [17] KIRCHBERG, S.: *Einfluss von Füllgrad und Geometrie weichmagnetischer Partikel auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften ausgewählter Thermoplaste*, Technische Universitaet Clausthal, Diss., 2009
- [18] NORM: *DIN EN 60404-5: Magnetische Werkstoffe - Teil 5: Dauermagnetwerkstoffe (hartmagnetische Werkstoffe) - Verfahren zur Messung der magnetischen Eigenschaften*. 2008
- [19] N.N.: *Magnetismus - Dauermagnete, Werkstoffe und Systeme / IBS Magnet*. 2012. – Forschungsbericht
- [20] N.N.: *Calculating Loses due to Reverse Applied Fields / Arnold Magnetics Technology Corporation*. 2015 (TN 0301). – Forschungsbericht
- [21] N.N.: *Temperature Effects on Magnetic Output / Arnold Magnetic Technologies Corporation*. 2015 (TN 0303). – Forschungsbericht
- [22] *Kapitel Duroplastgepresste Magnete - Werkstoffe, Verfahren und Eigenschaften*. In: REPPPEL, G.W.: *Kunststoffgebundene Dauermagnete - Werkstoffe, Fertigungsverfahren und Eigenschaften*. Springer-VDI-Verlag, 2004, S. 14–37

- [23] N.N.: How to Select the Appropriate Permanent Magnet Material / Arnold Magnetic Technologies Corporation. 2015. – Forschungsbericht
- [24] ISHIKAWA, T. ; OHMORI, K.: Bonded Sm-Fe-N anisotropic magnets. In: *NATO Science Series Sub Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* 118 (2003), S. 73–96
- [25] N.N.: Selten-Erd-Dauermagnete: Vacodym - Vacomax / Vacuum-schmelze GmbH & Co. KG. 2014. – Forschungsbericht
- [26] HORNOGEN, E. ; WARLIMONT, H.: *Metalle - Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. – ISBN 978-3-662-47951-3
- [27] N.N.: Glossary of terms for the magnetics industry / Arnold Magnetic Technologies Corporation. 2011. – Forschungsbericht
- [28] BROWN, D.N. ; MA, B.-M. ; CAMPBELL, P.: The Comparison of Anisotropic (and Isotropic) Powders for Polymer Bonded Rare Earth Permanent Magnets. In: *17th International Workshop on Rare Earth magnets and their Applications*, 2002, S. 62–73
- [29] CROAT, J.J. ; HERBST, J.F. ; LEE, R.W. ; PINKERTON, F.E.: High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets. In: *Applied Physics Letters* 44 (1984), S. 148–149
- [30] CROAT, J.J.: Rare-Earth-Iron-Boron permanent magnets by rapid solidification processing. In: *Materials Science and Engineering* 99 (1988), S. 11
- [31] LIU, J. ; WALMER, M. ; LIU, L. (Hrsg.) ; SELLMYER, D.J. (Hrsg.) ; SHINDO, DAISUKE (Hrsg.): *1. Auflage*. Bd. 3: *Handbook of Advanced Magnetic Materials Vol. 3 - Fabrication and Processing*. Springer US, 2006. – 32–68 S.
- [32] DOSER, M. ; RIBITCH, R.W. ; CROAT, J.J. ; PANCHANATHAN, V.: Bonded anisotropic Nd-Fe-B magnets from rapidly solidified powders. In: *Journal of Applied Physics* 69 (1991), S. 5835–5837
- [33] MA, B.M. ; HERCHENROEDER, J.W. ; SMITH, B. ; SUDA, M. ; BROWN, D.N. ; CHEN, Z.: Recent development in bonded NdFeB magnets. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 239 (2002), S. 418–423

- [34] ESHELMAN, L.J. ; YOUNG, K.A. ; PANCHANATHAN, V. ; CROAT, J.J.: Properties of Nd-Fe-B anisotropic powder prepared from rapidly solidified materials. In: *Journal of Applied Physics* 64 (1988), S. 5293–5295
- [35] WÜST, H.: *Persönliche Mitteilung*. Renningen, 2016
- [36] N.N.: Magfine Technical Datasheet / Aichi Steel Corporation. 2015. – Forschungsbericht
- [37] N.N.: MQP Powder History / Magnequench International Inc. 2006. – Forschungsbericht
- [38] TAKESHITA, T. ; NAKAYAMA, R.: Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. In: *Proceedings of the 10th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*, 1989
- [39] NAKAYAMA, R. ; TAKESHITA, T. ; ITAKURA, M. ; KUWANO, N. ; OKI, K.: Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), S. 3770–3774
- [40] MCGUINNESS, P.J. ; SHORT, C.L. ; HARRIS, I.R.: Anisotropic HDDR Epoxy Bonded Magnets from NdFeBZr. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 28 (1992), S. 2160–2162
- [41] MISHIMA, C. ; HAMADA, N. ; H.MATARAI ; HONKURA, Y.: Development of a Co-free NdFeB Anisotropic Bonded Magnet Produced from the d-HDDR Processed Powder. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 37 (2001), S. 2467–2470
- [42] CHISATO, M. ; HIROSHIGE, M. ; YOSHINOBU, M.: *Anisotropic Magnetic Powder*. Patent, JP10-135019, 2003
- [43] HONKURA, Y. ; MISHIMA, C. ; HAMADA, N. ; DRAZIC, G. ; GUTFLEISCH, O.: Texture memory effect of Nd-Fe-B during hydrogen treatment. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290-291 (2005), S. 1282–1285
- [44] KAMAL, M.R. ; RYAN, M.E.: Reactive Polymer Processing: Techniques and Trends. In: *Advances in Polymer Technology* 4 (1984), S. 323–348

- [45] DIETZ, R.G. ; DIEBOLD, K.: Die Verarbeitung von Duromeren auf Schnecken-Spritzgießmaschinen. In: *Plastverarbeiter* 23 (1972), S. 747–750
- [46] BITTMANN, E.: Duroplaste - Automobilindustrie belebt das Geschäft. In: *Kunststoffe* 10 (2005), S. 168–172
- [47] GEHDE, M. ; ENGLICH, S. ; DRUMMER, D. ; RUDIN, B.: Wo geht der Duroplast hin? In: *7. Internationale Duroplasttagung Iserlohn*, 2013
- [48] HÖER, M. ; HÜLDER, G.: Chancen und Herausforderungen für spritzgießbare Duroplaste. In: *7. Internationale Duroplasttagung Iserlohn*, 2013
- [49] HASERT, W.: Duroplast in Automobilanwendungen - Einsatzmöglichkeit und Anforderungsprofile aus Sicht der Robert Bosch GmbH. In: *2. Internationale Duroplasttagung Iserlohn*, 2002
- [50] SCHEFFLER, T. ; SAALBACH, H. ; ENGLICH, S. ; GEHDE, M.: Process monitoring during injection moulding of thermosetting materials. In: *Gummi Fasern Kunststoffe* 68 (2015), S. 234–240
- [51] BAUER, W.: *Technik der Preßmassenverarbeitung*. Hanser Verlag, 1964
- [52] HÖER, M.: *Einfluss der Material- und Verarbeitungseigenschaften von Phenolharzformmassen auf die Qualität spritzgegossener Bauteile*, Technische Universität Chemnitz, Diss., 2014
- [53] ENGLICH, S. ; M.GEHDE ; HÜLDER, G. ; MAENZ, T. ; RASCHKE, K. ; SAALBACH, H. ; SCHEFFLER, T. ; SCHUCK, M. ; SCHWARZ, I. ; SIKIWAT, T. ; LÖHL, T. ; WACKER, M. ; WEIDLICH, M. ; WOLF, S. ; WÜRTELE, M. ; ZEIZINGER, H.: *Faserverstärkte Duroplaste für die Großserienfertigung im Spritzgießen - Ergebnisbericht des BMBF-Verbundprojektes FiberSet*. PTKA Projektträger Karlsruhe, 2015
- [54] HOFMANN, N.: *Prozesseinflüsse beim Spritzgießen von funktionalisierten Duroplasten*, Hochschule Esslingen, Diplomarbeit, 2016
- [55] N.N.: *Eigenschaftsvergleich / Raschig GmbH*. 2000. – Forschungsbericht

- [56] BUCHMANN, H.-F.: Eigenschaften und Anwendungen von Epoxid-Formmassen / Duresco GmbH. 2000. – Forschungsbericht
- [57] N.N.: Duroplast-Spritzgießen - Technik und Know-how für integrierte Lösungen / ARBURG GmbH + Co KG. 2016. – Forschungsbericht
- [58] BITTMANN, E. ; HOFFMANN, L. ; SCHEMME, M. ; WOLFRUM, J. ; SCHÄFER, H. ; EHRENSTEIN, G.W. (Hrsg.) ; BITTMANN, E. (Hrsg.): *Duroplaste - Aushärtung, Prüfung, Eigenschaften*. Hanser Verlag, 1997
- [59] OSSWALD, T.A. ; BAUR, E. ; BRINKMANN, S. ; OBERBACH, K. ; SCHMACHTENBERG, E.: *International Plastics Handbook*. Hanser Verlag, 2006
- [60] BITTMANN, E.: Duroplaste. In: *Kunststoffe* 10 (2002), S. 146–150
- [61] WALCHER, M.: Moderne Epoxidformmassen - Eigenschaften und Funktionalisierung. In: *7. Internationale Duroplasttagung Iserlohn*, 2013
- [62] ZAULIG, D. ; BÖTTCHER, K. ; SCHICKERT, P. ; LÖFFLER, R. ; ECKARDT, I. ; REICHARDT, L.: *Verfahren zur Herstellung von Epoxidformmasse*. Patent, DD280969A1, 1990
- [63] RUF, P.: *Glass Fibre-Reinforced Epoxide Resin Moulding Composition and its use*. Patent, US4992488, 1991
- [64] SPITZER, M. ; WILLIS, D.P. ; REITMAJER, G.: *Formmasse zur Herstellung von bipolaren Platten*. Patent, DE60205105T2, 2006
- [65] ROTH, M. ; QIAN, T. ; SAMEER, H.E.: *Hardeners for epoxy resins*. Patent, US6274673B1, 2001
- [66] N.N.: Verarbeitungsempfehlungen / Raschig GmbH. 2000. – Forschungsbericht
- [67] N.N.: The Basics of Thermosets Materials. In: *1st Thermoset Exchange Days organized by Vyncolit*, 2012
- [68] MAENZ, T. ; HÖER, M. ; HÜLDER, G. ; TÜCHERT, C. ; GEHDE, M.: Influence of Material Batch and Moisture Content on the Processing Behavior and Dimensional Stability of Phenolic Molding Compounds. In: *ANTEC 2015*. Orlando, 2015

- [69] ENGLISH, S.: *Strukturbildung bei der Verarbeitung von glasfasergefüllten Phenolformaldehydharzformmassen*, Technische Universität Chemnitz, Diss., 2015
- [70] JAKOBINSKI, A.: *Empirische Untersuchungen der Material- und Prozesseinflüsse beim Spritzgießen wärmeleitfähiger Epoxidharze auf die Bauteileigenschaften*, Hochschule Niederrhein, Diplomarbeit, 2016
- [71] BAERMANN, M.: *Permanenter Magnet und Verfahren zu seiner Herstellung*. Patent, DE656966, 1938
- [72] ORMEROD, J.: Bonded Magnets: Current Status and Future Developments. In: *Magnetics 2016*, 2016
- [73] CROAT, J.J.: Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 4804–4809
- [74] GRUJIC, A. ; STAJIC-TROSIC, J. ; STIJEPOVIC, M. ; STEVANOVIC, J.: Market and applications of bonded magnets. In: *Economics Management Information Technology* 1 (2012), S. 151–158
- [75] SCHLIESCH, T.: Injection Molded Magnets for Electrical Machines. In: *Magnetics Business and Technology* 11 (2012), S. 6–20 (3p)
- [76] CONSTANTINIDES, S.: The elements of magnetics. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Elsevier Verlag, 2013
- [77] WEICKHMANN, M.: Nd-Fe-B Magnets, Properties and Applications / Vacuumschmelze GmbH & Co. KG. 2009. – Forschungsbericht
- [78] EIMEKE, S.: *Spritzgießen multipolarer, kunststoffgebundener Dauermagnete*, Universitaet Erlangen-Nürnberg, Diss., 2008
- [79] EIMEKE, S. ; GARDOCKI, A. ; EHRENSTEIN, G.W. ; DRUMMER, D.: Verarbeitungseinflüsse beim Spritzgießen multipolarer, kunststoffgebundener Dauermagnete. In: *Zeitschrift Kunststofftechnik - Journal of Plastics Technology* 4 (2008), S. 1–33
- [80] DUAN, B. h. ; QU, X. h. ; XU, Z. z. ; GUO, S. b. ; QIN, M. l.: Injection molding bonded NdFeB magnet with high magnetic properties. In: *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 14 (2004), S. 1653–1657

- [81] DUAN, B.-h. ; QU, X.-h. ; YE, B. ; ZHOU, L.-m. ; XU, Z.-z.: Effect of surface modification and particle size on the properties of the bonded NdFeB magnet prepared by injection molding. In: *Journal of Functional Materials* 36 (2005), S. 29–31
- [82] GARDOCKI, A. ; DRUMMER, D.: Improvement of the Filler Orientability during Injection Molding of Multi-Polar SmCo-Magnets by Premagnetization. In: *2nd International Electric Drives Production Conference (EDPC)*. Nürnberg, 2012
- [83] QIN, W. ; HE, J. ; YAO, L.: Research on the Molding Technology of Bonded NdFeB Magnets. In: *Applied Mechanics and Materials* 217-219 (2012), S. 1815–1818
- [84] DUAN, B. h. ; QU, X. h. ; ZHANG, L. ; QIN, M.-I. ; ZHANG, S. g. ; LI, P.: Effect of particle size on properties of injection-molded bonded NdFeB magnet. In: *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 17 (2007), S. 1627–1631
- [85] CHENG, X. ; LI, B. ; YU, X. ; WANG, H.: Effect of Particle Size and Distribution of Magnetic Powder and Antioxidant on Magnetic Properties of NdFeB Bonded Magnets by Injection Moulding. In: *Metallic Functional Materials* 4 (2004), S. 1–4
- [86] N.N.: Introducing Anisotropic Powder MQA / Magnequench International Inc. 2009. – Forschungsbericht
- [87] OHMORI, K. ; HAYASHI, S. ; SATOH, T.: Bonded Thin Cylinder Magnets Using Sm-Fe-N Anisotropic Powder. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 41 (2005), S. 3850–3852
- [88] KAWAMOTO, A. ; ISHIKAWA, T. ; YASUDA, S. ; TAKEYA, K. ; ISHIZAKA, K. ; ISEKI, T. ; OHMORI, K.: Sm₂Fe₁₇N₃ magnet powder made by reduction and diffusion method. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 35 (1999), S. 3322–3324
- [89] SCHLIESCH, T.: *Persönliche Mitteilung*. Bergisch Gladbach, 2016
- [90] N.N.: High Performance Bonded Magnet Products. In: *Magnetics 2012*, 2012

- [91] *Kapitel* Elastomergebundene Magnetsysteme. In: SCHUMACHER, H.: *Kunststoffgebundene Dauermagnete - Werkstoffe, Fertigungsverfahren und Eigenschaften*. Springer-VDI-Verlag, 2004, S. 165–178
- [92] *Kapitel* Kunststoffgebundene Dauermagnete - Werkstoffe, Auslegung und Prüftechnik. In: SCHLIESCH, T.: *Hochgefüllte Kunststoffe*. Springer-VDI-Verlag, 2002, S. 179–210
- [93] N.N.: Umfassend - Magnet- und Kunststofftechnik / MS Schramberg GmbH & Co. KG. 2010. – Forschungsbericht
- [94] CONSTANTINIDES, S.: A Manufacturing and Performance Comparison between Bonded and Sintered Permanent Magnets. In: *Advanced Power Electronics and electric machines (APEEM)*, 2006
- [95] ZHANG, D.-T. ; WANG, R.-F. ; YUE, M. ; LIU, W.-Q. ; ZHANG, J.-X. ; SUNDARARAJAN, J. A. ; QIANG, Y.: High-temperature magnetic properties of anisotropic MnBi/NdFeB hybrid bonded magnets. In: *Rare Metals* 35 (2016), S. 471–474
- [96] KURTH, K. ; DRUMMER, D.: Effect of the variation of the gating system on the magnetic properties of injection molded pole-oriented rings. In: *Journal of Polymer Engineering* (2016)
- [97] KURTH, K. ; DRUMMER, D.: Influences on the Magnetic Properties of Injection Molded Multipolar Rings. In: *International Polymer Processing* 31 (2016), S. 356–363
- [98] NLEBEDIM, I.C. ; UCAR, H. ; HATTER, C.B. ; MCCALLUM, R.W. ; MCCALL, S.K. ; KRAMER, M.J. ; PARANTHAMAN, M.P.: Studies on in situ magnetic alignment of bonded anisotropic Nd-Fe-B- alloy powders. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017), S. 168–173
- [99] BELL, J. F.: Advances in Bonded Magnet Materials Theory and Practice. In: *Magnetics*, 2015
- [100] NGUYEN, M. ; SCHINKÖTHE, W.: Simulation of thin-walled injection molded magnets. In: *4th International Electric Drives Production Conference*, 2014

- [101] NGUYEN, M. ; SCHINKÖTHE, W.: Simulation der Magnetisierung spritzgegossener, kunststoffgebundener Dauermagnete. In: *24. Stuttgarter Kunststoffkolloquium*, 2015
- [102] KURTH, K. ; DRUMMER, D.: Improvement of the magnetic properties of injection molded polymer bonded magnets. In: *3rd International Electric Drives Production Conference (EDPC)*, 2013
- [103] SCHLIESCH, T.: Distribution of Magnetic Polarization in Bonded Permanent Magnets. In: *Magnetics 2014*, 2014
- [104] MORIMOTO, K. ; SHIGEOKA, K. ; KATAYAMA, N. ; TAKIZAWA, R. ; ITAKURA, M.: Magnetic properties and stabilities of (Nd_{0,76}, Pr_{0,24})-Fe-B HDDR powders and injection-molded bonded magnets made from them. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 63 (2016), S. 1047–1052
- [105] COMPTON, B.G. ; KEMP, J.W. ; NOVIKOV, T.V. ; PACK, P.C. ; NLEBEDIM, C.I. ; DUTY, C.E. ; RIOS, O. ; PARANTHAMAN, M.P.: Direct-write 3D printing of NdFeB bonded magnets. In: *Materials and Manufacturing Processes* (2016), S. 1–5
- [106] PARANTHAMAN, M.P. ; SHAFER, C.S. ; ELLIOTT, A.M. ; SIDDEL, D.H. ; MCGUIRE, M.A. ; SPRINGFIELD, R.M. ; MARTIN, J. ; FREDETTE, R. ; ORMEROD, J.: Binder Jetting: A Novel NdFeB Bonded Magnet Fabrication Process. In: *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 68 (2016), S. 1978–1982
- [107] JOHANNABER, F. ; MICHAELI, W.: *Handbuch Spritzgießen*. Hanser Verlag, 2004. – ISBN 978–3–446–22966–2
- [108] MICHAELI, W. ; HUNOLD, D. ; KLOUBERT, T.: Formfüllung beim Spritzgießen von Duroplasten. In: *Plastverarbeiter* 43 (1992), S. 42–46
- [109] GEHDE, M. ; MAENZ, T. ; KALINOWSKA, A. ; BRÜCKNER, E.: Kunststoffprodukte mit innovativen Verfahren und Materialien. In: *Jahrestagung GKV/TecPart in Leipzig*, 2016
- [110] AMESÖDER, S.: *Wärmeleitende Kunststoffe für das Spritzgießen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2010

- [111] TELLJOHANN, G. ; SCHMELLENKAMP, M. ; KÜRTEEN, A.: Werksotffdaten von Duroplasten - Simulation als der Weg zur Akzeptanz beim Kunden. In: *8. Internationale Duroplasttagung Iserlohn*, 2015
- [112] YAMASHITA, F. ; OGUSHI, M. ; NAKANO, M. ; FUKUNAGA, H.: Highly dense and thin composite-bonded magnets with spherical Sm₂Fe₁₇N₃ fine powder. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007), S. 2578–2580
- [113] MAENZ, T. ; JAKOBINSKI, A. ; HÜLDER, G. ; GEHDE, M.: Investigating filler orientation of functionalized thermoset molding compounds during injection molding. In: *ANTEC Anaheim, CA, USA*, 2017
- [114] BECKER, W. ; BRAUN, D.: *Kunststoff Handbuch Band 10 - Duroplaste*. Hanser Verlag, 1988
- [115] EYERER, P. (Hrsg.) ; ELSNER, P. (Hrsg.) ; HIRTH, T. (Hrsg.): *Dominghaus Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendung*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2005. – ISBN 978–3–642–16173–5
- [116] N.N.: Grilamid Polyamid 12 - Technischer Kunststoff für höchste Ansprüche / EMS-Chemie Holding AG. 2003. – Forschungsbericht
- [117] N.N.: Datenblatt MQP-S-11-9-20001-070 Isotropic Powder / Magnequench International Inc. 2016. – Forschungsbericht
- [118] N.N.: Sicherheitsdatenblatt MQA-38-14 / Magnequench GmbH. 2013. – Forschungsbericht
- [119] N.N.: Material Safety Data Sheet MF15P / Aichi Steel Corporation. 2015. – Forschungsbericht
- [120] GARDOCKI, A.: Investigation of thermo-oxidative degradation of plastic Bonded Rare-Earth-Magnets during the injection molding process. In: *Electric Drives and Production Conference (EDPC)*, 2011
- [121] N.N.: BUSS Ko-Kneter-Technologie / Buss AG. 2016. – Forschungsbericht
- [122] OSSWALD, T.A.: *Understanding Polymer Processing*. Hanser Verlag, 2011. – ISBN 978–3–446–42404–3

- [123] HOPMANN, C. ; MICHAELI, W.: *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Hanser Verlag, 2015. – ISBN 978-3-446-44627-4
- [124] BONNET, M.: *Kunststofftechnik - Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*. Springer Verlag, 2016. – ISBN 978-3-658-13827-1
- [125] NORM: *DIN EN ISO 11357-1: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 2017
- [126] EHRENSTEIN, G. W. ; RIEDEL, G. ; TRAWIEL, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, 2003. – ISBN 3-446-22340-1
- [127] NORM: *DIN EN ISO 11357-5: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 5: Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz*. 2014
- [128] NORM: *PVA 7871: Method of Determine Curing Kinetics of Thermosetting Polymer Systems - Based on DSC Measurements*. 2016
- [129] NORM: *DIN EN ISO 11358-1: Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren - Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. 2014
- [130] NORM: *DIN 53019-1: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie*. 2008
- [131] N.N.: *Messknetter für Materialentwicklung und Qualitätskontrolle / Brabender GmbH & Co. KG*. 2011. – Forschungsbericht
- [132] ROTHENSPIELER, A. ; HESS, R.: Die Prüfung der Fließ/Härtungs-Charakteristik von duroplastischen Formmassen. In: *Kunststoffe* 62 (1972), S. 215–218
- [133] NORM: *DIN 53764: Prüfung von Kunststoffen - Rieselfähige duroplastische Formmassen - Prüfung des Fließ-Härtungsverhaltens*. 06 1992
- [134] MÄRZ, J.: *Persönliche Mitteilung*. – 2015

- [135] N.N.: Permagraph C zur rechnergesteuerten Messung der Magnetisierungskurven von hartmagnetischen Werkstoffen / Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH. 2015. – Forschungsbericht
- [136] MEEKER, D.C.: *Finite Element Method Magnetics, Version 4.2*. <http://www.femm.info>, Januar 2016
- [137] MEEKER, D.C.: *Finite Element Method Magnetics, Version 4.2, User's Manual*, 2015
- [138] HENKE, H.: *Elektromagnetische Felder*. Springer Verlag, 2007. – ISBN 978-3-540-71005-9
- [139] N.N.: Material Safety Datasheet MF15P / Aichi Steel Corporation. 2015. – Forschungsbericht
- [140] KAMAL, M.R. ; SOUROUT, S.: Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics. In: *Thermochimica Acta* 14 (1976), S. 41–59
- [141] HALLEY, P.J. ; MACKAY, M.E.: Chemorheology of Thermosets - An Overview. In: *Polymer Engineering and Science* 36 (1996), S. 593–609
- [142] FRANCK, A.: Understanding Rheology of Thermosets / TA Instruments. 2004. – Forschungsbericht
- [143] HEINLE, C.: *Simulationsgestützte Entwicklung von Bauteilen aus wärmeleitenden Kunststoffen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2012
- [144] MAENZ, T. ; HÜLDER, G.: Werkstoffliches Potential von Duroplasten für die Funktionalisierung. In: *9. Internationale Duroplasttagung Iserlohn*, 2017

Abbildungsverzeichnis

2.1	Entwicklung der hartmagnetischen Materialien; nach [12–15]	7
2.2	Darstellung der magnetischen Hysterese eines hartmagnetischen Werkstoffes; nach [18]	8
2.3	Grafische und rechnerische Darstellung der Vorgehensweise zur Berechnung des irreversiblen Verlustes bei Dauermagneten	11
2.4	Temperatureinfluss auf die Entmagnetisierungskurve eines Dauermagneten Typ 677 HR; nach [25]	13
2.5	Schematische Darstellung der Ausrichtung der Kristalle bei magnetisch isotropen und anisotropen Werkstoffen; nach [22]	14
2.6	Rasterelektronenmikroskopie der in dieser Arbeit verwendeten Pulver; [35–37]	16
2.7	Einfluss der Wanddicke auf die Härtungs- bzw. Erstarrungszeit von Duro- und Thermoplasten; nach [5]	18
2.8	Schematische Darstellung des Viskositätsverlauf von duroplastischen Formmassen und Einfluss von Feuchte und Temperatur; nach [5, 51, 52]	20
2.9	Einfluss von Katalysatoren auf die Härtungsreaktion von Epoxy Molding Compounds; nach [61]	23
2.10	Schematische Darstellung einer Vernetzungsreaktion von einem Epoxidphenolnovolak und einem Phenolnovolak	24
2.11	Verfahrensschritte beim Spritzgießen von rieselfähigen, duroplastischen Formmassen	26
2.12	Weltweiter Einsatz kunststoffgebundener Dauermagnete im Jahr 2005; nach [74]	28
2.13	Einteilung gebräuchlicher Hartmagnetwerkstoffe und ihrer gebundenen Pendants im Hinblick auf Remanenz und Koerzitivfeldstärke; nach [24, 76, 77]	29
2.14	Einfluss von Richtfeld und Richtzeit auf die magnetischen Eigenschaften anisotroper NdFeB-Magnete; nach [81, 82]	31
2.15	Einfluss von Partikelgröße und Füllstoffgehalt auf die magnetischen Eigenschaften anisotroper, kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [80, 81, 84]	33

2.16	Einfluss des Matrixmaterials auf die magnetischen Eigenschaften in unterschiedlichen Probekörpern; nach [3, 87]	34
2.17	Geschwindigkeitsprofil und Füllstofforientierung beim Spritzgießen von Thermo- und Duroplast im Fließkanal; nach [69, 107, 108]	41
2.18	Drei-Schicht-Modell zur Ausbildung der Füllstofforientierung in thermoplastischen Werkstoffen; nach [110]	42
3.1	Schematische Darstellung des permanenterregten Plattenwerkzeuges (links, senkrecht zur Trennebene) und Verlauf des magnetischen Richtfeldes (rechts) in Kavitätsnähe	46
3.2	Winkel und Stärke des magnetischen Richtfeldes in der Kavität in Abhängigkeit von der Plattendicke und der Werkzeugtemperatur	47
3.3	Schematische Darstellung des Spulenwerkzeugs (links, senkrecht zur Trennebene) und Verlauf des magnetischen Richtfeldes (rechts) in Kavitätsnähe	48
3.4	Schematische Darstellung der verschiedenen Varianten für die Kavität im Spulenwerkzeug	49
3.5	Vergleich der simulierten und gemessenen Werte für die Richtfeldstärke im Spulenwerkzeug in Abhängigkeit von der Stromstärke	50
3.6	Winkel und Stärke des Richtfeldes in der Kavität, in Abhängigkeit der Plattendicke bei $I = 10 \text{ A}$	51
3.7	Schematische Darstellung der Partikelform des Materials MQA38-14 inkl. der magnetischen Anisotropie-Richtung	55
3.8	Schematische Darstellung von Aufbau und Wirkungsweise eines Ko-Kneters; nach [122]	57
4.1	Schematische Auswertung der Reaktionsenthalpie; nach [127]	62
4.2	Schematische Kurve einer TGA-Messung mit zweistufiger Masseänderung; nach [129]	63
4.3	Auswertung einer Brabender-Kruve in Anlehnung an [133]	65
4.4	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der magnetischen Eigenschaften; nach [18]	70
4.5	Darstellung der Probenpräparation für die Herstellung der Mikroskopie-Schliffe	71

5.1	DSC-Kurven des Blackbox-Materials in seinen Ausgangszuständen (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)	76
5.2	DSC-Messungen der Magnetpulver, 1. und 2. Lauf (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)	77
5.3	Ergebnisse der Subtraktionsversuche an MQA- und HDDR-Compound (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)	78
5.4	DSC-Kurven der Compounds mit MQA- und HDDR-Pulver (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)	80
5.5	DSC-Kurven der Compounds mit Mischungen aus MQA- und MQP-S-Pulver (Kurven zur besseren Lesbarkeit parallel verschoben)	81
5.6	Unterschiedliche Reaktionstypen zur Beschreibung der Reaktionskinetik von Duroplasten	82
5.7	Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Werte für den Reaktionsumsatz	83
5.8	Beispielrechnung zum Reaktionsumsatz anhand eines fiktiven Spritzgießprozesses	84
5.9	Ergebnisse der TGA-Untersuchung des Blackbox-Materials und des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA	85
5.10	Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Heizrate; $d = 12$ mm; $h = 1$ mm; $\omega = 6,28$ rad/s	87
5.11	Komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Messdauer; $d = 12$ mm; $h = 1$ mm; $\omega = 10$ rad/s	88
5.12	Drehmoment über Messdauer, in Abhängigkeit vom Alterungszustand und Füllstoffgehalt; $T = 140^\circ\text{C}$	90
5.13	Drehmoment über Messdauer, in Abhängigkeit von Füllstoffart und Matrixmaterial; $T = 140^\circ\text{C}$	92
5.14	Drehmoment über Messdauer, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis MQA : MQP-S; $T = 140^\circ\text{C}$	93
5.15	Einfluss der Messtemperatur auf das gemessene Drehmoment; EP + 65 Vol.-% MQA	94
5.16	Füllstudien mit EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Variante 2: Querschnitt der Platte	96
5.17	Füllstudien mit PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	97
5.18	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	98

5.19 Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	100
5.20 Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattenhöhe	101
5.21 Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattenhöhe	103
5.22 Einfluss des Zuschaltzeitpunktes auf die Remanenz B_R	105
5.23 Einfluss der Zuschaltdauer auf die magnetischen Eigenschaften	106
5.24 Einfluss des Matrixmaterials auf die magnetischen Eigenschaften; $h = 2$ mm; Variante 1	108
5.25 Einfluss der Plattendicke auf die magnetischen Eigenschaften; Variante 1	109
5.26 Einfluss von Matrixmaterial und -viskosität; Plattenwerkzeug	109
5.27 Einfluss des Richtfeldes auf die Umorientierung; Variante 2	111
5.28 Einfluss der Zuschaltdauer des Magnetfeldes auf die Umorientierung; Variante 2	112
5.29 Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die magnetischen Eigenschaften von EP + x Vol.-%	113
5.30 Einfluss der Füllstoffgeometrie auf die magnetischen Eigenschaften	114
5.31 Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die magnetischen Eigenschaften; Spulenwerkzeug; Variante 1; $h = 2$ mm	115
5.32 Einfluss der Füllstoffgeometrie und der Matrix auf die magnetischen Eigenschaften; Spulenwerkzeug; Variante 1	116
5.33 Einfluss von Richtfeld und Mischungsverhältnis auf die Remanenz hybrider Dauermagnete mit 65 Vol.-% Füllstoffgehalt; Spulenwerkzeug; Variante 1; $h = 2$ mm	118
5.34 Einfluss des Mischungsverhältnis von MQA und MQP-S auf die magnetischen Eigenschaften; Spulenwerkzeug; Variante 1; $h = 2$ mm	118
5.35 Einfluss des Richtfeldes auf die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften; Variante 1; $h = 2$ mm	120
5.36 Magnetische Hysteresekurve bei unterschiedlichen Orientierungsgraden; Variante 1; $h = 2$ mm	120
5.37 Magnetischer Orientierungsgrad, in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes	121

5.38	Betrachtung des Zusammenhanges zwischen magnetischer und geometrischer Orientierung	122
5.39	Magnetischer Orientierungsgrad in Abhängigkeit von der Fließrichtung und Matrixmaterial	123
6.1	Temperatur- und Viskositätsverlauf während der Bauteilfüllung von Thermo- (links) und Duroplast (rechts)	127
6.2	Verlauf von Temperatur und Viskosität an Punkt 1 und 2 (siehe Abb. 6.1) von Thermo- und Duroplast	127
6.3	Verlauf von Temperatur und Viskosität von Thermo- und Duroplast an Punkt 2, vgl. Abb. 6.1, in Abhängigkeit der Plattendicke	128
6.4	Gegenüberstellung der berechneten und tatsächlich gemessenen Remanenz	132
6.5	Füllstofforientierung in mehrpoligen Magneten; während und nach der Füllung	133
6.6	Verlauf der Remanenz über die Fließweglänge bei mehrpoligen Magneten	133
6.7	Ablauf der Simulation zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften von spritzgegossenen, duroplastischen Seltenerd-magneten	135
6.8	Vergleich eines herkömmlichen Magnetrotors mit einer kunststoffgebundenen Lösung	136
A1	B-H-Kurve der Stähle 1.1730 und 1.4005 wie sie für die Simulation mittels femm4.2 verwendet wurden [136]	166
A2	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld	166
A3	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld	166
A4	Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld	167
A5	Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld	168
A6	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld	168

A7	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld	168
A8	Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld	169
A9	Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld	169
A10	Füllstudien mit EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	169
A11	Füllstudien mit PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	170
A12	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	171
A13	Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke	172
A14	Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld; Querschnitt der Plattenhöhe	173
A15	Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattenhöhe	174

Tabellenverzeichnis

1.1	Verfahren und Materialien zur Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [1]	1
2.1	Gegenüberstellung der Temperaturkoeffizienten sowie der Curie-Temperatur einiger technisch wichtiger Magnetmaterialien; nach [21–24]	12
2.2	Typische duroplastische Formmassen inkl. Reaktionsart und klassischen Anwendungsfeldern; nach [5, 58, 59]	22
2.3	Einfluss der Verarbeitungsparameter auf die Flussdichte kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [79]	30
2.4	Eigenschaften verschiedener hart-magnetischer Pulver für die Herstellung kunststoffgebundener Dauermagnete; nach [23, 24, 76, 88, 94]	37
3.1	Datenblattkennwerte der verwendeten Magnetpulver; nach [36, 86, 117–119]	54
3.2	Herstellparameter für magnetische Thermoplast-Compounds; nach [4]	56
3.3	Aufstellung und Zusammensetzung der verwendeten Compounds, ohne Hybridwerkstoffe	59
3.4	Aufstellung und Zusammensetzung der Hybridwerkstoffe	59
4.1	Übersicht zu den Verarbeitungsversuchen	67
4.2	Verarbeitungsdaten der Compounds mit Duroplastmatrix	68
4.3	Verarbeitungsdaten der Compounds mit Thermoplastmatrix	69
4.4	Werkstoffdaten für die magnetischen Simulationen [102, 136]	73
5.1	Parameter für das Kamal-Sourour-Modell	83
5.2	Charakteristische Werte der Brabender-Messung für die Raschig-Compounds (Epoxidharz)	91
5.3	Charakteristische Werte der Brabender-Messung für die IPF-Compounds	94
5.4	Zunahme der Remanenz in Abhängigkeit der Füllstoffgeometrie und Plattendicke	115

6.1	Orientierungsgrad und -winkel für die Compounds mit 65 Vol.- % Füllstoffgehalt; ohne Richtfeld	125
6.2	Parameter zur Berechnung der dickenabhängigen Faktoren in (6.4)	131
A1	Prozessparameter zur Herstellung der Duroplastcompounds am Buss-Knetter	167

Anhang

Glossar¹

Antiferromagnetismus

In antiferromagnetischen Werkstoffen sind die Elementarmagnete antiparallel ausgerichtet, entsprechend ist die resultierende Magnetisierung solcher Stoffe gleich null.

Diamagnetismus

Bei Diamagnetismus wird ein äußeres erregendes Feld durch eine atomare Wechselwirkung verringert. Die nachweisbare Flussdichte wird im geringem Maße gegenüber dem Vakuum verringert.

Entmagnetisierungskurve

Als Entmagnetisierungskurve wird der Teil der magnetischen Hysterese bezeichnet, der sich im II. Quadranten befindet. Sprich im Bereich des negativen Magnetfeldes (entmagnetisierenden Feld) und der positiven Flussdichte.

Ferrimagnetismus

Ferrimagnetismus ist eine Kombination aus Ferro- und Antiferromagnetismus. Dabei überwiegt allerdings der ferromagnetische Anteil.

Ferromagnetismus

Ferromagnetismus wird durch die Wechselwirkung benachbarter Elektronenhüllen hervorgerufen. Diese Wechselwirkung verursacht eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente der Atome. Im Gegensatz zu dia- und paramagnetischen Materialien können ferromagnetische Materialien auch bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes einen magnetischen Fluss aufweisen.

¹Das Glossar ist aus den folgenden Quellen zusammengesetzt: [8, 10, 11, 27]

Flussdichte

Die Flussdichte gibt an, wie viel magnetischer Fluss durch eine Flächeneinheit hindurchgeht. Die SI-Einheit für die Flussdichte ist 1 T.

Hartmagnetisch

Als hartmagnetisch werden die Werkstoffe bezeichnet, die einen starken Widerstand gegen eine Ummagnetisierung aufweisen. Als Richtwert kann hier eine Koerzitivfeldstärke von >10000 A/m angegeben werden.

Koerzitivfeldstärke

Die Koerzitivfeldstärke beschreibt das äußere Magnetfeld, das notwendig ist um die Flussdichte oder Polarisation des Dauermagneten verschwinden zu lassen. Wird die Polarisation zu null, wird von einer vollständigen Demagnetisierung gesprochen. Die Feldstärke wird entsprechend mit $H_{c,J}$ beschrieben. Die Koerzitivfeldstärke in Bezug auf die Flussdichte wird mit $H_{c,B}$ bezeichnet.

Maximales Energieprodukt

Das maximale Energieprodukt steht für die im Magnet gespeicherte Energie. Es wird im zweiten Quadranten der Hysteresekurve aus der Demagnetisierungskurve ermittelt.

Metamagnetismus

Der Metamagnetismus zeichnet sich durch eine verspätete Reaktion eines äußeren Magnetfeldes auf die Flussdichte aus. Bei niedrigen Magnetfeldern zeigt das Material ein antiferromagnetisches und bei höheren Feldern ein ferromagnetisches Verhalten.

Paramagnetismus

Paramagnetische Materialien verstärken ein erregendes Feld in geringem Maße durch vorhandene, magnetische Dipolelemente. Im Gegensatz zum Diamagnetismus ist hier die nachweisbare Flussdichte also höher als im Vakuum.

Permanenzkoeffizient

Der Permanenzkoeffizient beschreibt den Arbeitspunkt des Magneten und wird oft auch als Arbeitsgerade bezeichnet. Er ist abhängig von Geometrie des Magneten und dem Aufbau des magnetischen Kreises.

Polarisation

Die Polarisation oder auch intrinsische Flussdichte bezeichnet den Teil der magnetischen Flussdichte, die vom Material selbst beigetragen wird. Zusammen mit der magnetischen Flussdichte im Vakuum ergibt sich nach (2.2) die magnetische Flussdichte des Magneten.

Remanenz

Die magnetische Flussdichte eines Dauermagneten, die bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes verbleibt. Sie ist ein Maß für die Stärke eines Dauermagneten.

Weichmagnetisch

Zur Gruppe der weichmagnetischen Werkstoffe gehören Materialien, die einen geringen Widerstand gegen eine Ummagnetisierung aufweisen. Hier kann als Richtwert eine Koerzitivfeldstärke $<100 \text{ A/m}$ angegeben werden.

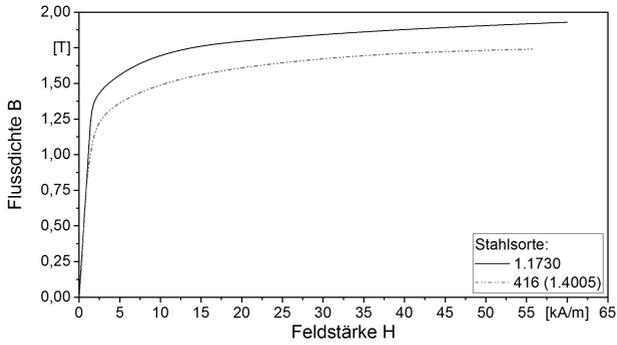


Abbildung A1: B-H-Kurve der Stähle 1.1730 und 1.4005 wie sie für die Simulation mittels femm4.2 verwendet wurden [136]



Abbildung A2: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld

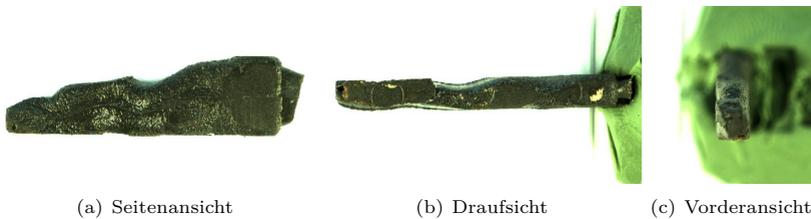


Abbildung A3: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld

Tabelle A1: Prozessparameter zur Herstellung der Duroplastcompounds am Bus-Kneter

Parameter	Einheit	I1 ¹⁾	I2	I3	I4	I5	I6	I7
Drehzahl Extruder	[min ⁻¹]				150			
Drehzahl Austrag	[min ⁻¹]	75	80	30	80	30	80	80
Durchsatz	[kg/h]				15			
HZ ²⁾ 1	[°C]	80	75	80	75	75	75	75
HZ ²⁾ 2	[°C]	90	90	90	90	90	90	90
HZ ²⁾ 3	[°C]	90	90	90	90	90	90	90
HZ ²⁾ 4	[°C]	90	90	90	90	90	90	90
HZ ²⁾ 5	[°C]	90	90	90	90	90	90	90
HZ ³⁾ Düse	[°C]	90	85	90	95	95	75	80
Masse ³⁾ 1	[°C]	82	82	82	80	82	82	81
Masse ³⁾ 2	[°C]	89	88	90	84	93	90	85
Masse ³⁾ 3	[°C]	89	89	89	91	91	91	88
Masse ³⁾ 4	[°C]	89	94	89	103	100	102	96
Masse ³⁾ 5	[°C]	-	91	-	97	97	93	91
Masse ³⁾ Düse	[°C]	82	83	85	81	79	79	84

¹⁾ Bitte beachten: Die Bezeichnung der Compounds erfolgt nach ihren Kurzzeichen, siehe Tab. 3.3 bzw. 3.4

²⁾ HZ ... Soll-Temperatur in der Heizzone

³⁾ Masse ... Gemessene Massetemperatur in der Heizzone

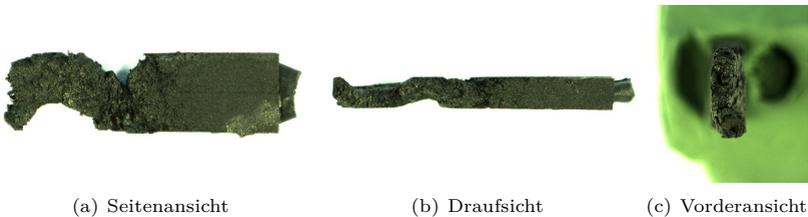


Abbildung A4: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld

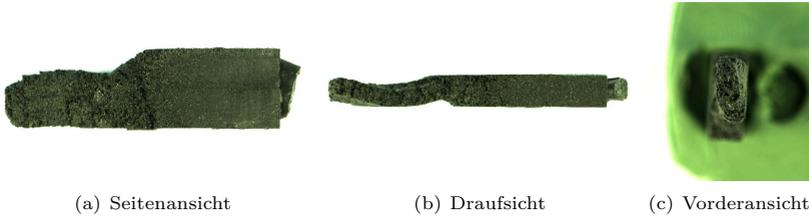


Abbildung A5: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld



Abbildung A6: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% MQA (I1); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld



Abbildung A7: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld

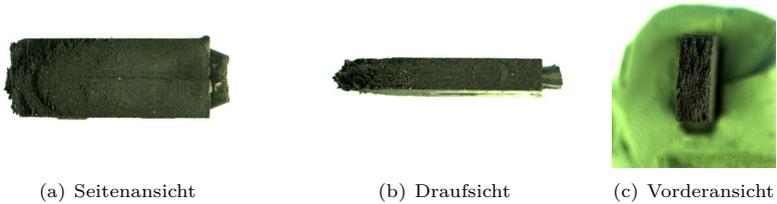


Abbildung A8: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% MQA (L1); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld

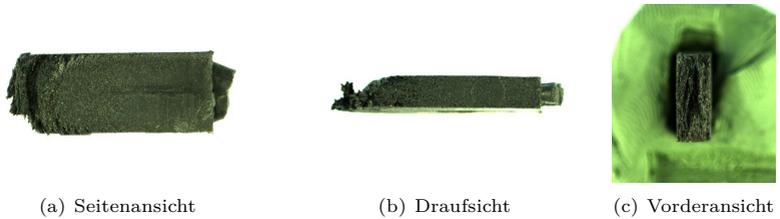


Abbildung A9: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; mit Richtfeld

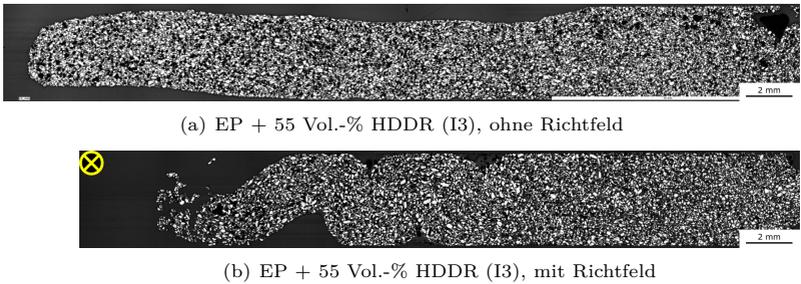
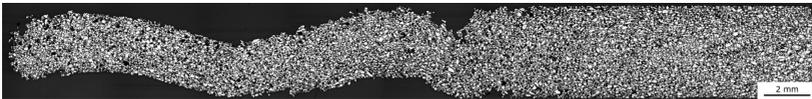
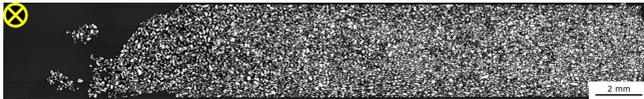


Abbildung A10: Füllstudien mit EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,9 \text{ cm}^3$; Freistrahlbildung durch Zuschalten des Magnetfeldes begünstigt.



(a) PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2), ohne Richtfeld



(b) PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2), mit Richtfeld

Abbildung A11: Füllstudien mit PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,9 \text{ cm}^3$; Fließfront eilt ohne Magnetfeld deutlich weiter voraus, was ein Indiz für einen erhöhten Fließwiderstand im eingeschalteten Magnetfeld ist.

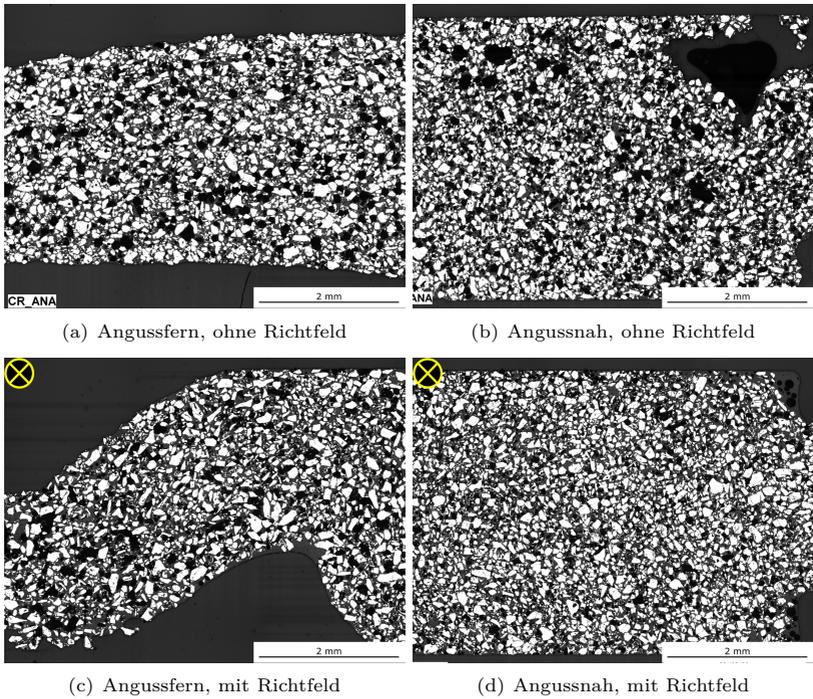


Abbildung A12: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,9 \text{ cm}^3$; Die Partikelform lässt keine Rückschlüsse auf die Füllstofforientierung zu.

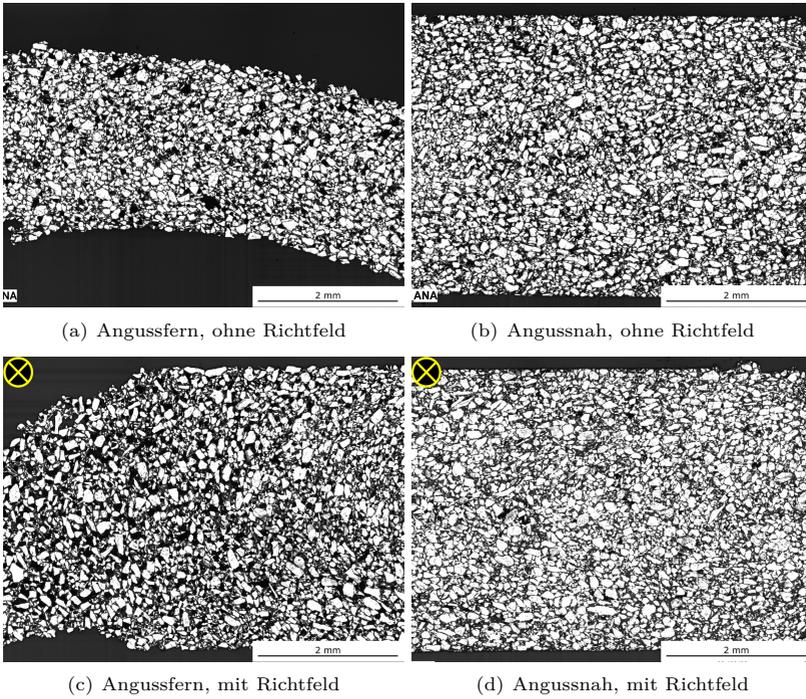


Abbildung A13: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattendicke; $V = 3,9 \text{ cm}^3$; Siehe Abb. A12. Der höhere Füllstoffgehalt kann im Vergleich gut nachvollzogen werden.

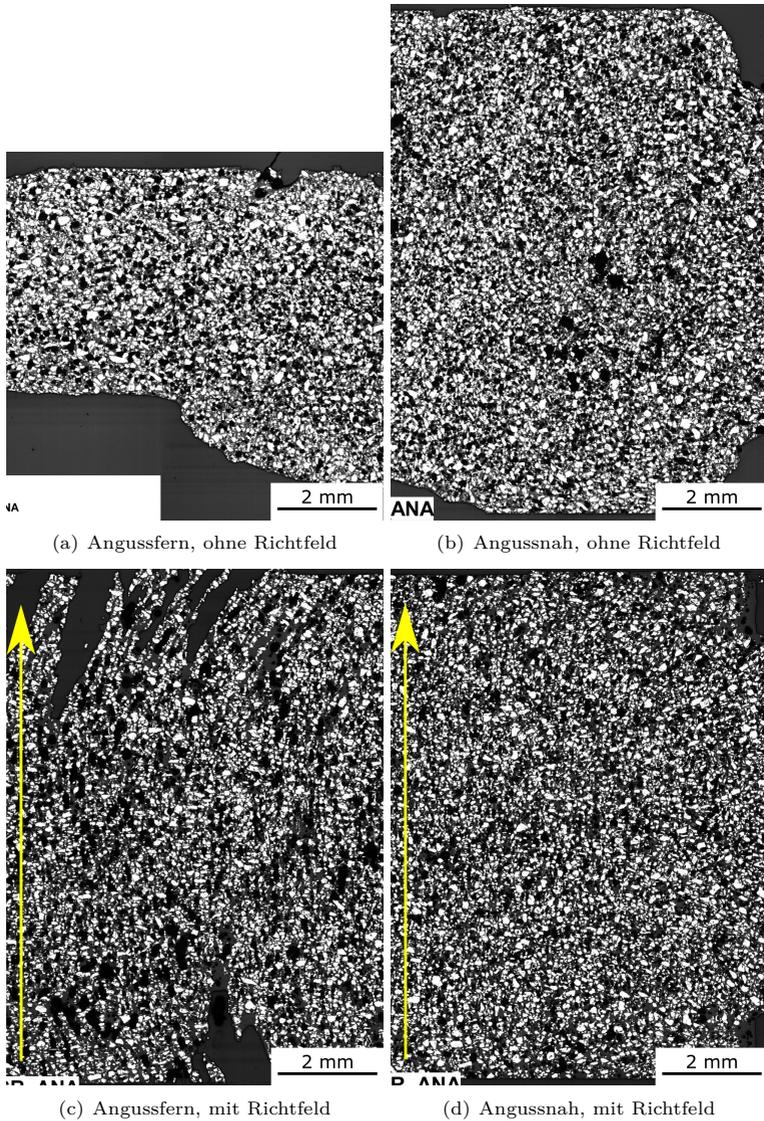


Abbildung A14: Füllstudie des Compounds EP + 55 Vol.-% HDDR (I3); Kavität: Variante 2; ohne Richtfeld; Querschnitt der Plattenhöhe; $V = 3,9 \text{ cm}^3$; Erneut lamellenartige Ausbildung der Fließfront.

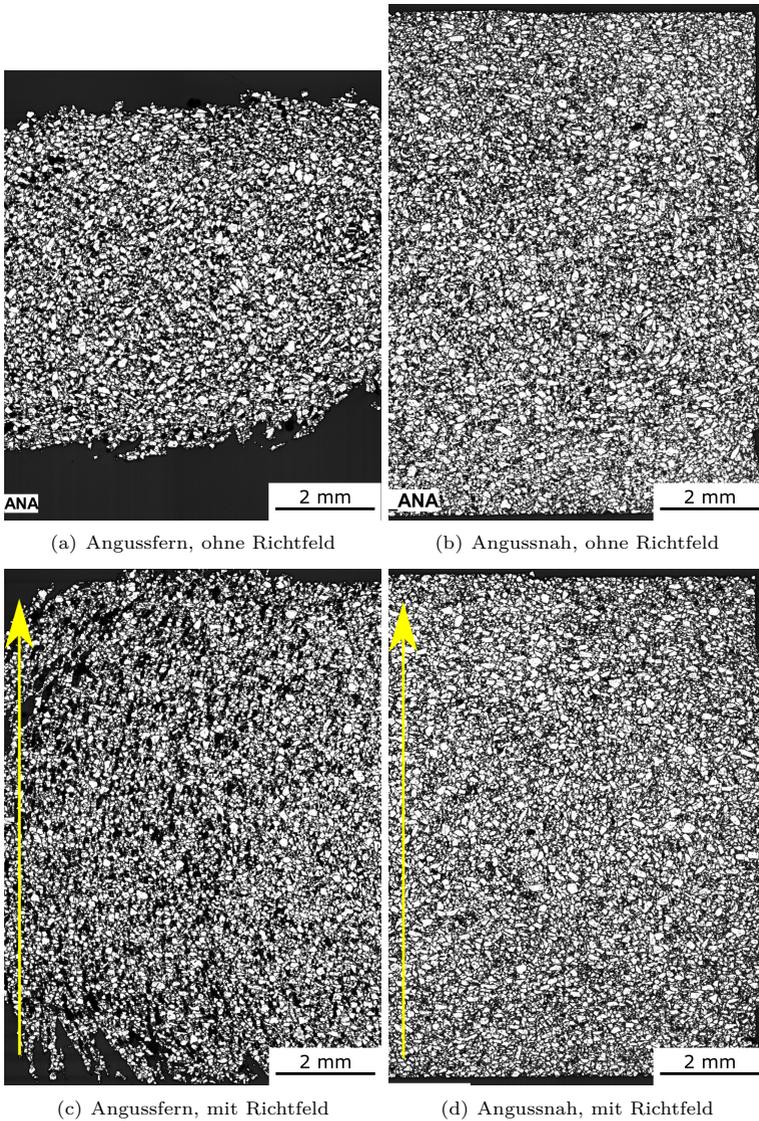


Abbildung A15: Füllstudie des Compounds PA12 + 65 Vol.-% HDDR (L2); Kavität: Variante 2; Querschnitt der Plattenhöhe; $V = 3,9 \text{ cm}^3$; Höherer Füllstoffgehalt führt zu einer kompakteren Fließfront mit weniger starker Lamellenbildung im Vergleich zu Abb. A14.