



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DISSERTATION

Selektives Laserschmelzen zur generativen Herstellung von Bauteilen aus Hochleistungswerkstoffen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Stampfl

am

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie (E308)

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Markus Hatzenbichler, MSc.

1027987 / E786-700

Benedikt-Schellinger-Gasse 18/25, 1150 Wien, Österreich

(M. Hatzenbichler)

(J. Stampfl)

(R. Liska)

Wien, am 7.März 2014

DANKSAGUNG

In erster Linie möchte ich meinem Betreuer danken, Herrn Dr. Jürgen Stampfl, der schon während meiner Zeit als Diplomand am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie an mich geglaubt und mir die Möglichkeit einer Dissertation eröffnet hat. Der Einstieg in die wissenschaftliche Arbeit war ein Lernprozess, ein Vorgang bei dem es vor allem um Zeitmanagement und Selbstorganisation ging.

Problemstellungen erkennen und systematisch analysieren ist die Grundvoraussetzung eines guten Wissenschaftlers, diese Eigenschaft könnte ich durch die fachmännische Betreuung durch Herrn Dr. Stampfl vertiefen und weiterentwickeln.

Die Arbeitskollegen am Institut allen voran Dr. Ruth Felzmann sind über die Jahre von Kollegen zu sehr guten Freunden geworden, die mir auch abseits der wissenschaftlichen Arbeit mit Rat und Tat zur Seite stehen. Besonders am Herzen liegt mir eine kleine aber feine Runde von Kollegen, die nahezu täglich ihre Mittagspause mit mir geteilt haben, ich danke Ihnen für die schöne Zeit und die Unterstützung. Es handelt sich dabei um DI Dr. Franziska Stadlbauer, DI Dr. Christoph Schoberleitner, DI Dr. Simon Gruber und DI Dr. Jan Torgersen.

Meine Familie ist der wichtigste Bestandteil meines Lebens und daher möchte ich Ihnen an dieser Stelle besonders danken. Sie stehen immer hinter mir und unterstützen mich wo sie nur können, das ist keine Selbstverständlichkeit und trägt dazu bei das ich die Kraft habe die Herausforderungen, welcher Art sie auch sein mögen, meistere. Ihre selbstlose Art beeindruckt mich immer wieder und ist für mich ein Vorbild.

Danke.

ABSTRACT

Conventional fabrication methods for silicon carbide (SiC) parts comprises on moulding techniques, like powder injection moulding (PIM), pressing techniques, like hot isostatic pressing (HIP) and solid state sintering (SSiC). While in case of PIM a binding phase is used to bond the high temperature resistive SiC particles and form green parts, the HIP technique use temperatures up to 2000°C and pressures from 100 - 200 MPa for densification.

The aim of this thesis is the implementation of SiC in two different Additive Manufacturing Methods (AMTs), especially in the field of lithographic methods, like stereolithography.

The ceramic slurry, which is used in such lithographic processes, contains a photosensitive polymeric resin filled with SiC particles. In a first step the slurry-properties were optimized for the structuring process to fabricate green parts with a layer thickness of 25 µm. By means of thermal analysis optimal debinding and sintering parameters have been found and porous SiC structures reproducible manufactured without any cracks or other defects (up to a probe diameter of 10 mm). In order to increase the density of the SiC parts different sintering aids and infiltrants were tested.

Another AMT method, selective laser melting (SLM), offers advantages in terms of reduced process time. The powder-based material can be transferred into a 3-dimensional part without the need of a binding phase. Solutions for metal or polymer powders are already on the market - this work supports the basic understanding of the requirements for the adaption of ceramic materials in SLM. At the beginning a material screening routine identified relevant process and material properties and that supports the decision making process in terms of the material suitability. After that melting experiments and structuring tests were made in order to get optimal process parameters.

Beside pure-ceramic powders also binding-based options were tested. For the fabrication of green parts a thermoplastic, polyamide 12, was used. By reducing the energy density (laser beam broadening, laser power reduction) and melting experiments the SLM machine (EOSINT M280, designed for metal powders) could be used also for structuring polyamide 12.

By improving the parameters highly stable manufacturing processes for binding-based SiC in SLM and SLA could have been realized.

KURZFASSUNG

Die konventionelle Formgebung von Funktionsbauteilen aus Siliziumcarbid (SiC) beschränkt sich auf Gussverfahren, z.B. Pulverspritzguss (Powder Injection Moulding, PIM) und Pressverfahren, z.B. heißisostatisches Pressen (Hot Isostatic Pressing, HIP). Während im Fall von PIM eine Binderphase eingesetzt wird um aus hochtemperaturbeständigen SiC Partikeln einen Grünteil herzustellen, führen bei HIP Temperaturen von bis zu 2000 °C und Drücke von 100-200 MPa zur Verdichtung und Sinterung des SiC Pulvers.

In dieser Arbeit sollte die Nichtoxidkeramik SiC für die Verarbeitung in der generativen Fertigung adaptiert werden, dies gilt speziell für lithographische Methoden (Stereolithographie). Das flüssige Ausgangsmaterial, bestehend aus einer photosensitiven Polymermatrix und SiC Partikeln als Füllstoff, wurde an die Prozessbedingungen angepasst und Prüf- bzw. Demonstrationskörper hergestellt. Mit Hilfe von thermischen Analysen könnte ein optimales Entbinderungs- und Sinterprofil gefunden werden um Bauteile bis zu einer Wandstärke von 10 mm rissfrei herstellen zu können. Zur Steigerung der relativen Dichte wurden in weiterer Folge Sinteradditive und Infiltrate getestet.

Ein anderes generatives Fertigungsverfahren, das selektive Laserschmelzen, bietet den Vorteil das pulverförmige Ausgangsmaterial ohne Binderphase direkt, entsprechend dem CAD Modell, zu einem physikalischen Bauteil schichtweise verschmelzen zu können. Hier sollte neben den bereits kommerziell erhältlichen Kunststoff- und Metallpulvern der Bereich der Keramikpulver hinzugefügt werden. Zu Beginn war es notwendig systematisch die entsprechenden anlagen- und materialspezifischen Anforderungen aufzustellen und ein Bewertungsschema zu entwickeln. Anhand dieser Selektion wurden danach Versuche durchgeführt um das Schmelz- und Erstarrungsverhalten zu untersuchen. Schrittweise wurden so Parametersätze für die ausgewählten, keramischen Werkstoffe ermittelt und dokumentiert.

Neben rein keramischen Pulvern wurden auch binderbasierte Varianten untersucht, hierzu wurde Polyamid 12 verwendet, um Grünkörper herzustellen. Die Energiedichte des Laserstrahls wurde durch eine Strahlaufweitung und Laserleistungsreduktion durch Aufschmelzversuche auf den Binder eingestellt. Eine Bindermodifikation, die Beigabe von Industrieruß (Carbon Black), ermöglichte auch die erfolgreiche Verarbeitung von Oxidkeramikpulvern.

Durch die Optimierung der Parameter konnte für die binderbasierten Keramikpulver im SLM Verfahren und für die Nichtoxidkeramik SiC im SLA Verfahren stabile Prozesse zur Herstellung von Bauteilen realisiert werden.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

REM	Rasterelektronenmikroskop
SLA	Stereolithographie
SLM	Selective Laser Melting
SLS	Selective Laser Sintering
D_p	Durchhärtungstiefe
λ	Wellenlänge
d_{50}	Mittlerer Partikeldurchmesser
Nd:YAG Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat Laser
A	Absorptionsgrad
R	Reflexionsgrad
T	Transmissionsgrad
FFG	Forschungsförderungsgesellschaft
PAM	Powder Additive Manufacturing
M^2	Beugungsmaßzahl
CIM	Ceramic Injection Moulding
CNC	Computerized Numerical Control
CAD	Computer Aided Design
STL	Standard Translation Language
DMD	Digital Micromirror Device
LED	Light Emitting Diode
FDM	Fused Deposition Modeling
3DP	3D Printing
FDC	Fused Deposition of Ceramics
MMK	Metall-Keramik Komposit
PMK	Polymer-Keramik Komposit

INHALT

DANKSAGUNG.....	I
ABSTRACT.....	II
KURZFASSUNG	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IV
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 ZIELSETZUNG DER ARBEIT.....	3
1.2 ORGANISATORISCHE RAHMENBEDINGUNGEN	4
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 LICHTVERSTÄRKUNG DURCH STIMULIERTE EMISSION VON STRAHLUNG (LASER).....	5
2.1.1 <i>Faserlaser</i>	6
2.1.2 <i>Optische Schlüsselkomponenten</i>	7
2.2 KONVENTIONELLE FERTIGUNGSVERFAHREN FÜR KERAMISCHE WERKSTOFFE.....	8
2.2.1 <i>Pulverspritzguss</i>	8
2.2.2 <i>Presskeramik</i>	8
2.2.3 <i>Mechanische Bearbeitung (Green Ceramic Machining)</i>	9
2.3 GENERATIVE FERTIGUNG.....	9
2.3.1 <i>Allgemeines Funktionsprinzip</i>	9
2.3.2 <i>Datenformate</i>	10
2.3.3 <i>Funktionsprinzip der einzelnen Verfahren</i>	11
2.3.4 <i>Anwendungen generativ gefertigter Bauteile</i>	17
2.4 SILIZIUMCARBID IN DER GENERATIVEN FERTIGUNG	19
2.4.1 <i>Eigenschaften, Herstellung und Anwendung von Siliziumcarbid</i>	19
2.4.2 <i>Entwicklungen in der generativen Fertigung</i>	20
2.4.3 <i>Patente in Bezug auf den 3D-Druck von SiC</i>	24
2.5 VERWENDETE METHODEN UND ANLAGEN	25
2.5.1 <i>Probenherstellung</i>	25
2.5.2 <i>Thermische Prozessierung</i>	26
2.5.3 <i>Materialcharakterisierung</i>	26
3 SELEKTIVES LASERSCHMELZEN VON KERAMISCHEN WERKSTOFFEN	29
3.1 CHARAKTERISIERUNG	31
3.1.1 <i>Energieeinbringung</i>	31
3.1.2 <i>Photometrie</i>	31
3.1.3 <i>Fließverhalten von Pulvern</i>	34
3.1.4 <i>Wärmeübertragung</i>	36
3.1.5 <i>Partikelgrößenverteilung</i>	37
3.2 PROBENHERSTELLUNG	38
3.2.1 <i>Vorgehensweise</i>	38
3.2.2 <i>Verwendete Materialien</i>	39
3.3 MATERIALSCREENING.....	45
3.3.1 <i>Anlagentechnische Rahmenbedingungen</i>	45
3.3.2 <i>Materialspezifische Rahmenbedingungen</i>	47
3.3.3 <i>Materialauswahl</i>	48
3.3.4 <i>Resultate</i>	50
3.4 PARAMETRIERUNG VON REIN-KERAMISCHEN PULVERN	58
3.4.1 <i>Belichtungsstrategien</i>	58
3.4.2 <i>Ablauf der Untersuchungen</i>	59
3.4.3 <i>Schmelz- und Erstarrungsverhalten von technischer Keramik</i>	60
3.4.4 <i>Untersuchungen an keramischen Werkstoffen im SLM Prozess</i>	64
3.4.5 <i>Parametrierung binderbasierter Systeme</i>	72

4	LITHOGRAPHISCHES VERFAHREN ZUR PROBENHERSTELLUNG	77
4.1	MATERIALIEN.....	77
4.1.1	Monomere.....	78
4.1.2	Lösungsmittel	79
4.1.3	Dispergierhilfsmittel	79
4.1.4	Photoinitiator	80
4.1.5	Füllstoff	80
4.1.6	Polymerisation.....	81
4.2	KERAMIKSCHLICHER	84
4.2.1	Formulierung auf Acrylatbasis	84
4.2.2	Herstellung	84
4.2.3	Charakterisierung	84
4.3	MATERIALSCREENING (FÜLLSTOFF).....	86
4.3.1	Lichtstreuung an SiC-Nanopartikeln.....	89
4.3.2	Sedimentationsproblematik von Pulvertyp 5	92
4.3.3	Zusammenfassung des Materialscreenings.....	95
4.4	HERSTELLUNG DER GRÜNKÖRPER.....	95
4.4.2	Bauparameter	96
4.4.3	Reinigung der Grünkörper	96
4.5	CHARAKTERISIERUNG DER GRÜNKÖRPER	97
4.5.1	Analyse der Grünkörperoberfläche	97
4.5.2	Thermomechanische Analyse (TMA).....	98
4.6	THERMISCHE PROZESSIERUNG.....	99
4.6.1	Entbinderungs- und Sinterprofile für Formulierung RF3-MH	101
4.7	CHARAKTERISIERUNG DER PRÜFKÖRPER NACH DER THERMISCHEN PROZESSIERUNG	105
4.7.1	Dichte	106
4.7.2	Gesamtporosität.....	108
4.7.3	Maßhaltigkeit.....	109
4.7.4	Gefügeuntersuchungen	110
4.7.5	Mechanische Kennwerte.....	111
4.8	DEMONSTRATOREN	111
5	VERFAHRENSVERGLEICH	113
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	115
6.1	ZUSAMMENFASSUNG	115
6.2	AUSBLICK	118
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	119
8	TABELLENVERZEICHNIS	121
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	122
	LEBENS LAUF	126

1 Einleitung

Der Weg zu immer anspruchsvolleren und intelligenteren Technologien führt in der Wissenschaft und Technik über einen kontinuierlichen Entwicklungsprozess. Mit der gleichen Dynamik steigen die Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe, es werden Verbesserungen hinsichtlich Lebensdauer, Funktion, Sicherheit und Qualität gefordert. Technischer Fortschritt ist ohne die Weiterentwicklung von Werkstoffen undenkbar. In den letzten Jahrzehnten wurden neue keramische Werkstoffe entwickelt, die sich durch ihr spezielles Eigenschaftsprofil hinsichtlich Wärme- und chemische sowie mechanische Verschleißbeständigkeit auszeichnen. Die sogenannte Hochleistungskeramik wird also überall dort eingesetzt wo Metalle und Polymere an ihre Grenzen stoßen. [1]

Anwendungsgebiete für keramische Hochleistungswerkstoffe sind beispielsweise [1]:

- Korrosionsbeständige Bauteile in der chemischen Industrie, wie z.B. Rotoren und Gehäuse für Pumpen, Mikroreaktoren und Ventile
- Temperaturbeständige Bauteile, wie z.B. Brennerdüsen, Träger für Heizleiter
- Elektrisch isolierende Bauteile in der Elektrotechnik und Elektronik, wie z.B. Isolationskörper in Zündkerzen, Kühlkörper
- Verschleißbeständige Bauteile, wie z.B. Gleitlager und Führungen, Fadenführungen in der Textilindustrie

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im Gebiet der keramischen Hochleistungswerkstoffe auf die Nichtoxidkeramik Siliziumcarbid.

Funktionsbauteile für Filter- und Hochtemperaturanwendungen aus diesem Werkstoff werden auf konventionellem Weg über den Pulverspritzguss oder die spanende Bearbeitung mit nachfolgender Wärmebehandlung hergestellt. In beiden Fällen wird im Formgebungsschritt ein Grünkörper produziert, der aus einer Binderphase und einem darin eingebetteten Füllstoff besteht. Für die spanende Bearbeitung sind kaltverdichtete Halbzeuge (Körper im Grünzustand) das Ausgangsmaterial und die endgültige Form wird aus dem Vollen subtraktiv herausgearbeitet. Nachteile dieser Methode sind der Materialverbrauch und die Einhaltung von Mindestwandstärken. Der Pulverspritzguss ist hinsichtlich der Geometriefreiheit limitiert, Hinterschnitte und komplexe zelluläre Strukturen (Leichtbauanwendungen) können damit nicht hergestellt werden. Weiters müssen beim Pulverspritzguss rheologische Parameter (z.B. Viskosität, Scherrate) eingehalten werden, damit das Ausgangsmaterial im Prozess verarbeitet werden kann bzw. enge Kavitäten der Spritzgussform vollständig ausgefüllt werden können.

Die generative Fertigung bietet sich hier als vielversprechende Alternative zu konventionellen Herstellungsverfahren an, bspw. zur Herstellung von Funktionsprototypen im Rahmen der Produktentwicklung oder für Ersatzteile. Durch die additive Formgebung können hochkomplexe Bauteile mit minimalen Materialeinsatz produziert werden, die hinsichtlich ihrer mechanischen Kennwerte mit der konventionellen Fertigung vergleichbar sind. Verfahren, mit denen diese komplexen Bauteile generativ gefertigt werden können unterscheiden sich durch die Form des Ausgangsmaterials, dieses kann in festem, flüssigem oder pulverförmigem Zustand vorliegen. In dieser Arbeit werden Verfahren verwendet, die flüssige und pulverförmige Ausgangsmaterialien verarbeiten können.

Im Bereich des selektiven Laserschmelzens, einer generativen Fertigungsmethode mit pulverförmigem Ausgangsmaterial, sind für Metalle und Kunststoffe bereits kommerziell erhältliche Produktlösungen am Markt. Hersteller von generativen Fertigungsanlagen sind bspw. Electro Optical Systems GmbH, SLM Solutions GmbH, 3D Systems Corp. oder Phenix Systems. Die Fa. Electro Optical Systems GmbH bspw. bietet aktuell 10 Metalllegierungen, 10 Polymer- und 2 Formsandtypen in ihrem Materialportfolio an.

Es gibt in der Literatur bereits einige Publikationen, die sich mit keramischen Werkstoffen für den selektiven Laserschmelzprozess beschäftigt haben [2][3][4][5]. Anhand von Demonstratoren konnte die erfolgreiche Verarbeitbarkeit gezeigt werden, jedoch wird stets auf wesentliche Nachteile hingewiesen. Es sind erreichbare Bauteildichten bei oxidkeramischen Werkstoffen in Kombination mit CO₂- sowie Nd:YAG Laserquellen von 50 - 60 % [3] dokumentiert. Dementsprechend sind die mechanischen Eigenschaften deutlich unter den konventionell gefertigten Keramikbauteilen angesiedelt, z.B. wurden bei einer relativen Dichte von 56 % eine Festigkeit von 9,54 MPa bei Aluminiumoxid verstärktem Zirkoniumoxid (TZ-3Y20A) angegeben [2][3]. Ein weiterer Nachteil ist die schlechte Oberflächenqualität der Bauteile: Durch das pulverförmige Ausgangsmaterial kommt es bei der Strukturierung zur Bildung von Satelliten, also Pulverpartikeln, die an der Bauteilkontur anhaften bzw. nur teilweise aufgeschmolzen wurden. Keramische Werkstoffe werden nur von der Fa. Phenix Systems kommerziell angeboten [6].

Der Bereich der SLM-prozessierten keramischen Hochleistungswerkstoffe befindet sich also noch im Entwicklungsstadium, aktuelle Publikationen belegen Fortschritte auf diesem Gebiet. So wurden durch die Verwendung einer Hochtemperaturvorheizung des Pulverbetts [2] und dem Einsatz von Metall/Keramik [7][8] bzw. Polymer /Keramik [9][10] Kompositen bereits erfolgreich keramische Bauteile mit dem selektiven Laserschmelzprozess hergestellt. Zusätzlich decken konventionelle Herstellungsverfahren (z.B. Pulverspritzguss) einen Großteil der benötigten keramischen Bauteile ab, wodurch die Kombination aus keramischen Ausgangspulver und dem selektiven Laserschmelzen eine technologische Nische besetzt. Mit lithographischen generativen Fertigungsmethoden ist man bereits einen Schritt weiter. Aktuelle Entwicklungen belegen die Konkurrenzfähigkeit dieser Methoden mit konventionell gefertigten Bauteilen [11][12][13][14].

Bei lithographie-basierenden Systemen werden keramische Füllstoffe in eine Polymermatrix eingebettet. Mit Füllgraden über 40 Vol.-% [11][14] und optimierten Entbinderungs- und Sinterprofilen können hochkomplexe Bauteile mit einer relativen Dichte von über 99 % prozesssicher hergestellt werden.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Verarbeitung von keramischen Werkstoffen in der Laserschmelzanlage EOSINT M280 der Fa. Electro Optical Systems GmbH, die eigens für das Projekt angeschafft und bei der Fa. FOTEC Forschungs- und Technologietransfer GmbH in Wiener Neustadt (Niederösterreich) installiert wurde. Dabei ist man anlagenbedingt bei der verfügbaren Laserquelle (Ytterbium-Faserlaser) und der Prozessatmosphäre (N_2 oder Argon) limitiert. Im Zuge eines Materialscreenings sollen prozessrelevante Anforderungen identifiziert und die Eignung von einem Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Siliziumdioxid (MAS) - System, einem Aluminiumoxid verstärktem Zirkoniumoxid (TZ-3Y20A) und der Nichtoxidkeramik Siliziumcarbid untersucht und verglichen werden. Als Referenz soll das EOSINT M280 Standardmaterial Maraging Steel 1 (MS1) und ein Gipspulver vom Typ ZP14 der Fa. 3D Systems Corp. eingesetzt werden.

Weiters soll die Verwendung von binderbasierten Siliziumcarbid näher untersucht werden, hierzu wurde Polyamid 12 der Fa. Evonik Spezialchemie als Binderphase ausgewählt. Ziel dieser Untersuchung ist die Parametrierung der Grünkörperherstellung ohne der thermischen Nachbehandlung zur Entbinderung und Sinterung der Keramikmatrix.

Dieser Entwicklungsprozess soll am Beispiel von Siliziumcarbid (SiC) auch bei der auf Digital Light Processing (DLP) - basierenden Stereolithographie durchlaufen werden. Über ein Materialscreening sollen fünf verschiedene SiC Pulver getestet und ggf. der Prozess mit dem entsprechenden Füllstoff parametrieren werden. Die Erstellung eines geeigneten Entbinderungs- und Sinterprofil ist in diesem Abschnitt der Arbeit inkludiert, über thermische Analysen sollen die Temperaturprofile optimiert werden um die Binderphase ohne Beschädigung der SiC - Matrix zu entfernen. Eine vollständige Verdichtung ist aufgrund von infrastrukturellen Gegebenheiten nicht möglich, die verfügbaren Hochtemperaturöfen erreichen eine Maximaltemperatur von $1600^{\circ}C$, für Sinterung von Siliziumcarbid wird $2100^{\circ}C$ benötigt. Dieser Abschnitt der Untersuchung ist also auf die rissfreie Entbinderung von SiC Grünkörpern beschränkt und es wird von einer mechanischen Charakterisierung abgesehen. Dafür andere Aspekte mehr in den Fokus rücken, bspw. die Eindringtiefe des Lichts bei hochgefüllten SiC-Schlickern (36,50 Vol.-%) oder die minimal herstellbaren Bauteildetails.

Am Ende soll ein Vergleich einen Einblick über die Vor- und Nachteile beider Verfahren hinsichtlich der Verarbeitung von keramischen Werkstoffen liefern und stabile Bauprozesse für Siliziumcarbid Grünkörper vorhanden sein.

1.2 Organisatorische Rahmenbedingungen

Das Projekt Powder Additive Manufacturing (PAM, Nr. 826846) wurde von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) über eine Laufzeit von 5 Jahren (2011 bis 2015) gefördert. Als Konsortialführer trat eine Forschungstochter der Fachhochschule Wiener Neustadt, die Fa. FOTEC Forschungs- und Technologietransfer GmbH, auf. Das Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie (E308) der Technischen Universität Wien und die Fa. Plasmotechnik GmbH waren als Projektpartner involviert (siehe

Abbildung 1).

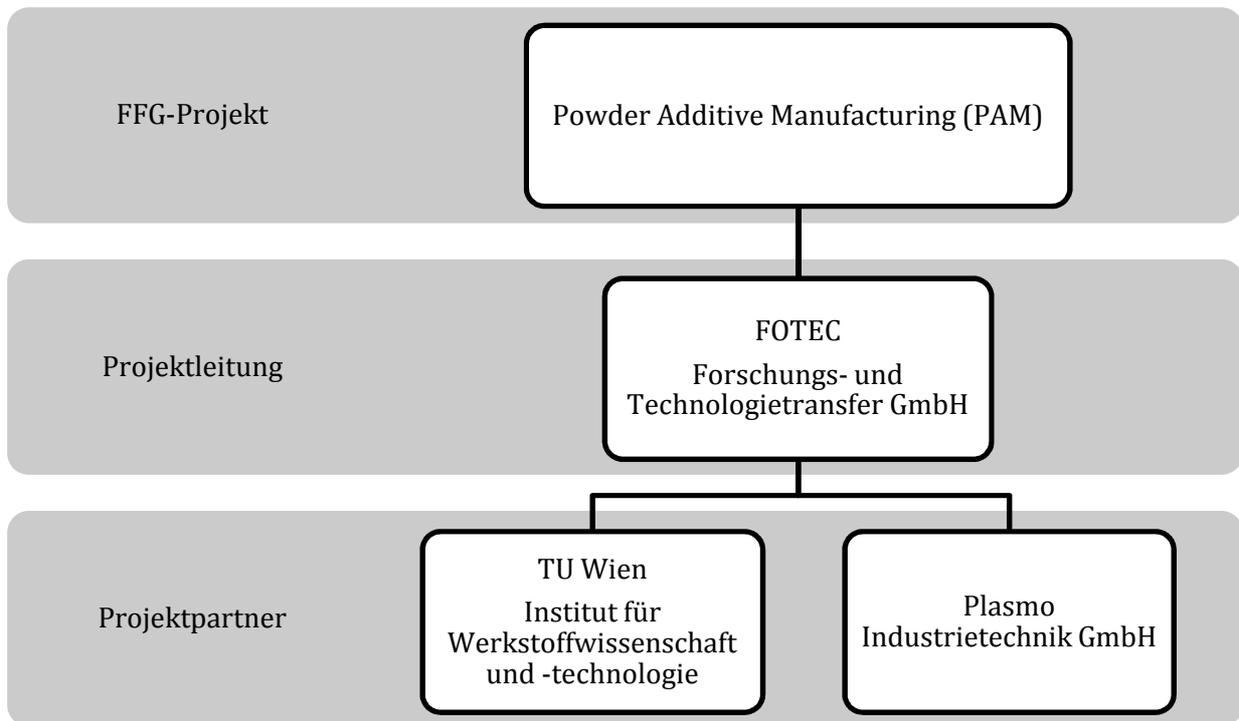


Abbildung 1: Darstellung der organisatorischen Hierarchie im Powder Additive Manufacturing (PAM) Projekt

2 Grundlagen

2.1 Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung (LASER)

Ausgehend von der ersten erfolgreichen Verstärkung von elektromagnetischer Strahlung 1954 (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, MASER) und dem ersten LASER (Light) im Jahr 1960, gibt es heute eine Vielzahl an Lasern in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen. Angewendet werden sie vorzugsweise in der Fertigungstechnik für bspw. Schneid-, Bohr-, Schweiß- und Biegeprozesse; CO₂- und Nd:YAG-Laser (Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) sind dabei die häufigsten Vertreter.

Im Wesentlichen besteht ein Laser aus einem laseraktiven Medium, einem optischen Resonator und einer Pumpenergiequelle (siehe Abbildung 2). Die Umwandlung der über die Pumpquelle zugeführten Energie geschieht im laseraktiven Medium, die so erzeugte Strahlung wird im Resonator gerichtet und verstärkt. Für ein besseres Verständnis müssen die Begriffe Absorption und induzierte Emission behandelt werden.

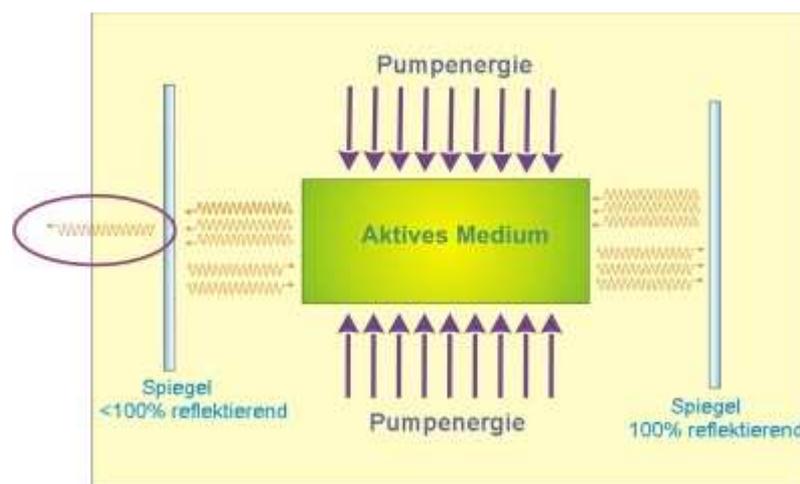


Abbildung 2: Aufbau und Funktionsweise eines Lasers [15]

Strahlung kann von Materie sowohl absorbiert, reflektiert als auch transmittiert werden, bei der Absorption gehen die Atome in einen energetisch höheren Zustand über und es kann zur spontanen oder induzierten Emission von Strahlung durch die Rückkehr in einen niedrigeren Energiezustand kommen.

Aus Gründen des thermischen Gleichgewichts ist die Absorption wahrscheinlicher als die induzierte Emission, die Verstärkung muss also künstlich hervorgerufen werden, durch eine Besetzungsinversion. Für die Funktion der so erzeugten stimulierte Emission wird eine teilweise Rückkopplung der Strahlung ein Spiegelsatz (Resonator) benötigt. Einer der beiden Plan-

spiegel ist teildurchlässig, wodurch in kohärenter und gebündelter Form ausgekoppelt werden kann [16].

2.1.1 Faserlaser

Ein besonders robuster und wartungsfreundlicher Lasertyp ist der Faserlaser, seine Bedeutung in der Materialbearbeitung hat in den letzten Jahren stark zugenommen [17]. Vorwiegend aufgrund seiner hohen Stabilität und Strahlqualität ist er für Schweißanwendungen interessant, so auch für den selektiven Laserschmelzprozess. In der aktuellen EOSINT M280 der Fa. Electro Optical Systems GmbH wird ein Ytterbium-dotierter Faserlaser ($\lambda = 1080 \text{ nm}$, $P = 200 \text{ W}$) eingesetzt [18].

2.1.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip eines Faserlasers

Für Laseranwendungen verwendete Gläser lassen sich zu dünnen Glasfasern ausziehen, die entsprechend dotiert und durch eine Endfläche über Dioden optisch gepumpt werden können. Im Falle von Singlemode-Fasern wird beugungsbegrenzte Grundmodenstrahlung von diesem Lasertyp ohne die Notwendigkeit einer gesonderten Kühlung emittiert. Durch das gute Oberfläche/Volumen Verhältnis ist die natürliche Wärmeabfuhr ausreichend. Für Leistungen über 1 kW werden Doppelkerne verwendet, einem aktiven Kern und einem Pumpkern, Letzterer umhüllt den aktiven Kern [19].

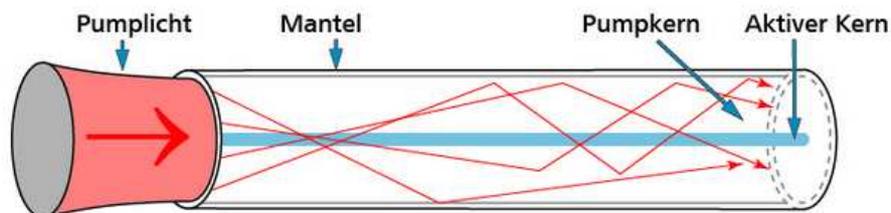


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Faserlasers [20]

2.1.1.2 Eigenschaften und Anwendungen

Die geringe Verlustleistung, Stabilität und Wartungsfreundlichkeit sind nur ein paar Vorteile von Faserlasern im Allgemeinen. Abhängig von den Moden können im Dauerstrichbetrieb Leistungen von bis zu 1 kW im Singlemode und bis zu 50 kW im Multimode emittiert werden. Yb-Faserlaser haben bei bestimmten Ausgangsleistungen eine deutlich geringere Beugungsmaßzahl M^2 im Vergleich zu anderen Hochleistungslasern. Die Wellenlänge ($\lambda = 1080 \text{ nm}$) ist in etwa um das Zehnfache kleiner als beim CO_2 -Laser, für die Materialbearbeitung ist dies hinsichtlich des Absorptionsgrads von Bedeutung. Yb-Faserlaser werden überall dort eingesetzt

wo kleine Strahldurchmesser bei großer Auslenkung gefordert sind (Laser Cutting, Selektives Laserschmelzen, usw.). Die Gesamteffizienz dieses Lasertyps wird mit 30 % angegeben [21].

2.1.2 Optische Schlüsselkomponenten

2.1.2.1 Galvanoscanner

Um die Bewegung des Laserstrahls im Fertigungsprozess steuern zu können kann ein Galvano-scanner eingesetzt werden. Der Begriff Galvano bezeichnet eine um die Längsachse nach dem Galvanometerprinzip drehbare Spiegeleinheit. Dieser besteht aus einer evakuierten Kammer in deren Inneren zwei Spiegeleinheiten montiert sind (orthogonal zueinander), diese Spiegel lenken den Strahl durch entsprechende Ausrichtung gezielt ab [22].

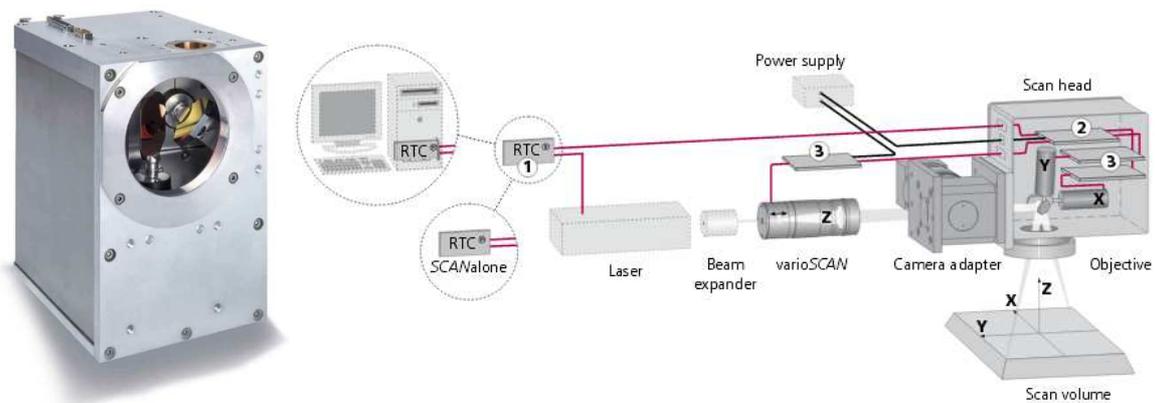


Abbildung 4: Scanlab intelliSCAN® (Scan head), Schematische Darstellung des Scanneraufbaus [23]

2.1.2.2 F-Theta Optik

Die Bezeichnung F-Theta setzt sich aus der Fokusslänge F und dem Abstrahlwinkel θ (Theta) zusammen und beschreibt optische Systeme (F-Theta Linse), die bei zeilenweiser Bestrahlung mit Laserbündeln (EOSINT M280) für eine Anpassung der Punktauflösung benötigt werden. [24] Es wird eine sogenannte F-Theta Korrektur (Tangenzerrung) mit einer Planfeldlinse durchgeführt um den Laserpunkt auch außerhalb des Bildebenenzentrums zu fokussieren. [22]. Es gilt die Gleichung 2.1 [24]:

$$x'^2 + y'^2 = (f \cdot \theta)$$

Gleichung 2.1

x' ... Bildpunktcoordinate (X-Achse)

y' ... Bildpunktcoordinate (Y-Achse)

f ... Fokusslänge

θ ... Abstrahlwinkel

2.1.2.3 Strahlaufweitung (Teleskop)

Um den Strahldurchmesser in einem bestimmten Intervall variieren zu können wird vor dem Galvanoscanner ein Teleskop montiert. Durch eine konkave Eingangs- und eine plankonvexe Ausgangslinse wird der Strahl zuerst aufgeweitet und danach über die Ausgangslinse bis ins Unendliche zu einem parallelen Strahlbündel fokussiert. Über den Abstand dieser beiden Linsen kann der Durchmesser des Strahls eingestellt werden [22].

2.2 Konventionelle Fertigungsverfahren für keramische Werkstoffe

2.2.1 Pulverspritzguss

Der Pulverspritzguss als Verfahren zur Herstellung von keramischen Bauteilen (Ceramic Injection Moulding, CIM) ist ein guter Kompromiss zwischen Massenproduktion und Bauteilkomplexität. Das Ausgangsmaterial, auch Feedstock genannt, besteht aus einem thermoplastischen Material, dem keramisches Pulver zugesetzt wird. Der Feedstock wird über eine temperierte Förderschnecke erhitzt und in eine Spritzgussform mit entsprechender Haltezeit gepresst. Nachdem der Binder abgekühlt und erstarrt ist, wird der Grünkörper ausgestoßen. Dieser muss nach dem Entformen durch thermische Prozessierung entbindert und später dicht gesintert werden. Als Pulverbasis kommen neben Reinstoffen bspw. auch Komposite zum Einsatz, [25] zeigt die Verwendung von Aluminiumoxid/Siliziumcarbid Komposits mit dem Ziel einer deutlichen Steigerung der Verschleißfestigkeit. Ähnlich wie beim Kunststoffspritzguss können mit diesem Verfahren komplizierte Kleinteile in großen Stückzahlen automatisiert hergestellt werden. Das Verfahren besitzt den Nachteil, dass eine Metallform erzeugt werden muss und somit kleine Stückzahlen oder gar Einzelstücke wirtschaftlich nicht umsetzbar sind [2]. Ähnlich wie bei den generativen Fertigungsverfahren auf Schlickerbasis ist man bestrebt einen möglichst hohen Füllgrad, also die Menge an zugesetztem Keramikpulver, zu erreichen um den Sinterschrumpf zu minimieren [26]. Die Verwendung von Oberflächenmodifikationsadditiven zur Steigerung der Materialhomogenität ist dabei hilfreich. So wurde ultrafeines Aluminiumoxid als Füllstoff für das thermoplastische Ausgangsmaterial, dessen Volumenanteil auf 58 % gesteigert werden konnte [26]. Für die Herstellung von Einzelstücken oder geringen Stückzahlen ist das Verfahren aufgrund der benötigten Werkzeuge nicht wirtschaftlich einsetzbar.

2.2.2 Presskeramik

Die Presskeramik – Methode findet Anwendung vorwiegend im Dentalbereich und verwendet niedrigschmelzende Glaskeramikrohlinge. Diese werden auf Temperaturen von 1050 - 1180°C erhitzt und unter Verwendung eines oxidkeramischen Kolbens in eine vorgefertigte Hohlform gepresst (5 bar). Die Hohlform befindet sich in einem Hochtemperaturofen und wird in der Prozessvorbereitung über das Lost-Wax Verfahren modelliert. Durch den Pressvorgang kann die

Gesamtporosität des Rohlings verringert und der damit verbundene Sinterschrumpf vermieden werden. Die Präzision der Bauteile aus Presskeramik korreliert sehr stark mit der Qualität der Hohlform [11].

2.2.3 Mechanische Bearbeitung (Green Ceramic Machining)

Gerade in der Dentalindustrie haben sich CAD/CAM Systeme (Computer Aided Design bzw. Machining) etabliert, die Implantate direkt aus einem Volumenkörper durch einen Hochgeschwindigkeitsfräsprozess generieren. Dieser Volumenkörper, der noch nicht gebrannt worden ist, wird als Grünkörper bezeichnet. Er enthält oft noch organische Hilfsstoffe, die die Grünfestigkeit verbessern. Eine spanende Bearbeitung ist bei diesen Grünkörpern problemlos möglich, bei entsprechender Zusammensetzung ist geringer Werkzeugverschleiß und eine gute Oberflächenqualität erreichbar. Hierzu kommen mehrachsige Fräsaufmaschinen (meist 5 Achsen) zum Einsatz, typische Drehzahlbereiche von solchen computergesteuerten Hochgeschwindigkeitsfräsen (z.B. Roland DG Ltd., MDX 650) liegen zwischen 3000 und 12000 U/min [27]. Anhand des CAD Modells wird ein Bearbeitungsprofil für die Computerized Numerical Control (CNC) Anlage erstellt. Neben der klassischen mechanischen Bearbeitung gibt es auch aktuelle Entwicklungen im Bereich der kontaktlosen Bearbeitung durch Laserabtrag, [28] untersuchte verschiedene Oxid- und Nichtoxidkeramiken unter Verwendung eines gepulsten Nd:YAG Lasers und variierte die Eindringtiefe über die Anzahl der Pulse bei konstanter Energiedichte.

2.3 Generative Fertigung

Die generative Fertigung hat sich im Bereich des Prototypenbaus etabliert und findet in den letzten Jahren mehr und mehr Anwendung bei Funktionsbauteilen. Die mechanische Belastbarkeit und die Oberflächenqualität entsprechen den genormten Anforderungen und sind mit konventionell gefertigten Bauteilen vergleichbar. Zusätzlich ergeben sich neue Gestaltungsmöglichkeiten durch den Wegfall von Mindestwandstärken und die Realisierbarkeit von bspw. Hinterschnitten und zellularen Strukturen. Damit entspricht die generative Fertigung den aktuellen Entwicklungen hinsichtlich Kosteneffizienz bei der Produkteinführung und Energieeffizienz durch Leichtbau.

2.3.1 Allgemeines Funktionsprinzip

Die grundlegende Funktion der generativen Fertigung basiert auf dem schichtweisen (additiven) Aufbau von Bauteilen, ausgehend von einem rechnerinternen CAD-Modell. Im CAD Programm wird eine numerische Darstellung des Bauteils modelliert und über spezielle Software (z.B. Materialise Magics) in eine Schnittdarstellung überführt, d.h. in einzelne Schichten konstanter Höhe zerlegt.

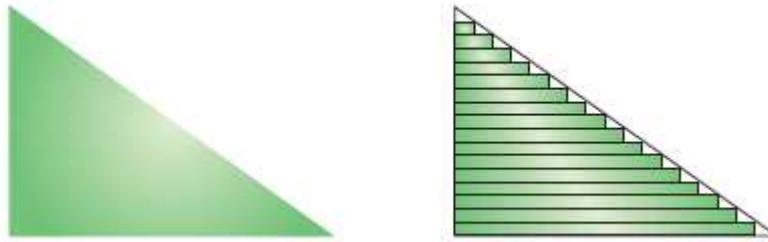


Abbildung 5: Schematische Darstellung des, durch den schichtweisen Aufbau bedingten, Treppeneffekts [27]

Die Schichtdicke orientiert sich an dem verwendeten Fertigungsverfahren und liegt üblicherweise im Bereich von 25 - 100 μm . Die Schichtinformationen des zu generierenden Bauteils sind, neben anlagenspezifischen Einstellungen, ein Teil der Prozessparameter. In der Anlage werden die Einzelschichten schrittweise wieder zu einem physikalischen Bauteil zusammengesetzt (siehe Abbildung 6).

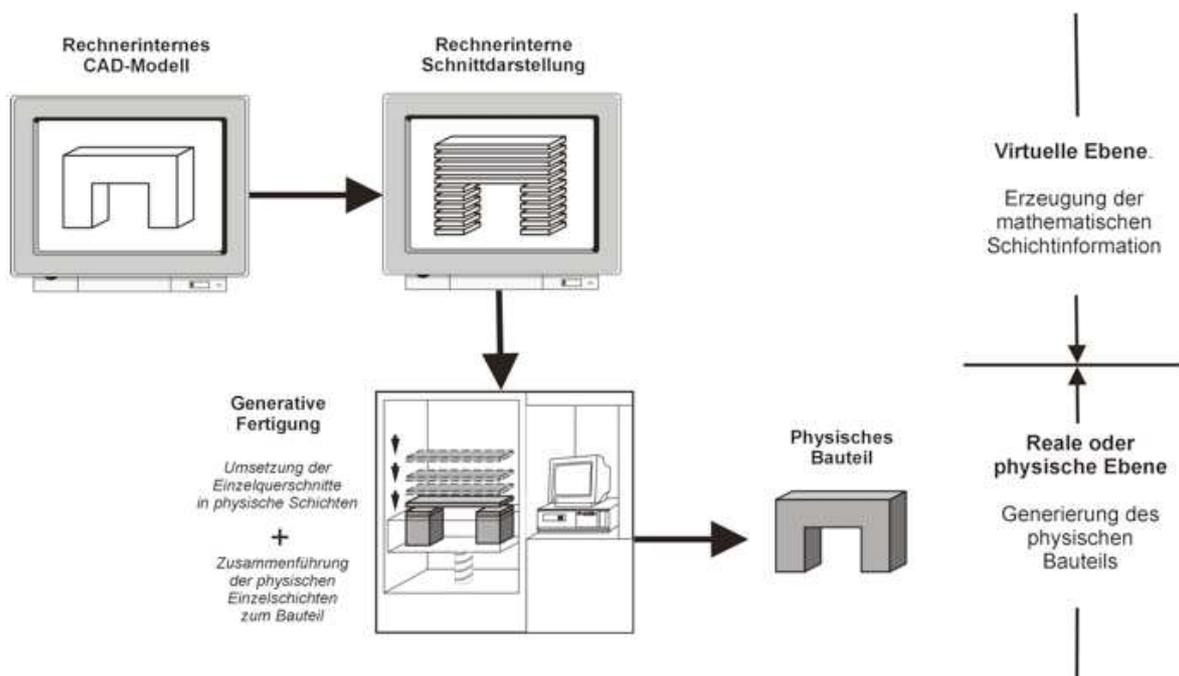


Abbildung 6: Schema für Ablauf der generativen Fertigungsverfahren [22]

2.3.2 Datenformate

Es stehen für die Erstellung des CAD-Modells mehrere Softwareprodukte zur Verfügung, z.B. von Dassault Systems CATIA V5R19 oder Solid Works. Für die Kompatibilität mit den Druckersteuerungen und die Datenreduktion wird ein Standardprotokoll verwendet, die Standard Translation Language (STL). Der virtuelle Volumenkörper wird dabei auf die Außenkontur reduziert und diese mit dreieckigen 2D-Elementen modelliert (siehe Abbildung 7). Die Oberflächenqualität und Datenmenge kann über die Anzahl der 2D-Elemente gesteuert werden.

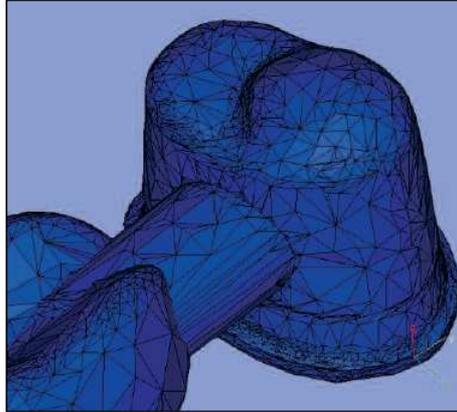


Abbildung 7: CAD-Modell eines Dentalimplantats, Darstellung im STL-Format [29]

2.3.3 Funktionsprinzip der einzelnen Verfahren

In den folgenden Abschnitten werden die Verfahren kurz vorgestellt und aktuelle Entwicklungen beschrieben, die sich mit der Verarbeitung von keramischen Werkstoffen beschäftigen.

2.3.3.1 Stereolithographie (SLA)

Das Stereolithographie Verfahren wurde bereits 1986 von Chuck Hull, dem Mitgründer und CTO von 3D Systems entwickelt und gilt als erstes, kommerzialisiertes, generatives Fertigungsverfahren [22]. Dabei wird eine Bauplattform in eine Wanne, die mit lichthärtendem Harz gefüllt ist, schrittweise abgesenkt und jede Schicht über einen Laser entsprechend dem CAD Modell strukturiert (siehe Abbildung 8). Die Harzmischung enthält neben dem Basismonomer einen Photoinitiator, der durch die Einwirkung des Lasers zerfällt und freie Radikale bildet. Dies wird für die Initiierung der radikalischen bzw. kationischen Polymerisationsreaktion benötigt, die das Harz lokal aushärten lässt. Begrenzt wird diese Reaktion durch Harzmodifikation, d.h. die Zugabe von Absorbern und Optimierung der Belichtungsmaske, bspw. einem hohen ON - OFF Kontrast. Durch Beimischung von Keramikpartikeln zu dem aushärtbaren Harz können mit diesem Verfahren Grünkörper hergestellt werden. In einer nachfolgenden Wärmebehandlung wird das Harz zunächst thermisch zersetzt und dann die Keramikpartikel gesintert.

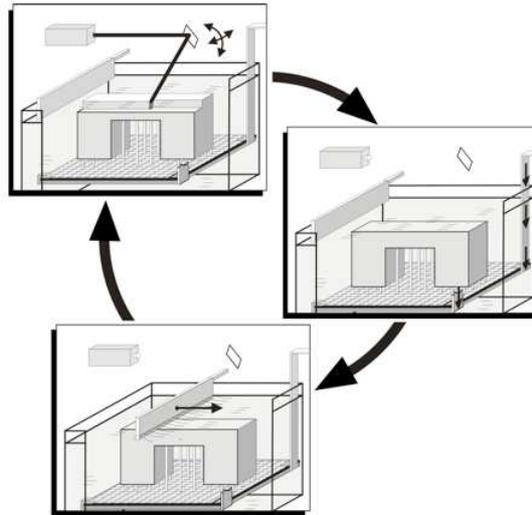


Abbildung 8: Schematische Prinzipskizze der Stereolithographie [22]

2.3.3.2 Digital Light Processing (DLP)

Die Digital Light Processing (DLP) Technologie wurde von Texas Instruments entwickelt und verwendet eine Anordnung von Mikrosiegeln um hochauflösende Bildinformationen zu erzeugen. Das einfallende Licht trifft auf die Spiegel, die jeweils einen Bildpunkt (Pixel) repräsentieren und durch den Spiegelneigungswinkel ($\pm 10^\circ$) kommt es zu einer Ablenkung Richtung Optik oder in einen Absorber. Die hohe Auflösung von 1920 x 1080 Pixel des Digital Micromirror Device (DMD) Chips, wie die Anordnung der Mikrospiegel genannt wird und die Projektion der gesamten Schichtinformation in einem Schritt machen die DLP Technologie für den Einsatz in der generativen Fertigung interessant. Basierend auf dem klassischen Stereolithographie Verfahren wird der Laser durch einen DLP-Projektor ersetzt und damit jede einzelne Bauteilschicht auf die Harzoberfläche projiziert. Namhafte Hersteller wie bspw. EnvisionTEC GmbH oder 3D Systems Corp. setzen DLP in ihren kommerziellen Druckerlösungen ein.

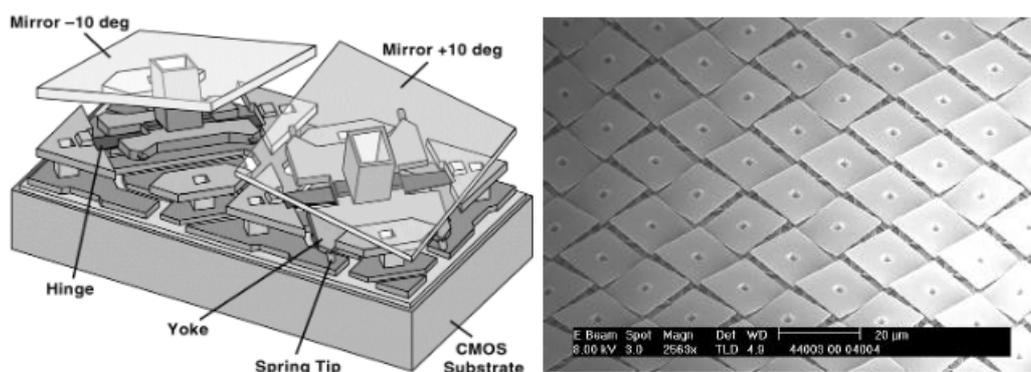


Abbildung 9: Prinzipskizze (links) und REM Aufnahme des DMD Chips (rechts) [30]

Verbaut werden vorwiegend niedrig-viskose, ungefüllte Harze auf Acrylatbasis, die durch den entstehenden Unterdruck beim Abheben der Bauplattform automatisch nachgefördert werden. Der Unterschied zu laserbasierten Systemen ist, wie bereits oben erwähnt, die dynamische Maskenbelichtung, somit ist die Baugeschwindigkeit nicht von der Bauteilgröße in der XY-Ebene abhängig.

Im Rahmen eines Projekts wurde am Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologie der TU Wien eine eigene Anlage für die Herstellung von Bauteilen aus hochgefüllten Harzen entwickelt. Die DLP Einheit wurde eigens von einem Projektpartner für diese Anwendung hergestellt und die Wellenlänge von 455 nm der LED-Lichtquelle auf die Organik des Schlickers abgestimmt. Die Anlage mit der Bezeichnung Blueprinter, dessen Prinzipskizze in Abbildung 10 dargestellt ist, wurde mit einem Rakelmechanismus ausgestattet um die Materialzuführung bis zu einer Viskosität von 20 Pa.s prozesssicher zu gewährleisten. Dieser Mechanismus besteht im konkreten Fall aus einer starr montierten Klinge in einer drehbaren Silikonwanne. Nach jedem Belichtungsvorgang können so die materialfreien Bereiche in der Wanne wieder beschickt werden. Die Bauteile werden kopfüber gebaut, dies hat den Vorteil, dass das Material zwischen dem Wannboden und der Bauplattform in eine fixe Form gezwungen wird, Oberflächenspannungseffekte somit keinen Einfluss haben. Nachteilig zu erwähnen wären die Abzugskräfte, die nach der Belichtung des Bauteils durch eine vertikale Abziehbewegung der Bauplattform vom Wannboden entstehen.

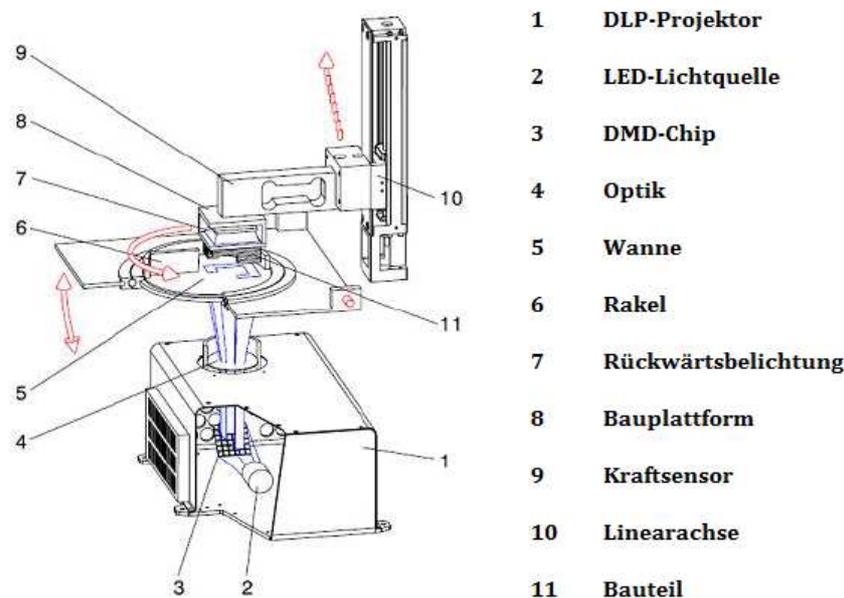


Abbildung 10: Schematische Prinzipskizze DLP-basierte Stereolithographie [14]

Das flüssige Ausgangsmaterial, ein Schlicker bestehend aus photosensitiver Organik und einem Füllstoff, wird in die Silikonwanne gefüllt. Eine Rotationsbewegung der Wanne verteilt das Material gleichmäßig, wobei sich ein Depot vor der Rakel sammelt. Danach wird die Bauplattform bis zum Nullpunkt (Startpunkt des Bauprozesses) abgesenkt, dieser ist erreicht wenn ein

bestimmter Anpressdruck zwischen Wanne und Plattform über einen Kraftsensor gemessen wird. Die Rückwärtsbelichtung ist notwendig um eine ausreichende Haftung der Bauteile an der Glasplatte der Bauplattform prozesssicher zu gewährleisten. Eine LED-Anordnung mit einer Wellenlänge von 455 nm sorgt zu Beginn des Bauprozesses dafür, dass auf der gesamten Plattformglasplatte eine dünne Materialschicht aushärtet. In weiterer Folge kommt es zu einer zyklischen Aneinanderreihung von Prozessschritten, die sich bis zur Vollendung des Bauteils wiederholen. Die Bauplattform wird eine Schichtdicke über dem Wanneboden positioniert und der DLP-Projektor projiziert das aktuelle Schichtbild von unten durch die transparente Wanne auf die Bauplattform. Danach kippt die Wanne nach unten mit dem Ziel einer Reduktion der Abziehkräfte und die Bauplattform wird nach oben angehoben. Nun müssen die materialfreien Bereiche durch eine Rotationsbewegung der Wanne wieder beschickt werden, bevor sich die Bauplattform wieder bis auf eine Schichtdicke dem Wanneboden nähert. Der Kippmechanismus positioniert die Wanne wieder in die ursprüngliche horizontale Lage und der DLP-Projektor projiziert das nächste Schichtbild.

2.3.3.3 Selective Laser Melting (SLM)

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Verfahren wird beim Selective Laser Melting (SLM) kein flüssiges Ausgangsmaterial sondern loses Pulver verarbeitet. Dieses Pulver wird mit einem Beschichter, einer Klinge oder gegenläufigen Walze, von der Dosierplattform ausgehend, auf die Bauplattform aufgebracht. Die Schichthöhe liegt bspw. bei der EOSINT M280 entweder bei 20 µm oder 40 µm, abhängig vom verwendeten Parametersatz. Dabei ist das Fließverhalten des Pulvers von entscheidender Bedeutung um eine homogene Schicht mit hoher Schüttdichte zu erreichen. Nach dem Auftragen der Pulverschicht werden die Pulverpartikel zeilenweise entsprechend der aktuellen Schichtinformation aus den CAD Daten aufgeschmolzen. Dabei muss auf eine möglichst homogene Temperaturverteilung geachtet werden, um die entstehenden Eigenspannungen auf einem niedrigen Niveau zu halten. Dies wird durch entsprechende Belichtungsstrategien erreicht, z.B. Schachbrett und einer zyklischen Rotation der Scanvektoren bzw. durch Supportstrukturen, die die Wärme vom Bauteil in die Bauplattform ableiten. In weiterer Folge senkt sich die Bauplattform ab und eine neue Pulverschicht wird aufgezogen. Am Ende muss das Bauteil mechanisch von der Plattform getrennt werden, im Fall von Metallpulvern geschieht dies durch Drahterosion oder mit einer Bandsäge.

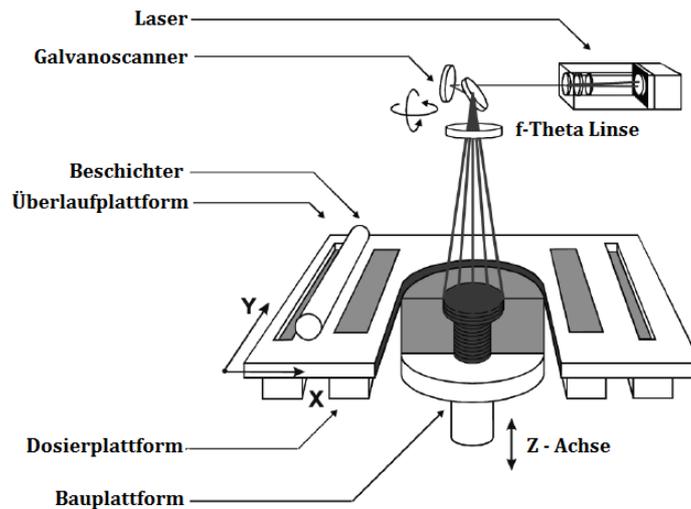


Abbildung 11: Schematische Prinzipskizze – Selective Laser Melting [31]

In kommerziellen Anlagen werden hauptsächlich Metalle, Polymere und Komposite verarbeitet, die Firma Electro Optical Systems GmbH bietet zusätzlich auch noch Formsand für Gusskerne in ihrer Materialpalette an. Keramische Werkstoffe sind kaum vertreten, die französische Firma Phenix Systems bietet für ihr PXM System auch Aluminiumoxid an [6]. Der hohe Schmelzpunkt und die geringe Thermoschockbeständigkeit sind beispielhafte Gründe gegen den direkten Einsatz von rein keramischen Pulvern im SLM Prozess. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Keramik/Polymer- oder Keramik/Metall-Komposits. Die niedrigschmelzende Komponente dient als Binder, welcher vor dem Sintern der Keramikpartikel ausgebrannt wird oder verbleibt im System.

2.3.3.4 Fused Deposition Modeling (FDM)

Unter Fused Deposition Modeling (FDM) versteht man ein extrusionsbasiertes, generatives Fertigungsverfahren. Dabei wird ein Kunststoffdraht in eine Extrusionsdüse gefördert und auf Schmelztemperatur erhitzt, diese Düse ist auf Linearachsen montiert und kann so im Raum bewegt werden. Die extrudierten Filamente werden gemäß dem CAD Modell auf der beheizten Bauplattform platziert und sind üblicherweise 200 μm im Durchmesser. Als Ausgangsmaterial wird ein Thermoplast verwendet, der ähnlich dem Ceramic Injection Moulding (CIM) Verfahren mit Keramikpulver dotiert werden kann, dies wird dann als Fused Deposition of Ceramics (FDC) [32] bezeichnet. [33] beschäftigte sich in mit biokompatiblen Polypropylen (PP)/Tricalciumphosphat (TCP) Kompositen und erreichte einen TCP Füllgrad von 20,50 Vol.-%.

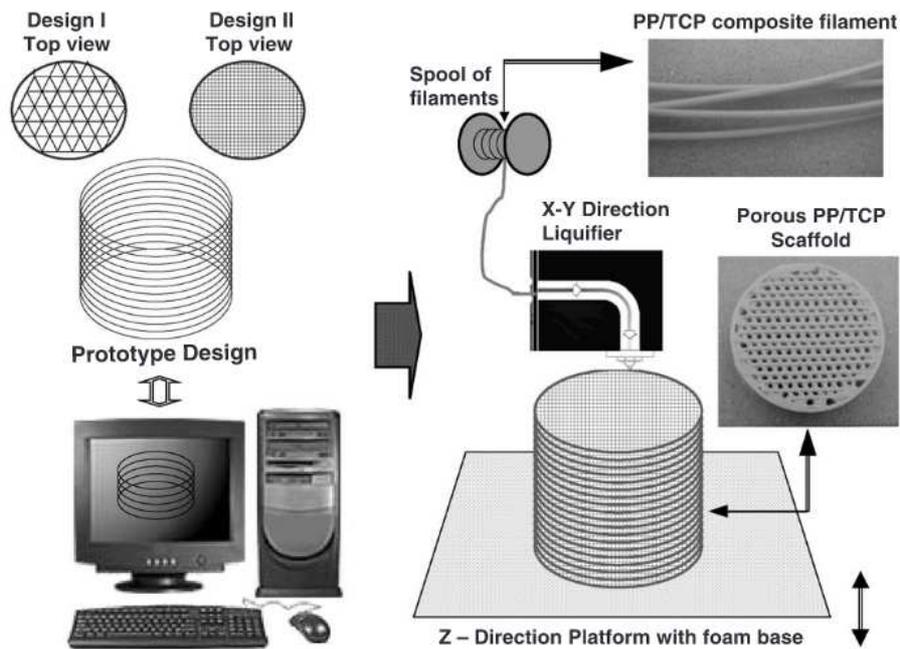


Abbildung 12: Schematische Prinzipskizze Fused Deposition Modeling am Beispiel von PP/TCP Komposit [33]

2.3.3.5 3D Printing (3DP)

Beim 3D Printing-Verfahren wird flüssiger Binder selektiv in ein Pulverbett eingebracht und die Partikel so miteinander verbunden. Der dafür verwendete Druckkopf verfährt über zwei Linearachsen in der XY-Ebene und rastert zeilenweise das Pulverbett. Danach wird mit einer gegenläufigen Walze eine neue Pulverschicht aufgezogen und der Strukturierungsschritt beginnt erneut, solange bis das betreffende Bauteil fertig ist. Stützstrukturen sind bei diesem Verfahren nicht notwendig, da das kompakte Pulverbett ausreichende Stabilität während des Bauprozesses gewährleistet. Im Anschluss wird das Grünteil entnommen, von Pulverresten befreit und einer Infiltration mit endfestem Klebstoff unterzogen. Vorteilhaft am 3D Printing ist die Möglichkeit mehrere unterschiedlich gefärbte Binder gleichzeitig zu verwenden. Damit können bspw. Deformationsmodelle aus Belastungssimulationen mit den entsprechenden Farbspektren gebaut werden.

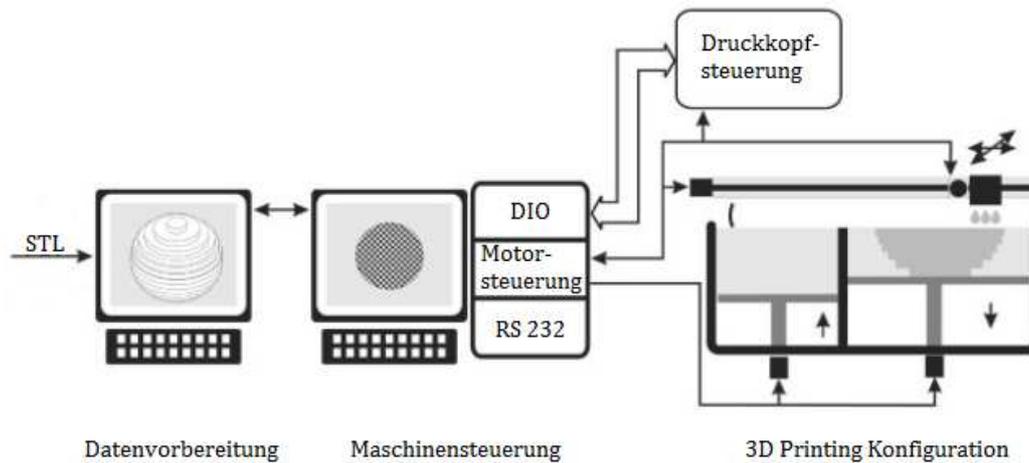


Abbildung 13: Prinzipskizze 3D Printing [34]

Die Partikelgröße des Pulvers weist einen mittleren Durchmesser (d_{50}) von $20\ \mu\text{m}$ und sphärische Partikelform auf, dies erklärt die schlechte Oberflächenqualität. Eine Forschungsgruppe hat sich mit dem Einsatz von keramischen Materialien im 3D Printing beschäftigt und aus biokompatiblen Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) Stützstrukturen (Scaffolds) gebaut, diese Strukturen werden im Bereich Bone Tissue Engineering für die Kultivierung von Knochenzellen eingesetzt [34].

2.3.4 Anwendungen generativ gefertigter Bauteile

Wie bereits erwähnt findet man generative Fertigungsmethoden bislang vorwiegend im Prototypenbau. Sie ermöglichen eine rasche und vor allem kostengünstige Realisierung physischer Modelle von Produkten, die zu einem späteren Zeitpunkt auf den Markt gebracht werden sollen. Damit lassen sich in der Entwicklungsphase wichtige Informationen über bspw. Haptik und Passgenauigkeit ableiten und unterstützen Entscheidungsprozesse mit Kunden. Diese Modelle werden aktuell mit komplexer und maßgefertigter Geometrie aus Kunststoff, Wachs oder Metall gefertigt.

Die Vorteile liegen in der hohen Bauteilkomplexität und -flexibilität, da keine Formen oder Werkzeuge benötigt werden. Dies prädestiniert generative Verfahren für Kleinserien und die individuelle Einzelstückfertigung. Eine Anforderung, die speziell in der Medizintechnik von Bedeutung ist bspw. für dentale Restaurationen oder Hörgeräte. Nachfolgend werden einige Beispiele für generativ gefertigte Bauteile gezeigt (siehe Abbildung 14, Abbildung 15 und Abbildung 16).



Abbildung 14: Ergebnis einer projektinternen Zusammenarbeit mit der Fa. Austro Engine, generative Fertigung (SLM, EOS Ti6V4) eines Treibstoffsammlers für Turboprop Flugzeugmotoren

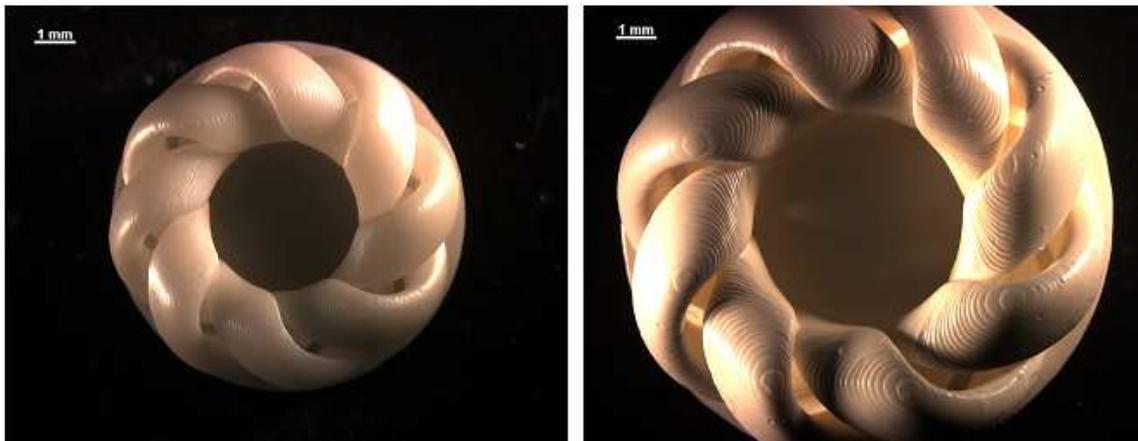


Abbildung 15: Demonstrationsobjekt aus ZrO_2 -Keramik, hergestellt mit der Formulierung RF3-MH (DLP-basierte Stereolithographie) [16]

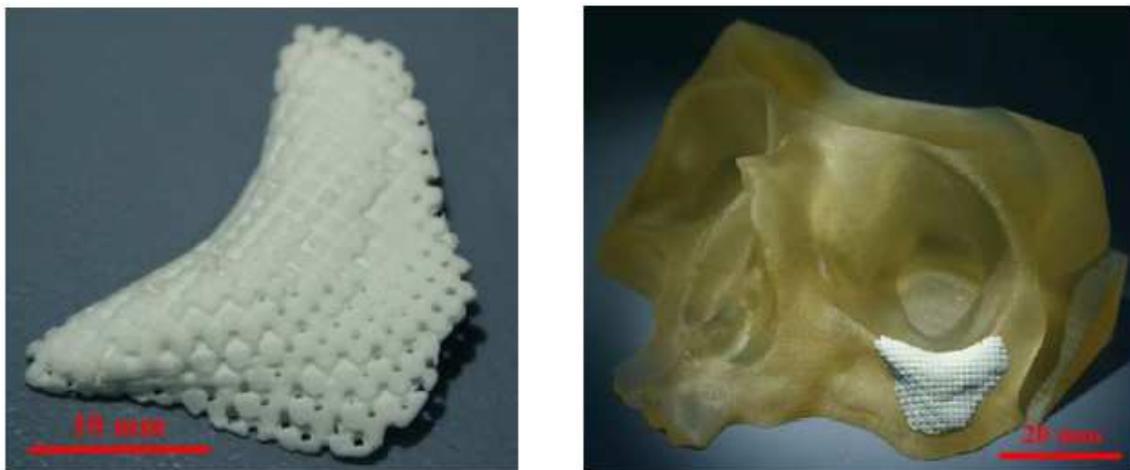
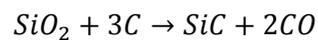


Abbildung 16: Patientenspezifisches Implantat aus Bioglass®, hergestellt mit DLP-basierter Stereolithographie [12]

2.4 Siliziumcarbid in der generativen Fertigung

2.4.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendung von Siliziumcarbid

Der größte Teil der weltweiten Produktion von Siliziumcarbid (SiC) basiert auf dem Acheson Verfahren, welches 1891 von Edward Goodrich Acheson entwickelt wurde. Durch eine chemische Reaktion von Siliziumdioxid und Petrolkoks bei 2400°C entsteht SiC und Kohlenmonoxid gemäß der Gleichung 2.2 [35]:



Gleichung 2.2

Siliziumcarbid gilt als wichtiger Strukturwerkstoff, da er einzigartige Eigenschaften wie bspw. hohe Verschleiß- und Oxidationsbeständigkeit, Hochtemperaturstabilität (1600°C) und gute Wärmeleitfähigkeit in sich vereint [1][36]. Diese Kombination von Eigenschaften ist bedingt durch den hohen Anteil an kovalenten Bindungen (bis zu 88 % [37]) zwischen den Silizium- und Kohlenstoffatomen. Diese kovalenten Atombindungen führen aber auch zu Nachteilen hinsichtlich der Sinteraktivität von SiC-Bauteilen. Durch den kleinen Diffusionskoeffizienten ist eine Verdichtung von reinem SiC-Pulver nur unter hohem Druck und Temperaturen von über 2100°C möglich. Für die Verdichtung sind also Sinteradditive notwendig [38].

Für die Herstellung von dichten SiC-Bauteilen werden herkömmliche Verfahren, wie druckloses Festphasensintern (SSiC) (siehe Abbildung 17), Siliziuminfiltration (SiSiC) und heißisostatisches Pressen verwendet (HPSiC) [1].

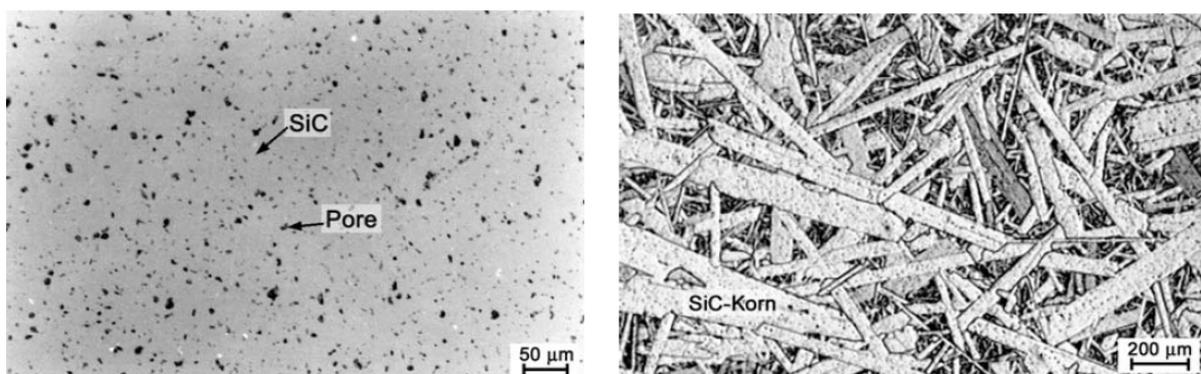


Abbildung 17: Gefüge von SSiC [1], feine Körnung ($d_{50} = 300 \text{ nm}$, links), grobe Körnung ($d_{50} = 12 \text{ µm}$, rechts)

Diese Verfahren weisen verschiedene Nachteile auf. SSiC Bauteile die durch die Zugabe von Kohlenstoff und Bor [38] in einem Sinterprozess verdichtet werden besitzen zwar eine homogenes Gefüge mit Körner von $< 5 \text{ µm}$ und zeigen eine gute Oxidations- und Temperatur-

stabilität, die Bruchzähigkeit ist jedoch schlecht. Weiters kommt es durch die hohen Sintertemperaturen ($< 2100^{\circ}\text{C}$) und zu einem übermäßigen Kornwachstum und der Bildung von $\alpha\text{-SiC}$ mit anisotropen Eigenschaften [36]. Durch die Infiltration mit Silizium sinkt die Einsatztemperatur des SiC Verbund, sie ist durch den Schmelzpunkt des Infiltrats limitiert.



Abbildung 18: Konventionell gefertigte SiC Bauteile (SSiC und HPSiC) [39]

2.4.2 Entwicklungen in der generativen Fertigung

2.4.2.1 Selective Laser Melting (SLM) von SiC

Metallmatrix – Komposite (MMK) gewinnen an Popularität in verschiedenen Anwendungen, z.B. in der Waffentechnik, bei Sportgeräten oder in der Luft- und Raumfahrt. MMKs bestehen aus einem metallischen Matrixmaterial, in dem ein Füllstoff eingebettet ist [8]. Die Herstellung solcher MMKs durch generative Fertigungsverfahren wurde von mehreren Forschungsgruppen [8][9] untersucht. Die Homogenität der Pulvermischung bestimmt die Qualität des Endprodukts. [8] verwendete bspw. eine Doppelkegelmischvorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 48 Umdrehungen pro Minute um das Ausgangsmaterial zu produzieren. Das Gewichtsverhältnis von Eisen- und SiC-Pulver wurde bei 97:3 konstant gehalten, während die Mischdauer bei gegebener Geschwindigkeit von 1 bis 43 Minuten variiert wurde, um den Einfluss der Mischzeit auf die Homogenität zu untersuchen. Die Proben wurden mit der EOSINT M250 der Fa. Electro Optical Systems mit einem CO_2 -Laser hergestellt. Abbildung 19 zeigt einen Prüfkörper (Fe mit 1 Ma.-% SiC).

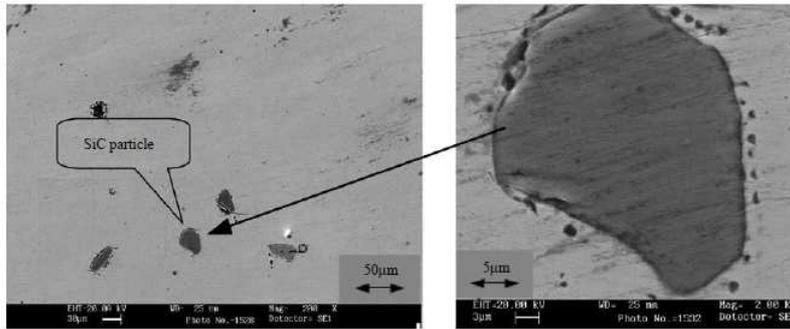


Abbildung 19: REM-Aufnahme des Fe/SiC Gefüges (1 Ma.-% SiC) [8]

Die beobachtete Morphologie hängt von der verwendeten Laserleistung ab, der Benetzungsgrad wird über die eingebrachte Energiedichte bestimmt [8]. Abbildung 20 zeigt einen Demonstrator, bestehend aus einem Fe/SiC-Komposit.

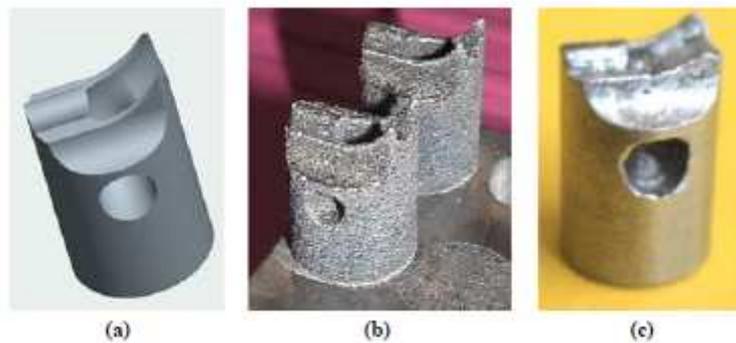


Abbildung 20: MMK Demonstrator, hergestellt mit SLM (Fe/SiC, CAD-Modell (a), "As-fired" (b), poliert (c)) [8]

Neben Metall/Keramik Kompositen gibt es auch Kunststoffvarianten, die als Polymermatrix Komposite (PMK) bezeichnet werden. Die Herstellung von Strukturen erfolgt analog zu den MMKs, jedoch mit reduzierter Energiedichte. Typische Polymere in diesem Zusammenhang sind Polyamide, Wachs oder Systeme auf Phenolbasis [10]. Es gibt aber auch Publikationen, die sich mit dem umgekehrten Weg beschäftigen, mit der Polymerinfiltration [40][41]. Abbildung 21 zeigt einen Überblick über den Herstellungsprozess, inklusive einer Auflistung möglicher niedrig- und hochschmelzender Infiltrate und Bindermaterialien.

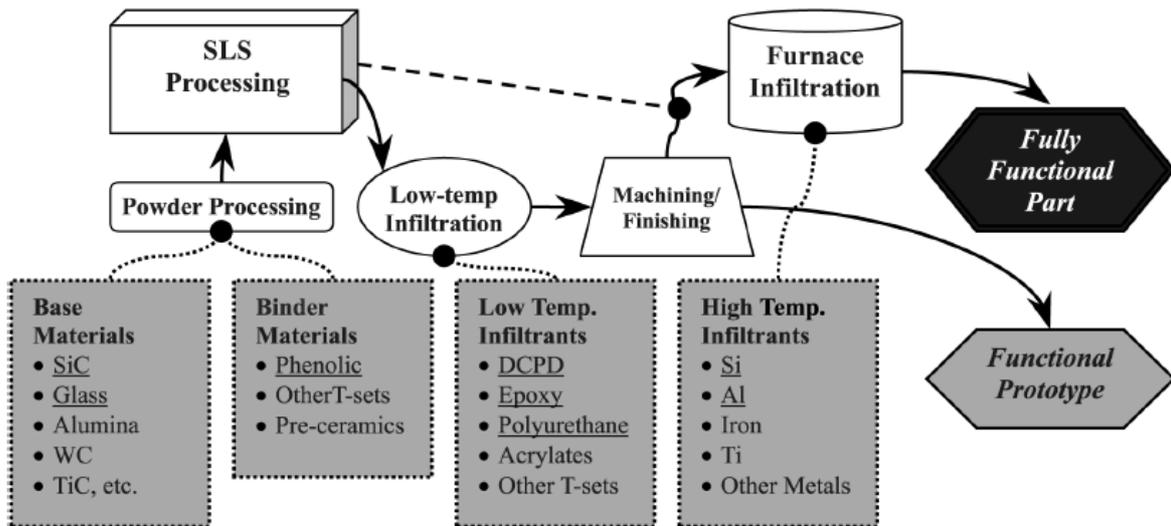


Abbildung 21: Schema für den Herstellungsprozess von MMKs und PMKs mit SLM [10]

Üblicherweise wird die Polymermatrix nach der Strukturierung im SLM-Prozess entfernt und ein dichtes SiC-Bauteil über Siliziuminfiltration hergestellt [10][42][43][44]. Abbildung 22 zeigt einen PMK Demonstrator, der über die Siliziuminfiltration verdichtet wurde.

Da die Infiltrationsmenge bei komplexen Bauteilen in Abhängigkeit zur vorliegenden Wandstärke variieren kann, ist eine Infiltration ohne Siliziumrückständen an der Bauteiloberfläche nur schwer zu verhindern [10].

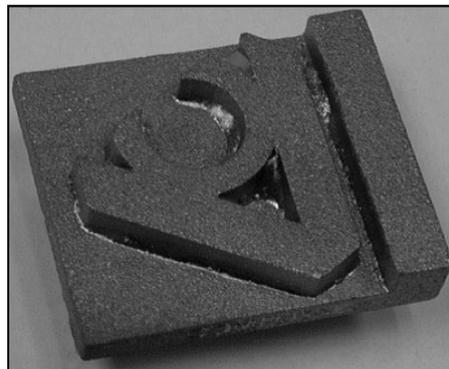


Abbildung 22: Demonstrator (SiSiC) mit Si-Überinfiltration, hergestellt mit SLM [10]

Um diesem Nachteil zu entgehen kann auch direkt ein Pulvermischung, bestehend aus Silizium und Siliziumcarbid, verwendet werden um ein dichtes SiSiC Bauteil herzustellen [45][46]. Ein Demonstrator ist in Abbildung 23 dargestellt.

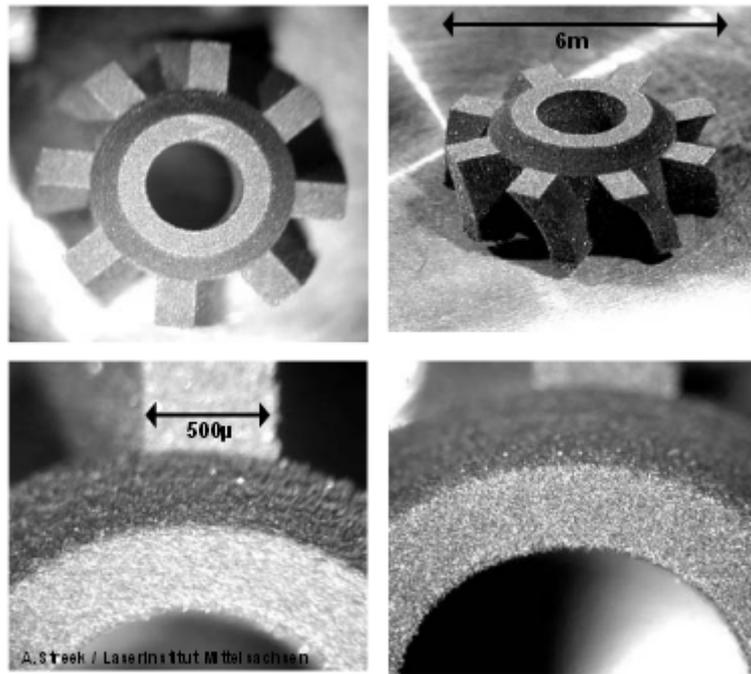


Abbildung 23: Turbine (SiSiC), hergestellt mit SLM [45]

Durch die Zugabe von freiem Kohlenstoff in Form von Graphitpulver kann die Einsatztemperatur des Bauteils durch die Bildung von Sekundär-SiC über die Schmelztemperatur von Silizium ($> 1400\text{ °C}$) gesteigert werden.

2.4.2.2 3D-Printing & Ink-Jet Printing von SiC

Dichte SiSiC Komposite können auch mit weiteren generativen Fertigungsverfahren hergestellt werden, dem 3D- und Ink-Jet-Printing [47][48]. Nach der Strukturierung korrelieren die Prozessschritte mit dem SLM Prozess hinsichtlich der Siliziuminfiltration (siehe Abbildung 24). [47] verwendete SiC-Pulver (SiC F500B, H.C.Starck) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $17\text{ }\mu\text{m}$ in Kombination mit einem Zellulose/Maisstärke Pulver (ZP 14, 3D Systems) als Feedstock für den ZPrinter 310. [48] beschäftigten sich mit der Ink-Jet Printing Anwendung und entwickelten eine versprühbare Suspension gefüllt mit reinem SiC Pulver (Superior Graphite Co.) für einen konventionellen IBM 3852-2 Druckkopf.

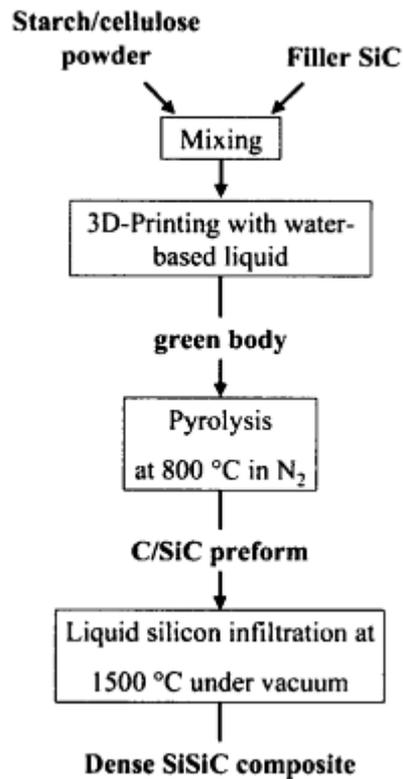


Abbildung 24: Schema der generativen Herstellung von SiSiC Kompositen mit 3D-Printing [47]

2.4.3 Patente in Bezug auf den 3D-Druck von SiC

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Patentrecherche mit folgenden Stichworten durchgeführt:

- Siliziumcarbid
- Selektives Laserschmelzen (Selective Laser Melting/Sintering)
- 3D Printing
- Ink-Jet Printing
- Stereolithographie
- Fused Deposition Modeling

Die meisten Patente in dieser Hinsicht beschäftigen sich mit konventionellen Herstellungsmethoden von SiC Bauteilen [49], wie bspw. Diamant/Siliziumcarbid/Silizium Komposite für subtraktive Fertigungsverfahren [50], oder neuen Synthetisierungsverfahren [36]. Offenporige Keramikschaume stehen ebenfalls im Zentrum des Interesses [51], wiederum bedingt durch die guten Hochtemperatureigenschaften des Siliziumcarbids für Filteranwendungen. Die Wände des Schaums bestehen aus SiC-Körnern, die ein Aluminiumsilikat gebunden sind.

Aber es gibt auch Patente im Bereich der generativen Methoden, hier speziell beim selektiven Laserschmelzen [52][53]. [54] z.B. hat verschiedene Binderformulierungen für SiC Komposite patentiert. Ein interessantes Patent ist die Verwendung von Folien, bestehend aus bspw. SiC

oder Titanlegierungen, für den SLM Prozess [55]. Auf einer metallischen Bauplattform werden zyklisch 20 µm bis 200 µm dicke Folien aufgebracht und über eine Laserquelle miteinander verbunden, so sind die unterschiedlichsten Materialkombinationen ohne dem Problem der Kontaminierung möglich. Ein anderes Patent kombiniert den Stereolithographie-Prozess mit dem Werkstoff SiC [56]. Dabei wird das generative Fertigungsverfahren jedoch nur für die Herstellung von komplexen Formen verwendet und ein thermisch härtender SiC-Schlicker eingefüllt und abgeformt.

2.5 Verwendete Methoden und Anlagen

Für die Durchführung der Untersuchungen in dieser Arbeit wurden verschiedene Apparate verwendet, deren Funktion man in die drei Bereiche Probenherstellung, thermische Prozessierung und Materialcharakterisierung unterteilen kann.

2.5.1 Probenherstellung

2.5.1.1 Electro Optical Systems EOSINT M280

Bei der EOSINT M280 handelt es sich um die aktuellste Version (2011) der M-Reihe von Electro Optical Systems GmbH. Die Bezeichnung M bedeutet, dass ausschließlich Metallpulver als Ausgangsmaterial für die generative Herstellung von Funktionsbauteilen benutzt wird. Die Anlage arbeitet nach dem Prinzip des selektiven Laserschmelzens (siehe Abschnitt 2.3.3.3) und ist mit einem Yb-Faserlaser ($P = 200 \text{ W}$, $\lambda = 1080 \text{ nm}$) ausgestattet. Über einen Galvanoscanner der Fa. Scanlab wird der Laser mit einer maximalen Geschwindigkeit von 7000 mm/s über das Pulverbett bewegt und erreicht dabei eine Auflösung in der XY-Ebene von 80 µm.

2.5.1.2 Blueprinter Typ I

Der Blueprinter Typ I ist eine Eigenentwicklung der Technischen Universität Wien und wurde im Rahmen eines Industrieprojekts von Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Johannes Patzer entwickelt und gebaut. Im Unterschied zur klassischen Stereolithographie verwendet dieses Gerät eine auf der Technologie des Digital Light Processing (DLP) basierenden Projektionseinheit anstelle eines Lasers für die Strukturierung. Der Vorteil liegt in der hohen Auflösung von 40 µm in der XY-Ebene und der Projektion der gesamten Schichtinformation in nur einem Schritt. Die Anlage ist für die Verarbeitung von hochviskosen (bis zu 20 Pa.s) Schlickern ausgelegt und arbeitet üblicherweise mit Schichtdicken von 25 - 50 µm. Die Schichtinformation für über eine dynamische Maskenprojektion mit einer Wellenlänge von 455 nm von unten durch eine transparente Wanne auf die Bauplattform projiziert.

Eine Bodenrakel (flexibler Stahldraht) sorgt für eine kontinuierliche Durchmischung des mit Pulver gefüllten Harzes. Der Keramikschlicker wird nach seiner Homogenisierung in die dafür

vorgesehene Silikonwanne gefüllt und diese im Bauraum über eine Halterung fixiert. Die Position der Wanne wird durch die Bildschnittweite der Optik (207 mm) des DLP-Projektors bestimmt, der Fokus der projizierten Schichtinformation liegt exakt am Wannenboden. Nur so kann eine XY-Auflösung von 40 µm gewährleistet werden. Die Bauplattform, eine Glasplatte, wurde vor Prozessbeginn mit einem ungefüllten, photosensitiven Harz (EnvisionTEC R11), zum Zweck der besseren Haftvermittlung, benetzt. Den Abschluss der Prozessvorbereitung bildet die Eingabe der Parameter (z.B. Lichtintensität, Belichtungsdauer, Kippgeschwindigkeit, usw.). Die Rückwärtsbelichtung (siehe Abschnitt 2.3.3.2) wurde über einen Taster manuell bei den ersten 3 Schichten aktiviert, dies gewährleistet die Haftung der Probekörper an der Bauplattform. Die radikalische Polymerisation erfolgt in diesem Zusammenhang lichtinitiiert.

2.5.2 Thermische Prozessierung

2.5.2.1 Nabertherm HTC 08/16

Der als Sinterofen genutzte HTC 08/16 der Fa. Nabertherm ist ein als Tischmodell ausgeführter Hochtemperaturofen, ausgekleidet mit feuerfesten Platten und erhitzt über SiC-Heizelemente. Es können im P320 Controller bis zu 9 Temperaturprofile gespeichert werden und die maximale Einsatztemperatur des Ofens liegt bei 1600°C. Aufgrund der fehlenden Umluftfunktion muss aber mit Temperaturschwankungen im Ofenraum von bis zu 20°C gerechnet werden.

2.5.3 Materialcharakterisierung

2.5.3.1 Partikelgrößenmessgerät Horiba LA-950

Das Partikelmessgerät LA-950 der Fa. Horiba verwendet das Prinzip der Laserdiffraktometrie (siehe Abschnitt 3.1) und hat einen Messbereich von 3 nm bis 3 mm. Als Dispersionsmedium für die zu messende Pulverprobe wird üblicherweise destilliertes Wasser (Brechungsindex 1.33) verwendet.

2.5.3.2 TA-Instruments TMA 2940

Die TMA 2940 der Fa. TA-Instruments ist ein Gerät für thermomechanische Analysen von Festkörpern. Die temperaturabhängige Dimensionsänderung der Proben kann über einen Bereich von -150 - 1000°C in O₂- oder Inertgasatmosphäre gemessen werden. Als Probengeometrie wird ein Zylinder mit den maximalen Abmessungen 10 x 15 mm (D x H) verwendet.

2.5.3.3 Perkin-Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR

Mit dem Prinzip der diffusen Reflexion in einer Ulbrichtkugel kann mit dem Lambda 950 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer der Reflexionsgrad eines Mediums bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmt werden. Der Durchmesser der Ulbrichtkugel bestimmt dabei den messbaren Wellenlängenbereich. In dieser Arbeit wurde ein Durchmesser von 60 mm verwendet, dies ermöglicht einen Bereich von 200 - 2500 nm.

	
<p>Perkin-Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR</p>	<p>Electro Optical Systems GmbH EOSINT M280</p>
	
<p>DLP-basierte Stereolithographieanlage Blueprinter Typ I (TU Wien)</p>	<p>Horiba LA-950 Partikelmessgerät</p>
	
<p>Nabertherm HTC 08/16 Sinterofen</p>	<p>TA-Instruments TMA 2940</p>

Abbildung 25: Apparate zur Probenherstellung, thermischen Prozessierung und Charakterisierung

3 Selektives Laserschmelzen von keramischen Werkstoffen

Grundsätzlich sind viele schmelzbare Materialien für das selektive Laserschmelzen geeignet. Die erreichbare Temperatur im Laserfokuspunkt ist dabei einer der limitierenden Faktoren, übliche Schmelzpunkte von bereits kommerziell eingesetzten Werkstoffen reichen bis 1600 - 1700°C (EOS Ti6V4). Kunststoffe und die meisten Metalle liegen hinsichtlich ihrer Liquidustemperatur darunter und finden somit breite Anwendung im selektiven Laserschmelzen. In Abbildung 26 sind zwei Demonstratoren dargestellt, auf der linken Seite ein Objekt aus Polyamid 12 (EOSINT P) und auf der rechten Seite aus Ti6V4 (EOSINT M).



Abbildung 26: Demonstrationsobjekte, hergestellt mit Anlagen der Fa. Electro Optical Systems GmbH [18]

Neben dem Schmelzpunkt sind Eigenschaften wie bspw. Thermoschockbeständigkeit und Zähigkeit für die Verwendung in lasergestützten Fertigungsverfahren vorteilhaft. Die Rissneigung ist bei Temperaturunterschieden sowie bei erstarrungsbedingten Zugspannungen geringer als dies bei keramischen Werkstoffen der Fall ist. Keramische Werkstoffe werden vorwiegend bei Hochtemperaturanwendungen eingesetzt, sowie überall dort wo elektrisch isolierende und/oder chemisch beständige Werkstoffe benötigt werden. In der Medizintechnik, einem weiteren Anwendungsfeld von technischer Keramik, müssen Implantate individuell angepasst werden, es handelt sich also um Einzelstücke. Dies macht die generative Fertigung für diese Branchen interessant. Neben lithographischen Methoden wird auch im Bereich des selektiven Laserschmelzens daran gearbeitet, keramische Werkstoffe mit hoher Dichte und guter Oberfläche verarbeiten zu können. Aktuelle Entwicklungen sind in Abbildung 27 dargestellt, sie zeigen sehr deutlich wo die Herausforderungen liegen. Im rechten Bild sieht man eine Düse, strukturiert mit einem CO₂-Laser, und einer relativen Dichte von 56 %. Das Bauteil ist also sehr porös und weist eine schlechte Oberflächenqualität auf, dies ist begründet durch mehrere Faktoren.

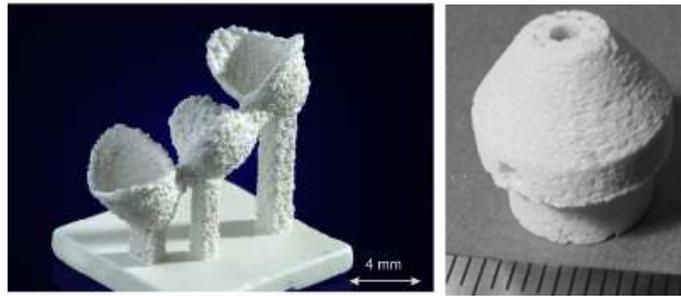


Abbildung 27: Keramische Demonstratoren, hergestellt mit dem SLM-Prozess [3][57]

In erster Linie liegt es an der Diskrepanz die dem Funktionsprinzip des Verfahrens zu Grunde liegt. Das erforderliche Fließverhalten für die Schichtgenerierung steht im Widerspruch mit der Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln (Sinterkontakte) und die Schüttdichte des Pulverbetts. Es werden also vorwiegend sphärische Pulver mit einem d_{50} von 20 - 30 μm und geringem Feinanteil ($d < 10 \mu\text{m}$) eingesetzt um eine prozessichere Schichtgenerierung zu gewährleisten.

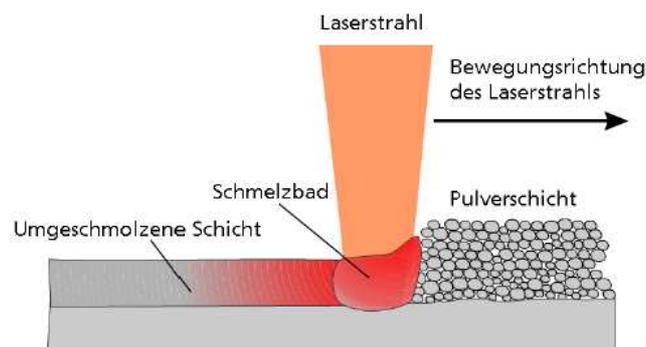


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Strukturierung im selektiven Laserschmelzprozess [57]

Bedingt durch diese Partikelgrößenverteilung und dem Fehlen einer nachträglichen Verdichtung des Pulverbetts ist die Schüttdichte gering, übliche Werte liegen zwischen 40 - 70 % [22] der theor. Dichte. Aus diesen Gründen resultieren hochporöse Bauteile (rel. Dichte 56 % [3]) wie sie im rechten Bild der Abbildung 27 dargestellt sind. Neben der Porosität ist die Rissneigung bedingt durch Zugspannungen, die während der Erstarrung der Schmelze auftreten, häufig zu beobachten. Zusätzlich sorgen Temperaturgradienten in der Bauteiloberfläche für Eigenspannungen im Gefüge, die auch zur Bildung von Rissen führen können. Diese Gradienten entstehen verfahrensbedingt durch die lokale Erwärmung der Pulverschicht durch den Laserstrahl (siehe Abbildung 28). [57] hat diese Rissproblematik erkannt und verwendete eine zusätzliche Laserquelle in einer eigens entwickelten SLM-Anlage. Neben einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1060 \text{ nm}$) für die Strukturierung kam ein CO_2 -Laser zum Einsatz. Letzterer wurde über eine spezielle Optik bis zu einem Durchmesser von 20 mm aufgeweitet und als Pulverbettvorheizung

verwendet. Die Oxidkeramikpartikel wurden bis auf 1700°C vorgeheizt und danach mit dem Nd:YAG-Laser entsprechend der Schichtinformation strukturiert (siehe Abschnitt 3.1).

So war es möglich, oxidkeramische Bauteile mit einer relativen Dichte von über 99 % herzustellen und die Anzahl und Größe der Risse deutlich zu senken. In Abbildung 27 ist aber ersichtlich, dass sich ein weiteres Problem in der Verarbeitung auftut: die Kontrollierbarkeit der Schmelze und die damit verbundene schlechte Oberflächenqualität [2].

3.1 Charakterisierung

3.1.1 Energieeinbringung

Bei der Laserbearbeitung wird über die spezifische Energiedichte E_s definiert, wieviel Energie bezogen auf die Fläche in ein System, im konkreten Fall in das Pulverbett, eingebracht wird. Diese kann mit Gleichung 3.1 berechnet werden [22]:

$$E_s = \frac{P}{V \cdot H}$$

Gleichung 3.1

E_s ... Spezifische Energiedichte [J/mm²]

P ... Laserleistung [W]

V ... Scangeschwindigkeit [mm/s]

H ... Schraffurabstand [mm]

3.1.2 Photometrie

Gleichung 3.1 berücksichtigt die Situation im Pulverbett nicht, unter anderem kann durch Mehrfachreflexionen zwischen den Partikeln, deren Farbe und der vorliegenden Schüttdichte die Energieeinbringung beeinflusst werden. Über das Prinzip der diffusen Reflexion kann unter Verwendung einer Ulbrichtkugel der Reflexionsgrad R bestimmt werden. Dieser gibt Auskunft über den Prozentsatz der Laserstrahlung, der bei der jeweiligen Wellenlänge vom Material reflektiert wird. Es gilt Gleichung 3.2 [2]:

$$A + R + T = 100 \%$$

Gleichung 3.2

A ... Absorptionsgrad [%]

R ... Reflexionsgrad [%]

T ... Transmissionsgrad [%]

Für die Bestimmung des Absorptionsgrad A ist also neben dem Reflexionsgrad R auch der Transmissionsanteil T zu ermitteln. Hierzu wird, im Fall von Pulvern, dieses in eine Apparatur, bestehend aus zwei parallelen, entspiegelten Glasscheiben, gefüllt. Eine der beiden Seiten wird mit Licht in unterschiedlichen Wellenlängen beaufschlagt und der transmittierte Anteil auf der anderen Seite über Sensorik ausgewertet. Auf den Absorptionsgrad A kann man dann über eine entsprechende Umformung von Gleichung 3.2 schließen. Es gilt:

$$A = 100 \% - (R + T)$$

Gleichung 3.3

[58] hat sich mit der Absorption von Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge beschäftigt. Es wurden neben metallischen auch keramische Werkstoffe mit einem Nd:YAG- und einem CO₂-Laser beaufschlagt und der Absorptionswert bestimmt. Die Ergebnisse in Abbildung 29 belegen für oxidkeramische Werkstoffe (z.B. Al₂O₃) den wellenlängenabhängigen Unterschied beider Laserquellen. Beim CO₂-Laser werden Absorptionswerte > 90 % (Al₂O₃) [58] erreicht und auch bei der Nichtoxidkeramik SiC wurde mit 66 % ein hoher Wert gemessen.

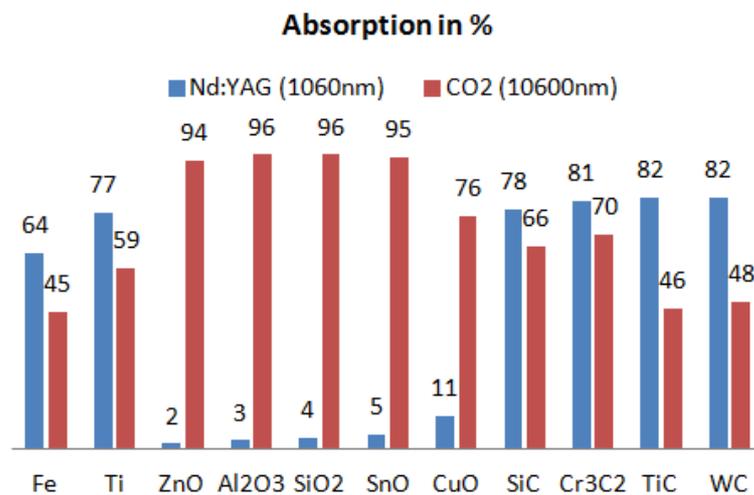


Abbildung 29: Absorptionsgrad in Bezug auf die verwendete Laserquelle [58]

Aus diesem Grund müssen Alternativen für die Erhöhung der Laserabsorption gefunden werden. [2] konnte einen Zusammenhang zwischen Pulvertemperatur und Absorptionsgrad nachweisen. Wie in Abbildung 30 dargestellt, erhöht sich die Absorption direkt proportional mit der Temperatur.

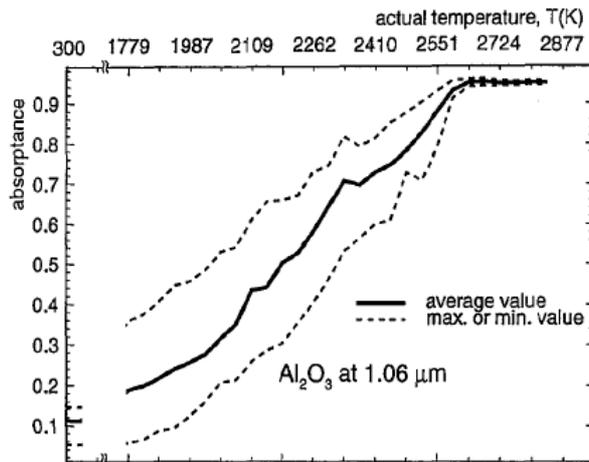


Abbildung 30: Temperatur/Absorptionsgrad Beziehung am Beispiel von Al_2O_3 [2]

Eine Hochtemperaturvorheizung hat zusätzlich den Vorteil einer Minimierung der induzierten Zugspannungen im Bauteil und eine damit verbundene reduzierte Rissneigung. Die hohen Vorheiztemperaturen von über 1700°C [2] wurden über eine zweite Laserquelle (CO_2 -Laser) realisiert (siehe Abbildung 31).

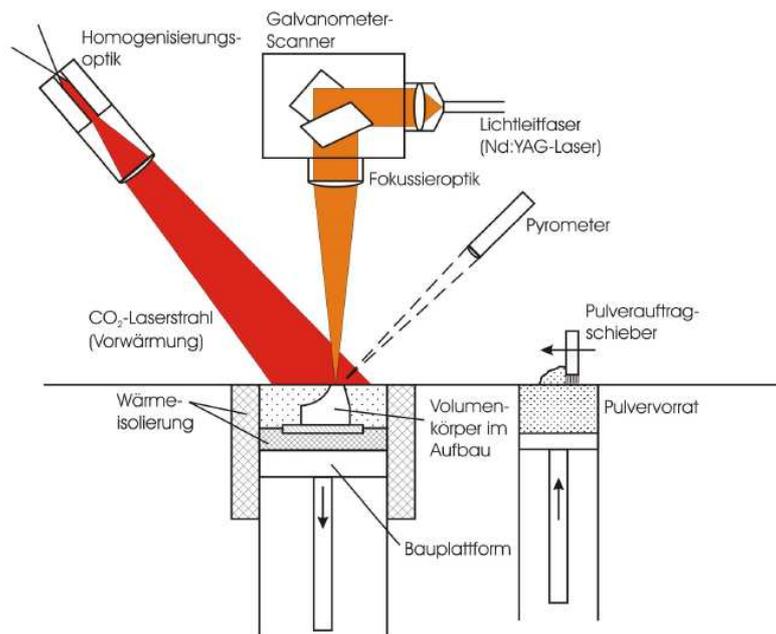


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für SLM mit Pulverbettvorwärmung [2]

In der EOSINT M280 sind Modifikationen dieser Art nicht möglich. Eine Methode, die angedacht, in dieser Arbeit jedoch nicht umgesetzt wurde, wäre die Zugabe von Farbpigmenten. Die Farbe des Pulvers hat, wie in Abbildung 49 nachgewiesen, erheblichen Einfluss auf den Absorptionsgrad.

3.1.3 Fließverhalten von Pulvern

3.1.3.1 Vorversuch: Schichtgenerierung

Zum besseren Verständnis wurden unterschiedliche keramische Pulvertypen in der EOSINT M280 unter Verwendung einer Stahlbauplattform, 50 mm/s Beschichtergeschwindigkeit und einer Schichthöhe von 40 µm getestet. Als Referenz wurde das EOS Standardmaterial MS1 unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. Dieser Vorversuch zeigt sehr deutlich wo, unabhängig von der Belichtungsstrategie die Herausforderungen bei der Implementierung neuer Materialien liegen (siehe Abbildung 32). Während sich beim EOS-MS1 eine homogene Schicht abzeichnet, wird der Einfluss des Fließverhaltens für den Prozess bei den keramischen Pulvern veranschaulicht. Die Partikelgrößen von Pulver (a) bis (c) liegen bei $< 5 \mu\text{m}$ (d_{50}) und kantiger Partikelform. Es findet praktisch keine Schichtgenerierung statt. Das beste Ergebnis liefert das 2-Komponenten Pulver TZ-3Y20A (80 % ZrO_2 , 20 % Al_2O_3), bedingt durch sphärische Pulveragglomerate, aber auch hier ist Inhomogenität zu beobachten.



Abbildung 32: Vorversuch (Fließverhalten) mit verschiedenen keramischen Werkstoffen im Vergleich mit dem Standardmaterial EOS MS1

Ein für dentale Anwendungen wichtiger glaskeramischer Werkstoff ist Lithiumdisilikat (LiSi_2), hergestellt von der Fa. Ivoclar Vivadent AG. Die gelieferte Pulverqualität aus dem Vorversuch wurde in einem Versuchsaufbau (siehe Abbildung 33) mit einem anderen Referenzpulver (Cerablast FG-72, optimiertes Fließverhalten) verglichen.

Auch dieses Ergebnis bestätigt die starke Agglomeratsneigung von Pulvern mit hohem Feinanteil ($< 10 \mu\text{m}$) und die damit inhomogene Schichtgenerierung.

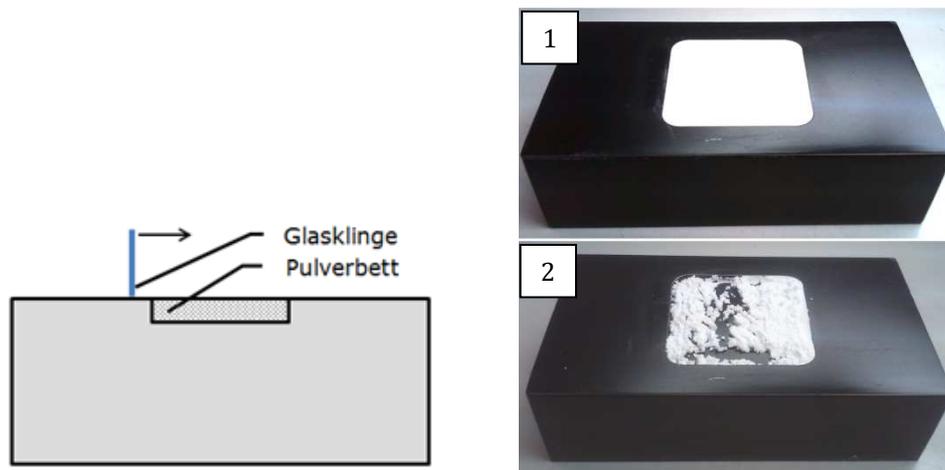


Abbildung 33: Fließverhalten (Vorversuch) von Lithiumdisilikat (2, $d_{50} = 5 \mu\text{m}$) in Vergleich zu MAS-System FG-72 (1)

3.1.3.2 Sphärizität

Die Sphärizität eines Pulverpartikels ist eine geometrische Kenngröße und stellt die spezifische Oberfläche [cm^2/cm^3] von sphärischen Referenzpartikeln mit jener der zu messenden Partikel ins Verhältnis. Daraus ergibt sich ein Wert ≥ 1 , d.h. je mehr die Sphärizität gegen 1 strebt, desto mehr gleicht die Partikelform einer Kugel [59].

3.1.3.3 Rieselfähigkeit

Ein weiterer Parameter ist die Rieselfähigkeit, definiert in EN ISO 6186, oder auch Ausflusszeit bezogen auf eine definierte Trichtergeometrie und Pulvermenge. Für Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein normgerechter Hall-Trichter mit einer $\varnothing 10 \text{ mm}$ Austrittsöffnung und 40° Neigungswinkel aus poliertem Edelstahl verwendet (siehe Abbildung 34). Die Ausflusszeit wurde auf eine Pulvermenge von 50 g bezogen. Die Beurteilung eines Schüttgutes hinsichtlich ihrer Rieselfähigkeit gibt Aufschluss über die Gleiteigenschaften zwischen den Partikeln, die Neigung zu Brücken- und/oder Agglomeratsbildung und den Einfluss von interpartikulären Kräften, die bspw. durch statische Aufladung begründet sind. Die Ausflusszeit soll also bei konstanter Pulvermenge vergleichsweise gering sein.

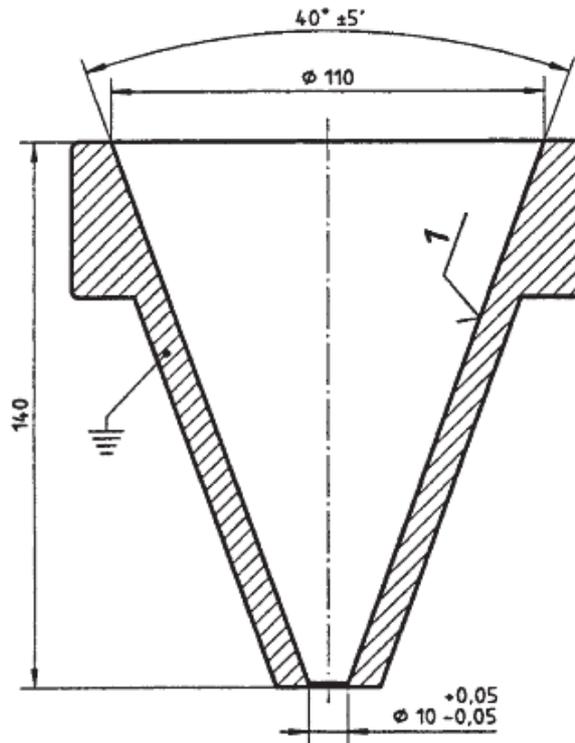


Abbildung 34: Einfacher Prüftrichter zur Bestimmung der Rieselfähigkeit (EN ISO 6186)

3.1.3.4 Schüttdichte

Die Messung der Rieselfähigkeit wird meist mit der Bestimmung der Schüttdichte (DIN EN 725-2) kombiniert. Hierzu ergänzt man den Messaufbau durch einen Zylinder mit polierter Innenfläche und exakt definierten Volumen. Das Pulver verlässt den Hall-Trichter und fließt in den darunter liegenden Messzylinder, überschüssiges Pulver wird danach abgezogen ohne die Schüttung nachträglich zu verdichten. Die Gewichts Differenz aus leerem und gefülltem Messzylinder in Kombination mit dem bekannten Volumen ermöglicht die Bestimmung der Schüttdichte, die üblicherweise in Gramm pro Milliliter (g/ml) angegeben wird. Daraus lässt sich die Porosität der Schüttung ableiten, die wiederum Einfluss auf die Wärmeleitung und den verfahrensbedingten Schrumpfung hat. Eine prozentuale Angabe des Verhältnisses zwischen Schüttdichte und theoretischer Dichte ist üblich und wurde in dieser Arbeit angewendet.

3.1.4 Wärmeübertragung

Die Größe und die Form des Schmelzbades im Laserfokuspunkt werden neben der Schüttdichte maßgeblich durch die Wärmeleitfähigkeit und die Schmelztemperatur beeinflusst. Für die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit von Pulvern [60] wird ein Messaufbau bestehend aus einem metallischen Zylinder, einer Heizplatte und einem Temperaturfühler verwendet (siehe Abbildung 35).

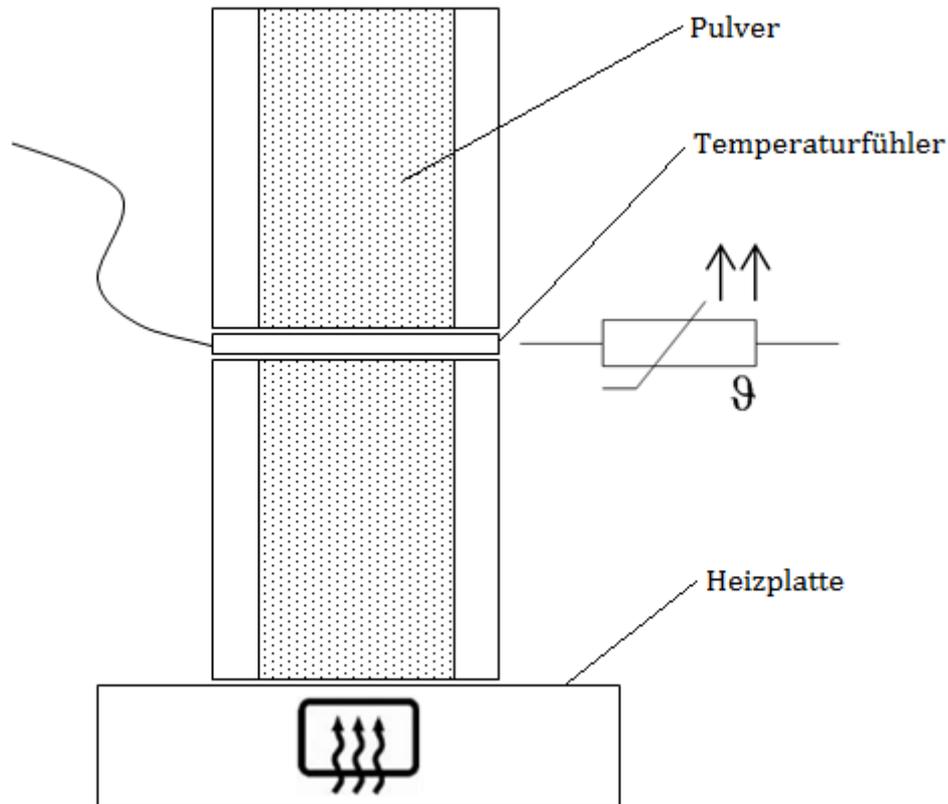


Abbildung 35: Messaufbau zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit [60]

Der Messzylinder wird zuerst nur bis zur halben Höhe mit Pulver befüllt um den Temperaturfühler mittig positionieren zu können, danach folgt die vollständige Füllung des Zylinders. Ohne nachträgliche Verdichtung des Pulvers wird der gesamte Messaufbau über einen Zeitraum von 24 h bei 20°C konditioniert und erst danach eine Messung durchgeführt. Die Heizplatte wird hierzu auf 100°C eingestellt und die Temperatur am Temperaturfühler bestimmt, daraus lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Pulvers ableiten. Die Schmelztemperatur der verwendeten Pulver wurde aus den entsprechenden Datenblättern entnommen.

3.1.5 Partikelgrößenverteilung

Die Größenverteilung der Pulverpartikel folgt in der Regel einer Gauß'schen Glockenkurve und wird in dieser Arbeit über das Prinzip der Laserdiffraktometrie bestimmt. Diese wird auch als Lichtbeugungsanalyse bezeichnet und verwendet üblicherweise einen Helium-Neon Laser mit einer Wellenlänge von 632,80 nm. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt dabei über die Beurteilung der Beugungsmuster, die ein Partikel durch die Laserbestrahlung verursacht. Unter Beugungsmuster versteht man das Zusammenspiel aus der Größe der Wellenberge und deren Abstand (Beugungswinkel) zueinander.

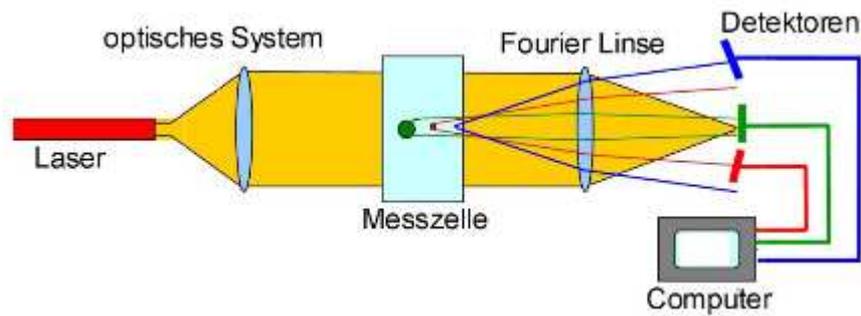


Abbildung 36: Schematischer Aufbau eines Laserdiffraktometers [61]

Die Laserdiffraktometrie nutzt demnach den Umstand, dass die Größe des Beugungswinkels umgekehrt proportional zur Partikelgröße ist. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist der große Messbereich, beim Gerätetyp LA-950 der Fa. Horiba, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde, liegt der Bereich bei 3 nm bis 3 mm [61].

Die resultierende Glockenkurve der Partikelgrößenmessung wird üblicherweise in drei Abschnitte unterteilt (d_{10} , d_{50} und d_{90}), d.h. entweder 10 %, 50 % oder 90 % der gemessenen Partikel besitzen einen kleineren Durchmesser als der jeweils Angegebene. Daraus kann auch abgeleitet werden wie schmal bzw. breit die Partikelgrößen im Pulver verteilt sind (Gauß'sche Glockenkurve), ein Umstand der Einfluss auf die Schüttdichte und die Rieselfähigkeit hat. Dies wird in Abschnitt 3.1.3 näher betrachtet.

3.2 Probenherstellung

Nachdem nun die Methoden zur Charakterisierung des selektiven Laserschmelzprozesses definiert sind, wird als nächstes der prinzipielle Ablauf der Probenherstellung beschrieben. Dieser wurde in sechs Abschnitte gegliedert (siehe Abbildung 37) und hat in dieser Arbeit auch für die in Abschnitt 4 behandelte lithographische Methode seine Gültigkeit.

3.2.1 Vorgehensweise

Das Ausgangsmaterial, ein keramisches Pulver, wurde sowohl zu rein keramischen als auch binderbasierten Pulversystemen vermengt und in Abhängigkeit vom gewählten Fertigungsverfahren entweder direkt oder in Form eines Schlickers (flüssiges Polymer Netzwerk mit Füllstoff) verwendet. Bei direktem Einsatz wurde das Pulver, nach der Homogenisierung in einer Kugelmühle, zusätzlich getrocknet um eine optimale Rieselfähigkeit zu erreichen. Bei der lithographischen Methode erfolgte die Homogenisierung hingegen in einem Rotationsmischer. Dieser hat die Funktion das Ausgangsmaterial möglichst homogen im flüssigen Polymer Netzwerk zu dispergieren. Danach wurden in den Geräten zur Probenherstellung die Schichtinformationen aus dem CAD-Modell, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, in physikalische

Schichten überführt und durch eine schrittweise Aneinanderreihung dieser Schichten ein Volumenkörper erzeugt.

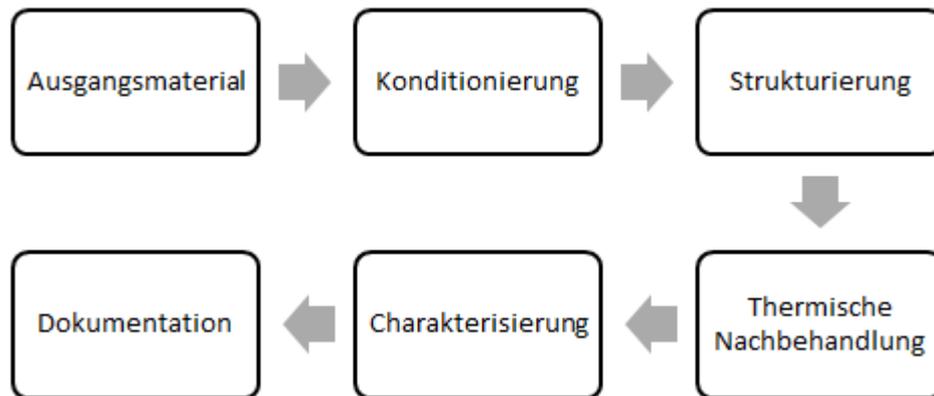


Abbildung 37: Ablauf der Probenherstellung

Das fertige Bauteil wurde von der Bauplattform getrennt und einer, auf thermischen Analysen basierenden, Wärmebehandlung zugeführt (Thermische Nachbehandlung). In diesem Schritt wird die Binderphase thermisch zersetzt und der entbinderte Bauteil anschließend in einem Sinterprozess verdichtet. Die Proben wurden zuerst visuell auf Risse untersucht, die Oberflächenqualität beurteilt und danach einer materialwissenschaftlichen Charakterisierung (Dichte, Porosität, Maßhaltigkeit, usw.) unterzogen. Die Dokumentation setzte sich aus den Ergebnissen der Charakterisierung und Aufnahmen, die mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie gemacht wurden, zusammen. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Durchführung von Materialscreenings für beide generativen Fertigungsmethoden, während bei der lithographischen Methode ausschließlich Siliziumcarbidpulvertypen getestet wurden (siehe Abschnitt 4.3), kamen beim selektiven Laserschmelzprozess auch Glas- und Oxidkeramiken zum Einsatz. Diese werden nun vorgestellt.

3.2.2 Verwendete Materialien

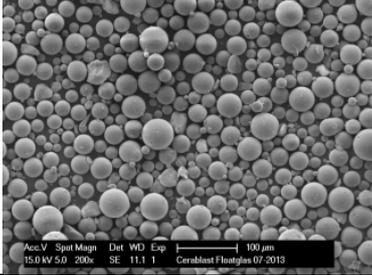
Für die Untersuchungen wurden die verwendeten Materialien hinsichtlich ihrer Funktion im Prozess bzw. deren Werkstoffgruppenzugehörigkeit unterschieden. In den folgenden Unterkapiteln werden die Materialeigenschaften tabellarisch dargestellt.

3.2.2.1 Keramische Basispulver

3.2.2.1.1 Glaskeramik

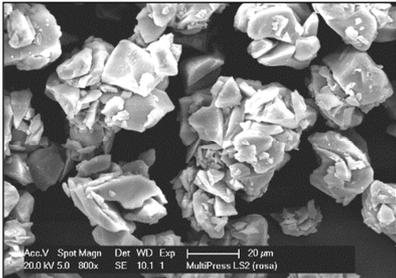
MAS-System (72 Ma.-% SiO₂)

Tabelle 1: Eigenschaften vom MAS-System (Glaskeramik mit 72 Ma.-% SiO₂) [1]

Werkstoff	MAS-System (MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂)
CAS Nr.	k.A.
Farbe	Farblos bis milchig weiß
Form	
Härte	2600 (HV10)
Dichte	2.49 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	1.05 W/mK
Schmelztemperatur	1410 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

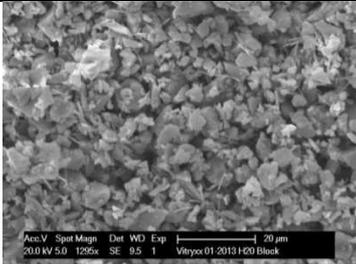
Lithiumdisilikat

Tabelle 2: Eigenschaften von Lithiumdisilikat [62]

Werkstoff	Lithiumdisilikat
CAS Nr.	k.A.
Farbe	Weiß
Form	
Biegefestigkeit	360 MPa
Bruchzähigkeit (KIC)	2,25 MPa/(m) ^{1/2}
Härte	5800 (HV10)
Dichte	2.51 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	k.A.
Schmelztemperatur	1200 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

Bioaktives Glas (Schott Vitryxx)

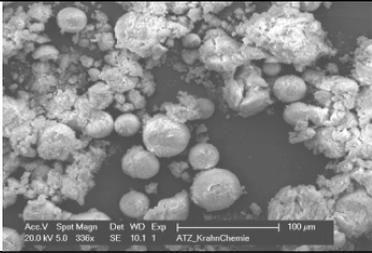
Tabelle 3: Eigenschaften von bioaktivem Glas (Schott Vitryxx) [63]

Werkstoff	Bioaktives Glas (Schott Vitryxx)
CAS Nr.	65997-17-3
Farbe	Weiß
REM Aufnahme	
Molekulargewicht	60.00 g/mol
Dichte	2.10 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	k.A.
Schmelztemperatur	1100 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

3.2.2.1.2 Oxidkeramik

Aluminiumoxid verstärktes Zirkoniumoxid

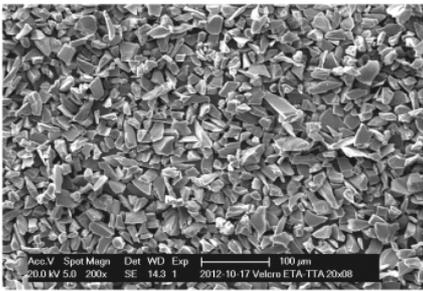
Tabelle 4: Eigenschaften von Aluminiumoxid verstärktes Zirkoniumoxid [1]

Werkstoff	Aluminiumoxid verstärktes Zirkoniumoxid
CAS Nr.	1344-28-1 und 1314-23-4
Farbe	Weiß
Form	
Molekulargewicht	40.10 g/mol
Biegefestigkeit	1200 – 2400 MPa
Bruchzähigkeit (KIC)	8 MPa/(m) ^{1/2}
Härte	15 GPa (HV10)
Dichte	5.50 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	6 W/mK
Schmelztemperatur	2120 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

3.2.2.1.3 Nichtoxidkeramik

Siliziumcarbid

Tabelle 5: Eigenschaften von Siliziumcarbid [1]

Werkstoff	Siliziumcarbid
CAS Nr.	409-21-2
Farbe	Von farblos (hochrein) über glasgrün (rein) bis gräulich schwarz
Form	
Molekulargewicht	40.10 g/mol
Biegefestigkeit	260 – 500 MPa
Härte	23 – 26 GPa (HV10)
Dichte	3.21 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	100-140 W/mK
Schmelztemperatur	Zersetzung > 2300 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

3.2.2.2 Sinteradditive

Mit Hilfe von Sinteradditiven können verschiedene Eigenschaften des Sinterguts gesteuert werden, in erster Linie dienen solche Zusätze der Steigerung der Sinteraktivität und damit in weiterer Folge der Sinterdichtenmaximierung. Dies ist speziell für keramische Werkstoffe relevant, da bereits kleine Fehlstellen im Gefüge negative Auswirkungen auf die mechanische Belastbarkeit haben und zum Versagen des Bauteils führen können. Da sich diese Arbeit auf die Verarbeitung von SiC fokussiert werden im nun folgenden Abschnitt ausschließlich SiC-Sinteradditive behandelt. Ready-To-Press Siliziumcarbidpulver bspw. beinhaltet bereits bis zu 30 % freien Kohlenstoff in Form von Graphitpulver als Sinteradditiv, der Kohlenstoff führt in Kombination mit Silizium zu reaktions-gebundenem SiSiC. Ein anderes SiC-Additiv ist eine Mischung aus Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Yttriumoxid (Y₂O₃) im Verhältnis 3:2, üblicherweise 6 Ma.-% und 4 Ma.-%, die ein niedrigschmelzendes Eutektika bilden und somit zu einer Versinterung führen. Durch die Zugabe dieser Additivmischung wird eine Absenkung der Sintertemperatur auf 1800-2000°C erreicht und für die Bindung des SiC die Bildung einer Yttrium-Aluminium-Granat-Phase genutzt. Diese bildet sich aus der Schmelze und tritt als intergranulare Phase zwischen den SiC Körnern auf. Neben oxidischen haben sich auch nitridische Additive wie AlN in Kombination mit SiC bewährt [64].

Aluminiumoxid

Tabelle 6: Eigenschaften von Aluminiumoxid [1]

Werkstoff	Aluminiumoxid
CAS Nr.	1344-28-1
Farbe	Weiß
Form	Sphärisch agglomeriert
Molekulargewicht	40.10 g/mol
Biegefestigkeit	400 MPa
Bruchzähigkeit (KIC)	3,4 MPa/(m) ^{1/2}
Härte	20 GPa (HV10)
Dichte	3.94 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	28 W/mK
Schmelztemperatur	2040 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

Yttriumoxid

Tabelle 7: Eigenschaften von Yttriumoxid [1]

Werkstoff	Yttriumoxid
CAS Nr.	1314-36-9
Farbe	Weiß
Form	Meist blättrig ausgebildete Kristalltafeln
Molekulargewicht	225.81 g/mol
Biegefestigkeit	k.A.
Bruchzähigkeit (KIC)	k.A.
Härte	k.A.
Dichte	5.01 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	k.A.
Schmelztemperatur	2410 °C
Verdampfungstemperatur	4300 °C

3.2.2.3 Infiltrate

Die Infiltration eines offenporösen Körpers ist ein bewährtes Verfahren zur Eliminierung der Porosität und der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Dabei wird die poröse Struktur als Gerüst bezeichnet, welches mit einer niedrigviskosen Schmelze, meist unter Vakuum, infiltriert wird. Hierzu gibt es Anwendungsbeispiele aus der Dentaltechnik, Al₂O₃/ZrO₂ Keramik wird bei der Fa. Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co.KG nicht vollständig gesintert, sondern bei 20 - 25 % Restporosität mit Glas infiltriert [65]. Für offenporige SiC-Körper kann ebenfalls Glas oder Silizium als Infiltrat verwendet werden. Im Hochtemperaturofen wird der zu infiltrierende Körper zusammen mit dem Infiltrat positioniert und danach auf die Schmelztemperatur des Infiltrats erhitzt. Die Kapillarkräfte sorgen, mit Unterstützung des

Vakuums, für die Eliminierung der Restporosität. In dieser Arbeit wurde Silizium (Si) nicht als Infiltrat verwendet sondern direkt eine Pulvermischung aus SiSiC hergestellt und in der EOSINT M280 getestet.

Silizium

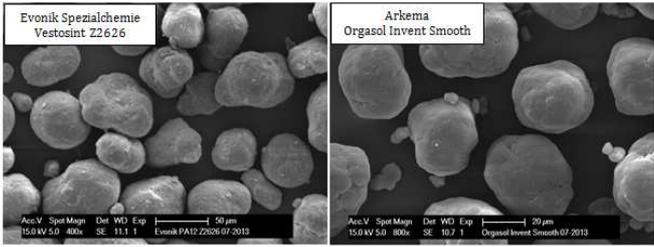
Tabelle 8: Eigenschaften von Silizium [1]

Werkstoff	Silizium
CAS Nr.	7440-21-3
Farbe	Schwarzgrau
Form	Kantig, splittrig
Molekulargewicht	28.09 g/mol
Dichte	2.33 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	150 W/mK (solider Volumenkörper)
Schmelztemperatur	1410 °C
Verdampfungstemperatur	2355 °C

3.2.2.4 Binder

Für die Untersuchungen des binderbasierten SiC-Systems, siehe Abschnitt 3.4.5, wurde Polyamid 12 (PA 12) als Binderphase verwendet. Die Eigenschaften von Polyamid 12 sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Eigenschaften von Polyamid 12 [66]

Werkstoff	Polyamid 12
CAS Nr.	24937-16-4
Farbe	weiß
Form	
Molekulargewicht	700 - 800 g/mol
Härte	Shore D73
Dichte	1.01 g/cm ³
Wärmeleitfähigkeit	0.23 W/mK (solider Volumenkörper)
Schmelztemperatur	180 °C
Verdampfungstemperatur	k.A.

3.3 Materialscreening

In einem ersten Schritt sollten nun keramische Ausgangsmaterialien gefunden werden, die anhand eines eigens entwickelten Anforderungskatalogs für das selektive Laserschmelzverfahren als geeignet eingestuft werden können. Eine Voraussetzung hierzu war die Identifikation der anlagentechnischen und materialspezifischen Rahmenbedingungen.

3.3.1 Anlagentechnische Rahmenbedingungen

Der Bauprozess findet in einer abgeschlossenen Prozesskammer statt, die entweder mit max. 1,30 % O₂ (bei N₂ Atmosphäre) oder mit max. 0,10 % O₂ (bei Ar Atmosphäre) betrieben wird. Es ist also in jedem Fall mit einem um mind. 93,81 % reduzierten Sauerstoffgehalt im Vergleich zur Umgebungsluft zu rechnen. Als Lasertyp wird in der EOSINT M280 ein Ytterbium(Yb)-Faserlaser mit einer Wellenlänge λ von 1080 nm verwendet. Der Absorptionsgrad der Laserenergie durch das Material steht im Zusammenhang mit der Laserwellenlänge und der Pulvertemperatur und muss somit berücksichtigt werden. Die Anlagensteuerung ermöglicht die Auswahl zwischen Schichtdicken von 20 μm (Surface) und 40 μm (Performance) im Automatikbetrieb, dieser Umstand limitiert die maximale Partikelgröße. Im Manuellbetrieb kann die Schichtdicke frei gewählt werden, die einzelnen Prozessschritte müssen in diesem Fall jedoch manuell ausgeführt werden.

Die Erzeugung der Pulverschicht erfolgt in der EOSINT M280 mit einer 2 mm dicken Hartmetallklinge, die auf eine Linearachse montiert ist (Beschichter). Die Beschichtergeschwindigkeit V_B kann bis zum Minimalwert von 50 mm/s reduziert werden (Maximalwert $V_B = 150$ mm/s). Es gibt keine Möglichkeit das Pulverbett nach der Schichtgenerierung zu verdichten, es ist keine Vibrationseinheit (z.B. Ultraschall oder Rüttelplatte) in der Anlage implementiert und der Aufbau des Beschichters ermöglicht auch keine Erhöhung der Schüttdichte. Die Bauplattform, eine auswechselbare 20 mm dicke Metallplatte, wird über eine Heizvorrichtung auf maximal 40 °C erhitzt und es sind Ti6V4, Al und X 3 NiCoMoTi 18-9-5 als Plattformwerkstoff verfügbar. Die Rahmenbedingungen der Strahlaufweitung werden im nächsten Abschnitt im Detail behandelt, um für ein besseres Verständnis für die Mindestgeschwindigkeit des Galvanoscanners ($V_G = 50$ mm/s) zu bekommen.

3.3.1.1 Strahlaufweitung

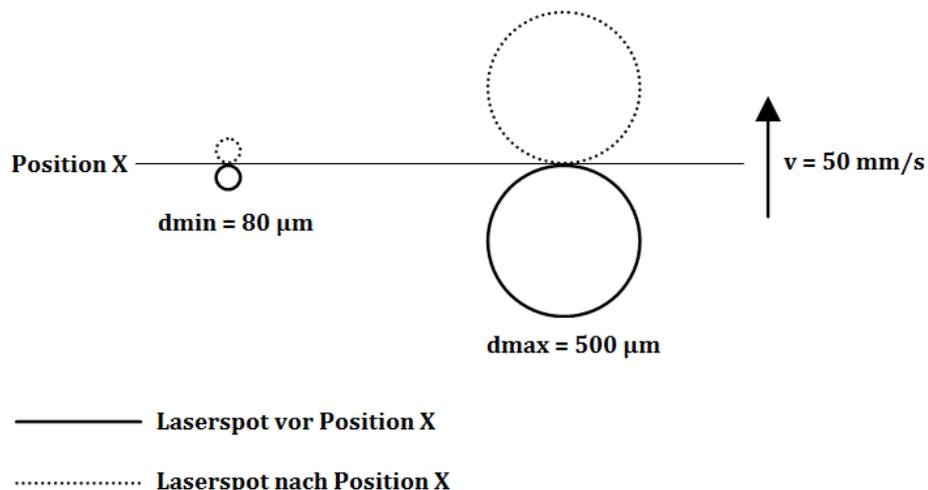
Die Option den Laserstrahldurchmesser durch einen in den Strahlengang integrierten Aufweiter zu variieren dient grundsätzlich dazu, großflächige Bereiche schneller bearbeiten zu können. Hierzu wird vom Steuerungsprogramm parallel zum Strahldurchmesser die Laserleistung erhöht, um die spezifische Energiedichte E_s konstant zu halten. Der Aufweiter kann auch manuell bedient werden, indem man das zuständige pneumatische Schaltrelais deaktiviert. Abbildung 38 zeigt das Ergebnis eines Vorversuchs. Bei einer konstanten Laserleistung von 100 W und einer

Scangeschwindigkeit von 50 mm/s wurde die Aufweiterposition schrittweise erhöht (9 mögliche Stufen). Es hat sich gezeigt, dass die spezifische Energiedichte E_s bereits bei Stufe 3 (218 μm Laserfokussdurchmesser) ein kritisches Niveau unterschreitet und der Scanvektor inhomogen wird. Ab Stufe 4 (264 μm Laserfokussdurchmesser) konnte, bei gegebenen Parametern, kein Scanvektor visuell nachgewiesen werden. Abschließend wurde der Versuch mit den Maximaleinstellungen der EOSINT M280 wiederholt. Bei $E_{s\text{max}}$ (195 W Laserleistung und 50 mm/s Scangeschwindigkeit) zeigten sich keine definierten Scanvektoren, die Gauß'sche Intensitätsverteilung im Laserfokusspunkt erzeugt einen graduellen Verlauf der Vektoren vom Zentrum zu den Randbereichen.



Abbildung 38: Versuchsreihe zur Strahlaufweitung in der EOSINT M280

Die Dauer der Energieeinbringung durch den Laser wird, bezogen auf eine fixe Position, durch den Laserspotdurchmesser und die Scannergeschwindigkeit beeinflusst. Eine theoretische Abschätzung hat, im Fall der verwendeten SLM Anlage (EOSINT M280), ein Intervall von 1,6 bis 10,0 ms ergeben. Der Spotdurchmesser kann von 80 μm (Minimalwert d_{min}) in 18 Stufen auf maximal 500 μm (d_{max}) vergrößert, die Scannergeschwindigkeit ($v_G = 50 \text{ mm/s}$) jedoch nicht weiter reduziert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass eine theoretische Einwirkdauer der Laserenergie von 10,0 ms nicht überschritten werden kann (siehe Abbildung 39).



	Laserspotdurchmesser	Scannergeschwindigkeit	Theo. Einwirkdauer
d_{min}	80 μm	50 mm/s	1,6 ms
d_{max}	500 μm		10,0 ms

Abbildung 39: Theoretische Dauer der Lasereinwirkung

3.3.2 Materialspezifische Rahmenbedingungen

Für die korrekte Funktionsweise der Schichtgenerierung ist der freie Materialfluss unter der Beschichterklinge relevant. Das Pulver formiert sich vor der Klinge zu einer Bugwelle und strömt im Idealfall in einem dreieckigen Geschwindigkeitsprofil, das sich zwischen dem statischen Substrat und der Klinge ausbildet, auf die Rückseite und generiert gemäß den Untersuchungen von [67] eine Pulverschicht. Die Schichthöhe wird dabei mit der Hälfte des Klingenspalts angegeben (siehe Abbildung 40).

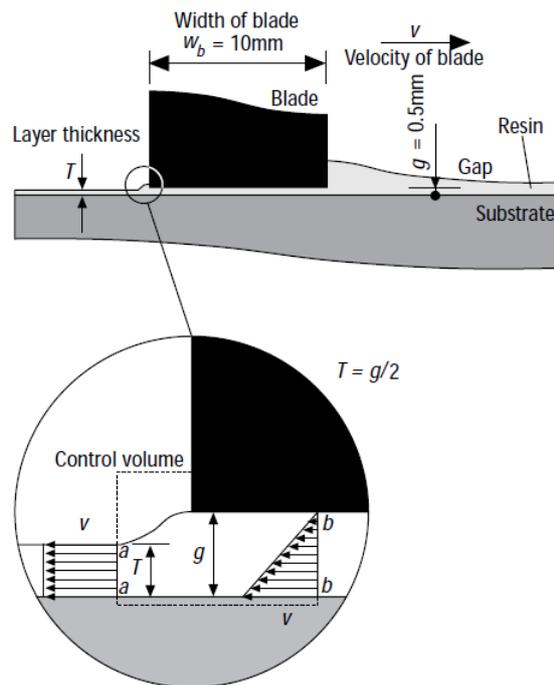


Abbildung 40: Prinzipskizze des Materialflusses unter der Beschichterklinge [67]

Für die Beurteilung des Fließverhaltens wurden drei Parameter identifiziert (Sphärizität, Rieselfähigkeit und Schüttdichte) und in Abschnitt 3.1 definiert. Über die Materialeigenschaften im Bereich der Wärmeübertragung wird die Verteilung der eingebrachten Laserenergie im Pulverbett bestimmt, d.h. wie groß der Wirkungsbereich ist bzw. wie stark die Wärme von einem Partikel auf das Nächste weitergegeben wird. Die Luft in den Hohlräumen des Pulverbetts beeinflusst diesen Wärmeübergang beträchtlich, wodurch der Unterschied im Schmelzverhalten zwischen soliden Festkörpern und einer Pulverschüttung erklärt werden kann. Die auftreffende Laserstrahlung wird vom Pulverbett reflektiert, absorbiert und transmittiert. Für die Verarbeitung im selektiven Laserschmelzprozess ist eine möglichst hohe Absorption von Vorteil, daher sind photometrische Messungen im Zuge des Materialscreening unbedingt notwendig.

3.3.3 Materialauswahl

Nach der Definition der Rahmenbedingungen war der nächste Schritt eine Auswahl an Pulverwerkstoffen zu treffen, die dem Screening unterzogen werden sollten. Es wurde entschieden aus drei keramischen Werkstoffgruppen jeweils einen Vertreter in diese Untersuchung einzubinden. Die Grundlage für die Auswahl waren vorwiegend Angaben aus der Literatur, die genaue Zusammensetzung und die Eigenschaften aller Pulver sind in Abschnitt 3.2.2.1 aufgelistet und die verwendeten Abkürzungen in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Zusammenstellung der verwendeten Pulver für das Materialscreening

Bezeichnung	Hersteller	Abkürzung
Aluminiumoxidverstärktes Zirkoniumoxid	Tosoh Corp.	TZ-3Y20A
Siliziumcarbid	Sigma Aldrich Handels GmbH	SA-SiC
MAS-System (72% SiO ₂)	Cerablast GmbH & Co.KG	FG-72
Gipspulver zp®150	Z Corp.	ZC-G
Werkzeugstahl	Electro Optical Systems GmbH	EOS-MS1

3.3.3.1 Oxidkeramik

Der Schmelzpunkt von reinem Zirkoniumoxid (ZrO₂) liegt bei 2710°C, der von Aluminiumoxid (Al₂O₃) bei 2040°C. Mischt man beide Oxidkeramiken so lässt sich gemäß dem Phasendiagramm in Abbildung 41 der Schmelzpunkt senken. Bei einem eutektischen Verhältnis beider Werkstoffe (41,50 Ma.-% ZrO₂ und 58,50 Ma.-% Al₂O₃) liegt bereits bei 1860°C eine flüssige Phase vor, also deutlich unter den Schmelztemperaturen beider Reinstoffe [67].

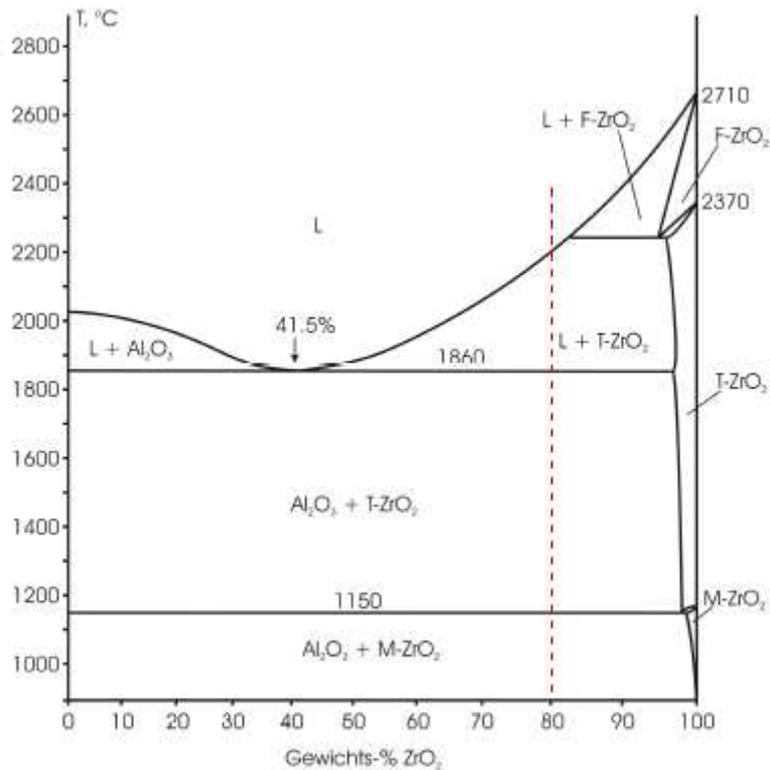


Abbildung 41: Phasendiagramm des Al₂O₃ / ZrO₂ Systems [2]

Eine Schmelzpunktreduktion ist für die Verarbeitung im selektiven Laserschmelzprozess von Vorteil, daher wurde nach Herstellern solcher Mischsysteme gesucht. Die Fa. Tosoh Corp. (Japan) bietet oxidkeramische Basispulver an, die auch bereits von [11] verwendet wurden. Der Pulvertyp TZ-3Y20A besitzt eine Primärkorngröße von 300 nm (d_{50}) und erreicht gutes Fließverhalten durch eine sphärische Agglomeration der Partikel.

3.3.3.2 Nichtoxidkeramik

Der technologisch wichtigste Vertreter [1] der Nichtoxidkeramiken ist Siliziumcarbid, für die Untersuchung wurde ein hochreiner Pulvertyp (98,70 %) der Fa. Sigma Aldrich Handels GmbH gewählt.

3.3.3.3 Glaskeramik

Im Bereich der Glaskeramik werden meist Systeme aus mehreren Komponenten verwendet:

- MAS Magnesiumoxid (MgO) / Aluminiumoxid (Al₂O₃) / Siliziumdioxid (SiO₂)
- ZAS Zinnoxid (ZnO) / Aluminiumoxid (Al₂O₃) / Siliziumdioxid (SiO₂)
- LAS Lithiumoxid (LiO) / Aluminiumoxid (Al₂O₃) / Siliziumdioxid (SiO₂)

Für die Untersuchung wurde ein MAS-System der Fa. Cerablast GmbH & Co.KG mit einem Masseanteil an SiO₂ von 72 % verwendet.

3.3.3.4 Referenzpulver

Für die Verifizierung der Messdaten wurden zwei Referenzpulver in den Beurteilungsprozess eingebunden.

Das Gipspulver zp®150 der Fa. 3DSystems Corp. wird beim Projektpartner FOTEC Forschungs- und Technologietransfer GmbH verwendet um mit dem Gerät ZPrinter 150 Prototypen herzustellen. Die Schichtgenerierung in dieser Anlage erfolgt über eine gegenläufige Edelstahlwalze, das Pulver unterliegt vergleichbaren Anforderungen (Fließverhalten) und wurde aus diesem Grund als Referenz herangezogen.

Der Werkzeugstahl EOS Maraging Steel 1 (EOS MS1) ist das Standardmaterial für die EOSINT M280 der Fa. Electro Optical Systems GmbH. Dieser Pulvertyp wurde für den Einsatz im selektiven Laserschmelzprozess optimiert und bildet damit eine gute Referenz in dieser Untersuchung.

3.3.4 Resultate

3.3.4.1 Fließverhalten

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wurde die Sphärizität der einzelnen Pulver durch das Prinzip der Laserdiffraktometrie bestimmt, das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 42 dargestellt. Die Ergebnisse für TZ-3Y20A und SA-SiC sind auf ähnlichem Niveau, vergleicht man die Werte jedoch mit EOS-MS1 so zeigt sich eine vergleichsweise schlechte Sphärizität. FG-72 erreicht bei den Messungen einen Wert von 1,09 und liegt damit 18,05 % unter EOS-MS1 und 28,16 % unter ZC-G. Die Partikelform des, durch Gasverdüsung hergestellten, Pulvers FG-72 unterscheidet sich nur um 9,20 % von jener einer perfekt sphärischen Kugel.

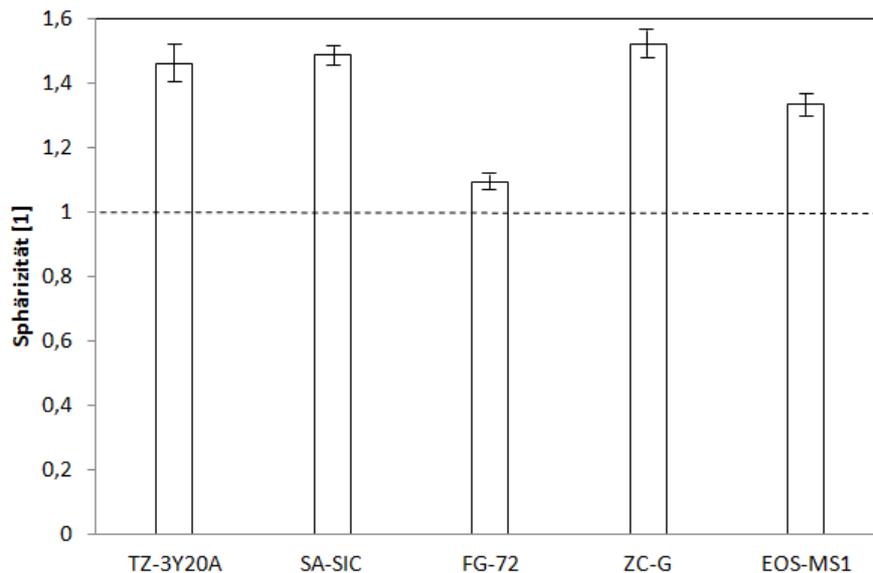


Abbildung 42: Ergebnisse der Sphärizitätsmessung (Fließverhalten)

Die Ergebnisse von ZC-G, dem zweiten Referenzpulver, zeigen eine ähnliche Sphärizität wie SA-SiC und TZ-3Y20A, sicherlich begründet durch den Pulverherstellungsprozess. Durch die Art der Schichtgenerierung im Gerät von 3DSystems (gegenläufige Walze) ist eine sphärische Partikelform nicht notwendig, daher wurde bei ZC-G keine Optimierung in dieser Hinsicht seitens des Herstellers durchgeführt. Der Trend aus Abbildung 42 setzt sich, bei der Rieselfähigkeit durch die Bestimmung der Ausflusszeit [s/50 g], nur bedingt fort (siehe Abbildung 43). Das Ergebnis der Sphärizität des TZ-3Y20A spiegelt sich in einer Ausflusszeit von 15,24 s wider. Das sphärisch agglomerierte Pulver besitzt eine große Oberfläche, die Agglomerate können sich untereinander verhaken und somit wird Brückenbildung im Hall-Trichter begünstigt. Die Stabilität der Agglomeration ist ein weiterer Grund für die gemessene Ausflusszeit, während des Messvorganges kann es durch Druckbelastungen und Stoßvorgänge im Trichter zum Aufbrechen der Agglomerate kommen. Wiederum zeigt sich die erfolgte Optimierung des EOS-MS1 im Vergleich zum ZC-G hinsichtlich Fließverhalten. Der Unterschied zwischen TZ-3Y20A und EOS-MS1 liegt bei 62,46 %, mithalten kann hier FG-72 und SA-SiC liegt sogar darunter. SA-SiC schneidet zwar durch die kantige Kornstruktur in Bezug auf die Sphärizität deutlich schlechter ab, was auf eine hohe Ausflusszeit hin-deuten würde, durch die höhere Dichte im Vergleich zu FG-72 und glatter (kleiner) Oberfläche war dies jedoch nicht der Fall.

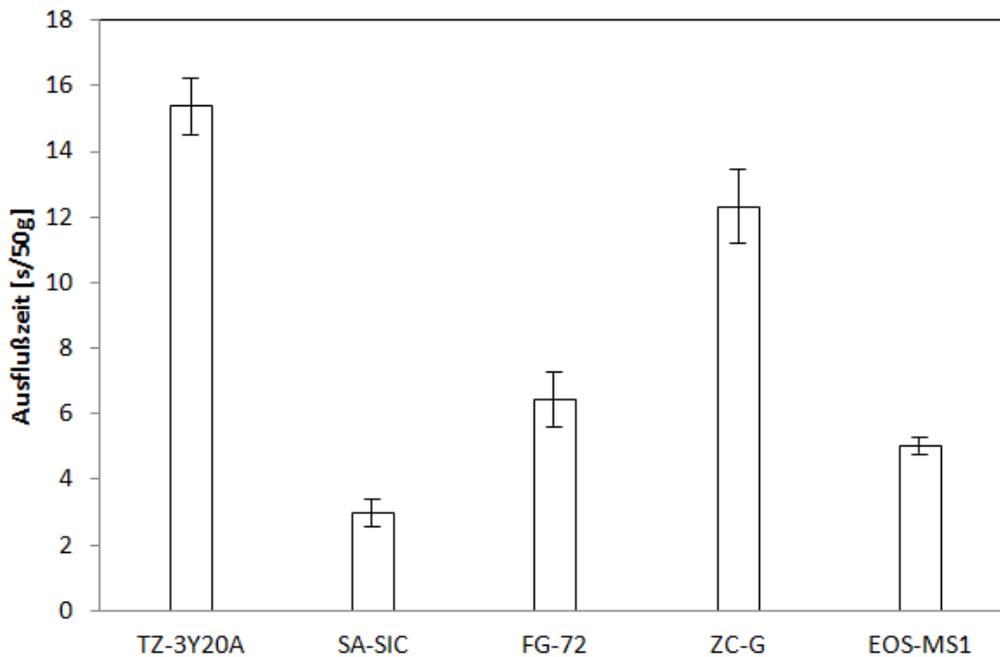


Abbildung 43: Ergebnisse der Rieselfähigkeitsmessung (Fließverhalten)

Die Sphärität hat demnach nicht zwangsläufig Einfluss auf die Rieselfähigkeit eines Pulvers, das Ergebnis zeigt die Interaktion der Partikel, wenn sich diese in Bewegung befinden. Diese Erkenntnisse können auf den Vorgang der Schichtgenerierung übertragen werden, unter der Beschichter Klinge findet ebenfalls eine Flussbewegung statt. SA-SiC erweist sich neben FG-72 als erfolgversprechend. Neben dynamischen Zuständen musste nach erfolgter Schichtgenerierung die Frage geklärt werden, wie dicht das erzeugte Pulverbett ist, d.h. welche Schüttdichte erreicht wurde. Die Dichte des Pulverbetts wurde in der EOSINT M280 bewusst als Schüttdichte deklariert, da keine nachträgliche Verdichtung mittels Ultraschall oder eine mechanische Einrichtung möglich ist. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wurde der Messaufbau für die Bestimmung der Ausflusszeit durch einen Messzylinder erweitert. Die Kenntnis über das exakte Volumen und die theoretische Dichte des zu prüfenden Pulvers konnte auf die Schüttdichte geschlossen werden. Zum besseren Verständnis wurde die ermittelte Schüttdichte der theoretischen Dichte eines Festkörpers gegenüber gestellt und damit eine relative Schüttdichte angegeben (siehe Abbildung 44).

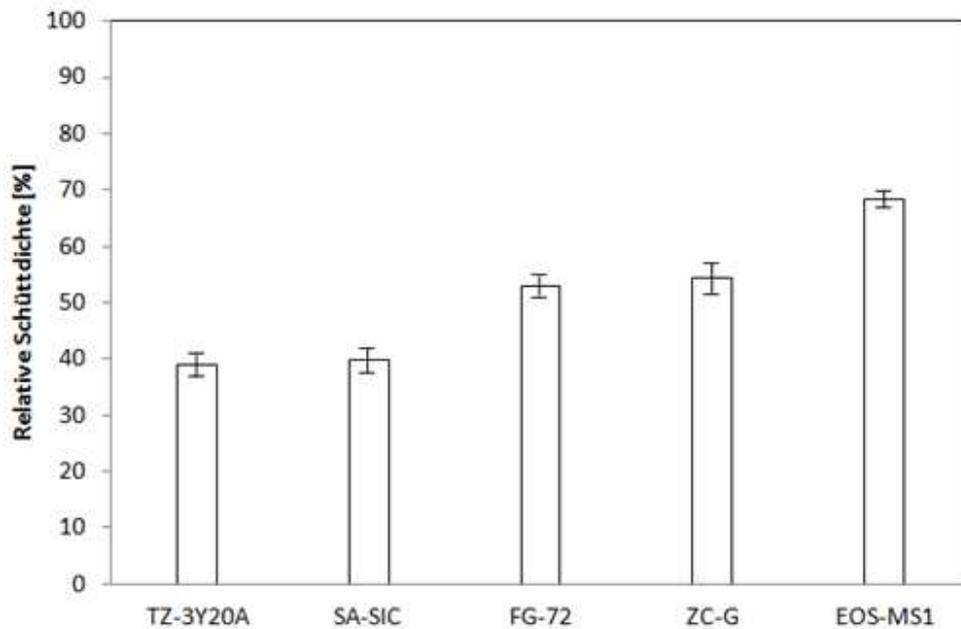


Abbildung 44: Ergebnisse der Schüttdichtemessung (Fließverhalten)

Die höchste relative Schüttdichte erreicht erwartungsgemäß EOS-MS1, es verbleibt eine Restporosität von 28,77 %. Im Vergleich dazu ergab die Schüttdichtemessung bei SA-SiC und TZ-3Y20A Anteile an Hohlraum im Pulverbett von 60 ± 5 %. In einem praktischen Versuch wurde diese Messung bestätigt. Hierzu wurden Aufnahmen der erzeugten Pulverschicht in der EOSINT M280 gemacht und zur besseren Visualisierung ein Sobel-Kantendetektionsfilter verwendet (siehe Abbildung 45, Bild 2). Die rot-braun (a) eingefärbten Pulveragglomerate bilden die oberste Schicht, deutlich zu erkennen sind die grün markierten Agglomerate, die eine Ebene darunter liegen. Die Verteilung der grünen (b) Flächen korreliert mit der gemessenen Restporosität (60 ± 5 %) bei TZ-3Y20A.

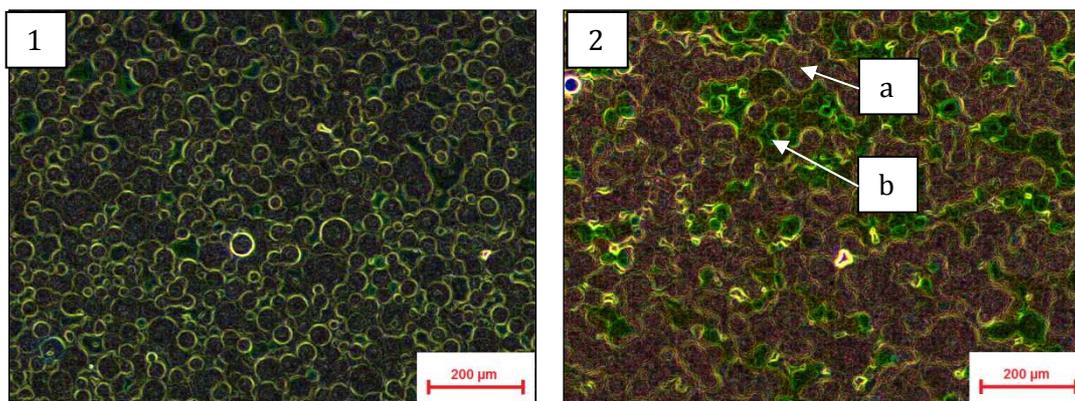


Abbildung 45: Lichtmikroskopaufnahmen vom TZ-3Y20A Pulverbett (6-fache Vergrößerung, Kantendetektion mit Sobel-Filter)

Zum Vergleich wurde die gleiche Untersuchung bei einer manuell verdichteten Pulverschicht wiederholt. Abbildung 45 (Bild 1) zeigt das Ergebnis nach der Sobel-Kantendetektion, die Agglo-

merate liegen in dichter Packung vor und es konnten keine Hohlräume in einem ähnlichen Ausmaß nachgewiesen werden. Eine mögliche Begründung dieser Problematik liegt in der fehlenden Verdichtung, aber auch im Verhältnis zwischen Partikelgröße und Schichthöhe. Visualisiert wurde dieser Umstand in Abbildung 46, die Beschichter Klinge schiebt einzelne Pulverpartikel oder Agglomerate für kurze Zeit vor sich her und erzeugt so Hohlräume im Pulverbett.

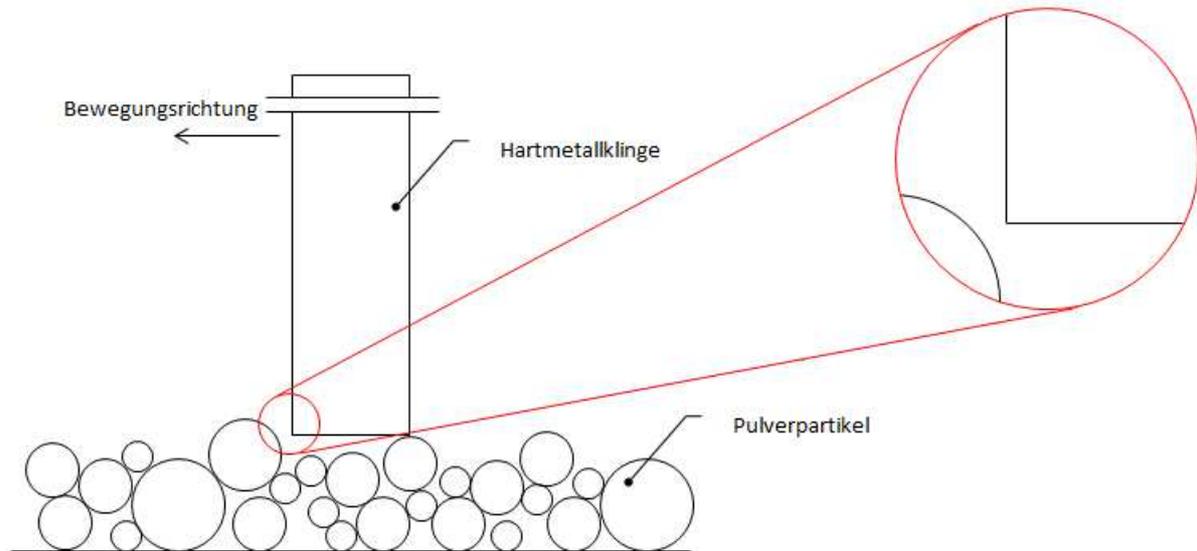


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Beschichtungssituation

3.3.4.2 Wärmeübertragung

In Bezug auf Wärmeübertragung ist die Wärmeleitfähigkeit in der Pulverschüttung ein wichtiger Kennwert. Damit lässt sich beurteilen in welchem Ausmaß die durch den Laserstrahl eingebrachte Wärmeenergie im Pulver verteilt bzw. abgeleitet wird. Eine geringe Wärmeleitfähigkeit konzentriert die Wärme in der unmittelbaren Umgebung des Lasers, dadurch sich lokal höhere Temperaturen möglich. Dies ist speziell bei keramischen Werkstoffen von Vorteil, kann aber durch den Temperaturgradienten auch Nachteile hinsichtlich der Entstehung von Rissen bringen. In Abbildung 47 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt, die, entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.1, durchgeführt wurden. Die Wärmeleitfähigkeit liegt bei EOS-MS1 erwartungsgemäß deutlich über den keramischen Werkstoffen, die eine thermisch isolierende Charakteristik aufweisen, sie liegen im Bereich zwischen 0,05 - 0,15 W/mK. Durchschnittlich ergaben die Messungen einen prozentualen Unterschied von 62,96 % zum metallischen Referenzpulver.

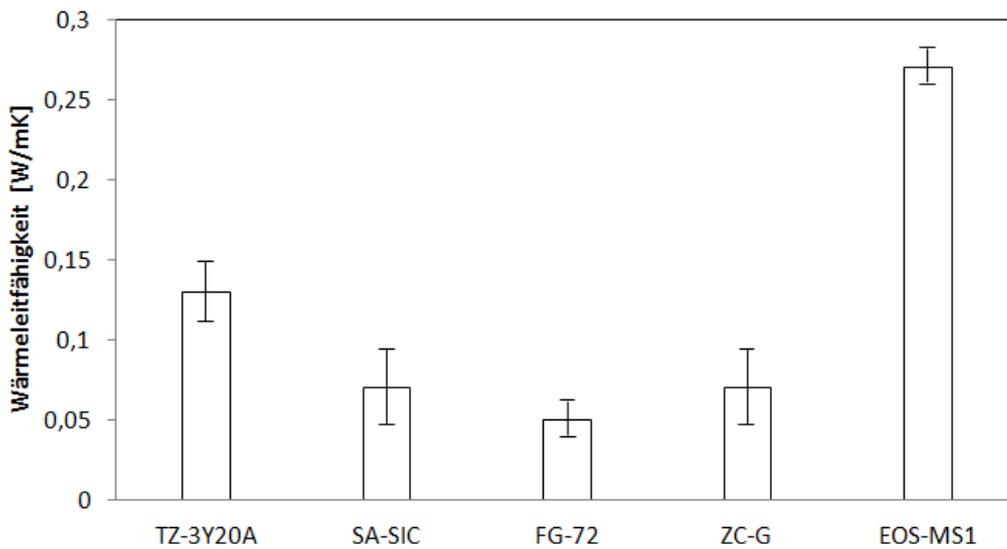
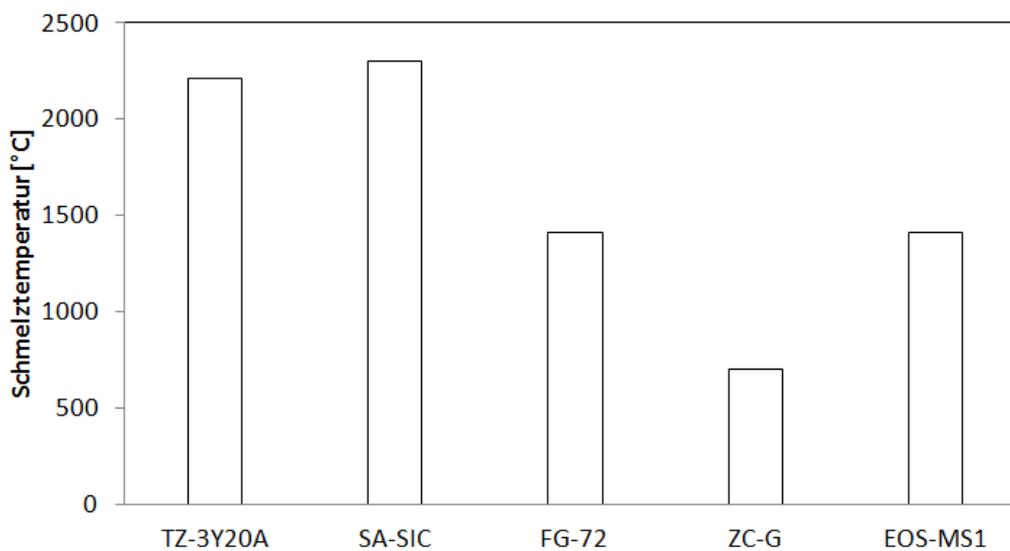


Abbildung 47: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung (Wärmeübertragung)



	Schmelztemperatur [°C]
TZ-3Y20A	2210
SA-SiC	2300
FG-72	1410
ZC-G	700
EOS-MS1	1413

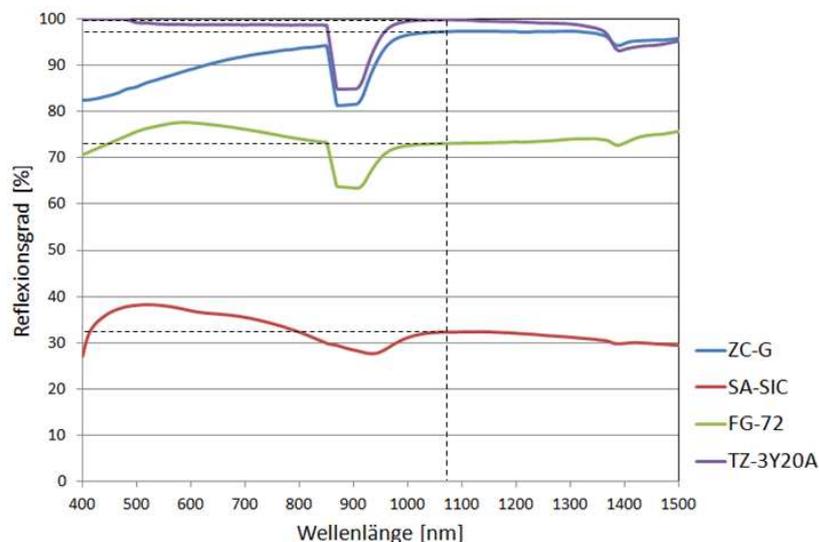
Abbildung 48: Schmelzpunkte der einzelnen Pulvertypen (Wärmeübertragung)

Prozessbedingt ist die Anbindung der erzeugten Strukturen an ein geeignetes Substrat (Bauplattform) in diesem Screening zu berücksichtigen. Grundsätzlich wird der Substratwerkstoff auf das verwendete Basispulver abgestimmt, die Wärmeausdehnungskoeffizienten müssen ein

ähnliches Niveau besitzen um Verzug im Bauteil und prozesssichere Anbindung zu gewährleisten. Am naheliegendsten ist es also, auch bei keramischen Werkstoffen ein Keramiksubstrat zu verwenden. In Versuchen mit einem Al_2O_3 -Substrat konnte gezeigt werden, dass die geringe Thermoschockbeständigkeit, bedingt durch den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bereits nach wenigen Sekunden zum Zerplatzen des Substrats führt. Bestätigt wurden diese Erkenntnisse auch durch [2]. Aus diesem Grund wurden metallische Substrate als Bauplattform eingesetzt. Hier erwies sich Aluminium als besonders geeignet, dies wird in Abschnitt 3.4 näher behandelt.

3.3.4.3 Photometrie

Im letzten Abschnitt dieses Screenings wurden die Pulvertypen photometrischen Messungen unterzogen. Es galt die Frage zu klären, wieviel der eingebrachten Laserstrahlung vom Pulver reflektiert wird. Hierzu wurde das Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 950 verwendet, siehe Abschnitt 2.5.3.3. Das zu messende Pulver wurde ohne Verdichtung in einen transparenten Glaskolben gefüllt und in der dafür vorgesehenen Halterung im Messgerät positioniert. Für die Auswertung wurde ein Messbereich von 400 - 1500 nm gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt.



	Reflexionsgrad [%] (bei $\lambda = 1080 \text{ nm}$)
TZ-3Y20A	99.83
SA-SIC	32.33
FG-72	73.10
ZC-G	97.30
EOS-MS1	22.46

Abbildung 49: Ergebnis der Reflexionsgradmessung (Photometrie)

Für den Pulvertyp SA-SIC wurde ein Reflexionsgrad R von 32,33 % gemessen, dieser Wert ist mit der Referenzprobe EOS-MS1 vergleichbar (22,46 %), [58] bestätigt dieses Ergebnis. Die Glaskeramik FG-72 und die Oxidkeramik TZ-3Y20A lieferten deutlich höhere Werte, dies ist unter anderem durch die Farbe der Pulver zu erklären. Eine temperaturabhängige Messung wie in [2] wurde nicht durchgeführt.

3.3.4.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Screenings belegen die Vielseitigkeit der Anforderungen, die an das Material gestellt werden (siehe Tabelle 11). Die getesteten Pulver zeigten Stärken und Schwächen in den jeweiligen Bereichen, vielversprechend hervorgeraten hat sich das MAS-System (FG-72). Es erreicht mit 1,09 den besten Wert bei der Sphärizität und liegt mit einem Schmelzpunkt von 1410°C gleichauf mit der Referenz (EOS-MS1). Abstriche mussten beim Reflexionsgrad (73,10 %) und der Rieselfähigkeit (6,45 s/50g) gemacht werden. Die Nichtoxidkeramik SA-SIC erwies sich ebenfalls als geeignet, liegt bei Sphärizität, Rieselfähigkeit und Reflexionsgrad sogar unter FG-72. Die thermische Zersetzung bei Erreichen der Schmelztemperatur macht eine binderfreie Verarbeitung im selektiven Laserschmelzprozess eigentlich unmöglich. Versuche wurden am Material aus Gründen der Vollständigkeit trotzdem gemacht, die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.4.4 beschrieben. Das oxidkeramische 2-Komponentenpulver TZ-3Y20A schneidet im Screening im Vergleich am Schlechtesten ab. Die gemessenen Werte liegen in jedem Bereich, mitunter deutlich, über den anderen beiden Kandidaten. Die Verwendung von Oxidkeramik im SLM Prozess ist jedoch in verschiedenen Publikationen beschrieben [3][2][57][68], aus diesem Grund wurden auch in dieser Arbeit Aufschmelzversuche mit diesem Pulvertyp durchgeführt.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse des Materialscreenings

		TZ-3Y20A	SA-SIC	FG-72
Sphärizität	[1]	1,46	1,49	1,09
Ausflusszeit	[s/50g]	15,39	2,97	6,45
Schüttdichte	[g/ml]	2,34 (6,00)	1,28 (3,21)	1,32 (2,41)
Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]	0,13	0,07	0,05
Schmelzpunkt	[°C]	2210	2300*	1410
Reflexionsgrad	[%]	99,83	32,33	73,10

*Thermische Zersetzung

3.4 Parametrierung von rein-keramischen Pulvern

Die Erkenntnisse aus dem Materialscreening flossen in die Parametrierung ein, und so wurde bspw. das Suchfenster für die erforderliche Energiedichte an den gemessenen Reflexionsgrad und die Schmelztemperatur des Materials angepasst. Um ein Gefühl für das Verhalten keramischer Werkstoffe in der EOSINT M280 zu bekommen wurde im Vorfeld im Rahmen eines Versuchs ein solides Al_2O_3 -Substrat im Bauraum platziert und die Belichtungsparameter variiert.

Danach wurden die einzelnen Pulvertypen (TZ-3Y20A, SA-SIC und FG-72) einer detaillierten Untersuchung unterzogen und die gewonnenen Erkenntnisse dokumentiert.

3.4.1 Belichtungsstrategien

Basierend auf den anlagentechnischen Rahmenbedingungen, siehe Abschnitt 3.3.1, sind bei der verwendeten EOSINT M280 über das DeveloperKit Belichtungsparameter einstellbar. Diese Parameter werden zu einem sogenannten Parametersatz zusammengefasst. In dieser Arbeit wird zwischen konstanten und variablen Parametern unterschieden (siehe Tabelle 12), wie aus der Bezeichnung bereits erkennbar wurden nur die variablen Parameter geändert und an das Pulver angepasst. Die Schichtdicke S , ein konstanter Parameter, ist seitens der Anlagensteuerung ohnehin nur zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $40\ \mu\text{m}$ variierbar. Die Belichtungsart wurde auf Streifenstruktur mit Scanvektoren in X- und in Y-Richtung pro Strukturierung festgelegt.

Tabelle 12: Konstante und variable Parameter im Überblick

Konstante Parameter	Variable Parameter
Belichtungsart (Streifen XY)	Strahlaufweitung A ($80 - 500\ \mu\text{m}$)
Prozessatmosphäre (N_2)	Scangeschwindigkeit V ($50 - 7000\ \text{mm/s}$)
Schichtdicke S ($40\ \mu\text{m}$)	Laserleistung P ($1 - 195\ \text{W}$)
Geometrie (Quadrat, KL $10\ \text{mm}$)	Schraffurabstand H ($100 - 750\ \mu\text{m}$)

Die Belichtungsart Streifen XY ist in Abbildung 50 schematisch dargestellt. Die Fläche der Geometrie wird in Mäanderform vom Laserstrahl bearbeitet und die Pulverpartikel aufgeschmolzen. Für eine bessere Oberflächenqualität empfiehlt sich eine zusätzliche Strukturierung der Kontur nach erfolgter Kernbelichtung.

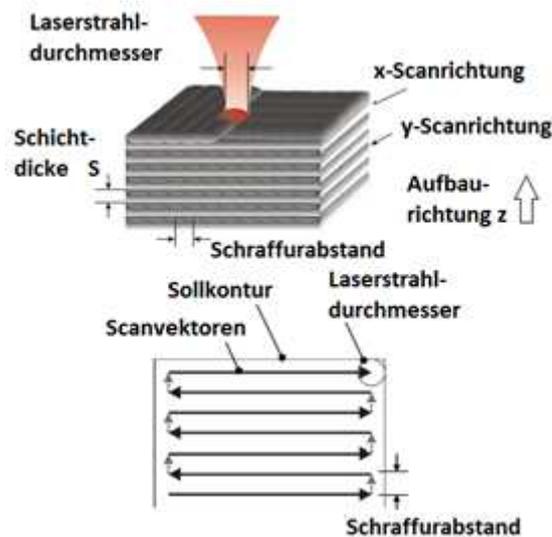


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Belichtungsart Streifen XY [2]

3.4.2 Ablauf der Untersuchungen

Die systematische Suche nach einem geeigneten Parametersatz erfolgte in dieser Arbeit über die Verwendung eines eigens entwickelten Belichtungstests. In diesem Test werden quadratische Flächen mit einer Kantenlänge von 10 mm rasterförmig auf der Bauplattform angeordnet und Einzelschichten mit schrittweise veränderten Parametern strukturiert. Dabei wird in der XY-Ebene immer nur ein Parameter pro Achse variiert um den Einfluss des betreffenden Parameters eindeutig feststellen zu können. In Abbildung 51 ist die Anordnung des Testfelds dargestellt. In der ersten Beurteilungsstufe des Tests wird eine visuelle Kontrolle der Schichten durchgeführt, sprich ob es zum Aufschmelzen der Pulverpartikel gekommen ist oder ob es sich um einen homogenen Aufbau der Schicht handelt. Die Entnahme der Schichten mittels Pinzette liefert weitere Erkenntnisse über die Qualität der Schicht hinsichtlich der Festigkeit.

Die strukturierten Quadrate werden für Dokumentationszwecke fotografiert und in der zweiten Beurteilungsstufe der Verbund zwischen den Partikeln in einem Rasterelektronenmikroskop näher untersucht.

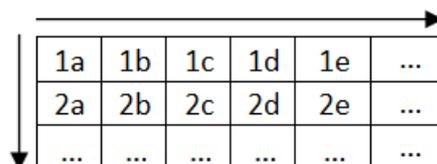


Abbildung 51: Schematische Darstellung des Beurteilungsrasters

Der chronologische Ablauf ist in Abbildung 52 nochmals anschaulich dargestellt, die Auswertung wurde in den Schritt „Zuweisung der variablen Parameter“ rückgekoppelt.

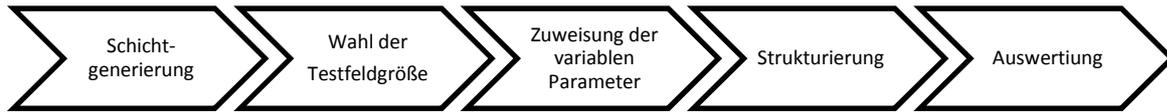


Abbildung 52: Chronologischer Ablauf der Parametrierung

Das bedeutet ausgehend von einem Startwert (siehe Tabelle 13) aller variablen Parameter wurden in 6 Versuchsreihen alle Kombinationen getestet. Begonnen wurde bei der Auswertung von Laserleistung und Scangeschwindigkeit (P/V) und danach die Startwerte sukzessive angepasst. Schritt für Schritt konnte so ein passender Parametersatz für das jeweilige Material gefunden werden.

Tabelle 13: Startwerte für Parametrierung

Laserleistung P	Scangeschwindigkeit V	Strahlaufweitung A	Schraffurabstand H
100 W	100 mm/s	80 μm	100 μm

Die Startwerte wurden willkürlich angenommen.

3.4.3 Schmelz- und Erstarrungsverhalten von technischer Keramik

Für ein besseres Verständnis soll im nun folgenden Kapitel die Umformung von keramischen Werkstoffen zuerst allgemein und danach im Detail bezogen auf den selektiven Laserschmelzprozess behandelt werden. Die mechanischen Eigenschaften von keramischen Bauteilen, wie bspw. die Biegefestigkeit, werden maßgeblich von Bauteildichte beeinflusst. Porosität führt zur Schwächung der Keramikmatrix und damit zu schlechteren mechanischen Kennwerten.

Die Ausbildung einer Schmelzphase in Luftatmosphäre oberhalb der Schmelztemperatur ist ein Charakteristikum von oxidkeramischen Werkstoffen, wie bspw. Al_2O_3 , ZrO_2 oder MgO . Es findet keine thermische Zersetzung statt, und in Abhängigkeit zur Abkühlgeschwindigkeit kommt es zu Kristallisation oder es liegt ein amorphes Gefüge vor. Im Gegensatz dazu kann bei Nichtoxidkeramiken, wie bspw. SiC oder Si_3N_4 , unter Luftatmosphäre eine thermische Zersetzung beobachtet werden, diese Werkstoffgruppe bildet nur unter hohem Druck und Stickstoffatmosphäre eine Schmelzphase aus.

3.4.3.1 Mechanische Spannungen

Für die Rissbildung sind mechanische Spannungen im Körper erforderlich, das Material gibt unter bestimmten Bedingungen diesen Spannungen nach. Bei duktilen Materialien können die Spannungen durch plastische Verformung abgebaut werden. Keramische Materialien sind bei Raumtemperatur nicht plastisch verformbar. Daher wird die zu hohe mechanische Spannung, insbesondere Zugspannung (siehe Abbildung 53), über Rissbildung abgebaut. Beim SLM wird in das Material über einen Laserstrahl Energie eingebracht, was zu einer nur lokalen Erwärmung

des Materials führt. Der Temperaturunterschied zwischen Laserstrahlfokusumgebung und dem restlichen Bauteil kann bei Al_2O_3 bis zu 2020°C (ausgehend von Raumtemperatur) betragen, es entsteht also ein Temperaturgradient im Volumen. Dieser Gradient führt dann in weiterer Folge zu mechanischen Spannungen.

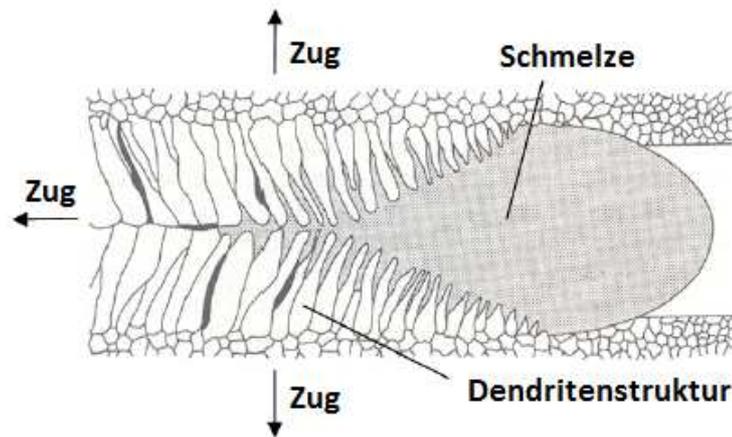


Abbildung 53: Ausbildung von Dendritenstrukturen bei der Erstarrung von Oxidkeramiken [2]

Die Betrag dieser mechanischen Spannungen kann über das Hooke'sche Gesetz, siehe Gleichung 3.4, berechnet werden [2]:

$$\sigma = E * \varepsilon$$

Gleichung 3.4

σ ... Spannung

E ... Elastizitätsmodul

ε ... Elastische Dehnung

Die Erwärmung eines Körpers führt zu dessen Ausdehnung, diese Wärmeausdehnung folgt Gleichung 3.5:

$$\varepsilon_T = \alpha * \Delta T$$

Gleichung 3.5

ε_T ... Wärmeausdehnung

α ... Wärmeausdehnungskoeffizient

ΔT ... Temperaturdifferenz

Im Hooke'schen Gesetz aus Gleichung 3.4 wird dieser Temperatureinfluss, also die Wärmeausdehnung ε_T , wie folgt berücksichtigt (siehe Gleichung 3.6):

$$\sigma = E * (\varepsilon - \alpha * \Delta T)$$

Gleichung 3.6

3.4.3.2 Rissbildung und Erstarrungsformen

Die Substratoberfläche wurde mittels REM hinsichtlich der Rissbildung untersucht. Dabei sind zwei verschiedene Rissarten erkennbar (siehe Abbildung 54): Die erste Rissart bilden Erstarrungsrisse, die während der Kristallisation und Erstarrung entstehen und meist unregelmäßige und raue Rissflanken aufweisen. Dies ist durch den Entstehungszeitpunkt begründet, die Materialtrennung findet zwischen festem Material und der Restschmelze statt. Die zweite Rissart sind Spannungsrisse, für die glatte und geradlinige Rissflanken charakteristisch sind und im vollständig erstarrten Zustand der Schmelze entstehen. Erstarrungsrisse bilden dabei oft auch den Ausgangspunkt für spätere Spannungsrisse.

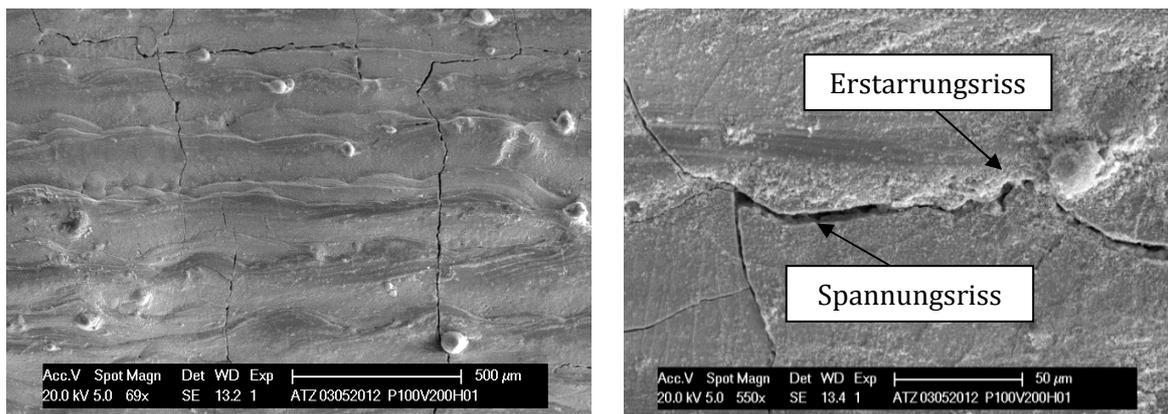


Abbildung 54: Beispiel für Spannungs- und Erstarrungsrisse an der Substratoberfläche

Wie bereits erwähnt, war das Ziel dieses Vorversuchs die Untersuchung des Verhaltens keramischer Werkstoffe in der EOSINT M280. Die Ergebnisse des Materialscreenings belegen einen hohen Reflexionsgrad (> 99 %) der Oxidkeramik TZ-3Y20A. Das Substrat besteht aus reinem Al_2O_3 und wurde von der Fa. CeramTec zur Verfügung gestellt. Die Laserleistung P wurde schrittweise (Schrittweite 10 W) beginnend bei 10 W erhöht, ab 80 W konnte eine Phasenumwandlung des Substrats beobachtet werden. Die restlichen variablen Parameter wurden konstant gehalten. Ab einer Laserleistung von 100 W waren die Scanvektoren homogen und es zeigten sich Schweißraupen auf der Substratoberfläche. Für genauere Untersuchungen wurde das Substrat gebrochen und Licht- sowie Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gemacht, siehe Abbildung 55.

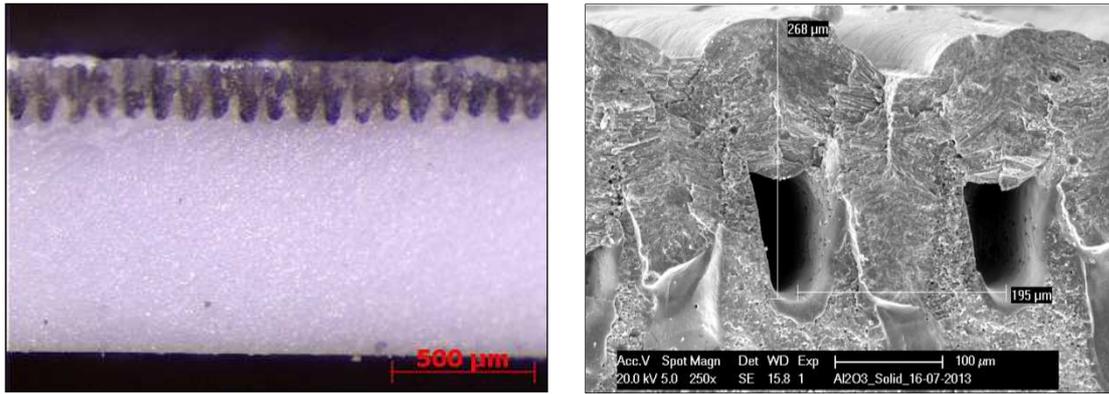


Abbildung 55: Aufschmelzversuch an Aluminiumoxidsubstrat (P = 90 W, V = 200 mm/s, H = 100 µm, A = 80 µm)

Die Schweißraupen zeigen die, in Abschnitt 3.4.3.1 beschriebenen, dendritischen Strukturen, ersichtlich ist auch der Schraffurabstand von 100 µm. Die Eindringtiefe bei gegebenem Setup betrug 268 µm. Diese Untersuchung zeigt, dass das Aufschmelzen von Al₂O₃ mit der EOSINT M280 möglich ist, durch die Verwendung eines soliden Substrats wurden natürlich viele Einflussfaktoren (Schüttdichte, Partikelform, etc.) ausgeblendet. Im Gegensatz zu vollverdichteten Substraten herrscht im Pulverbett bedingt durch Einflüsse bspw. der Partikelform, -größenverteilung und interpartikulären Kräften eine hohe Porosität. Die Partikelgrößenverteilung spielt dabei eine wesentliche Rolle, wie von [69] ausgeführt gibt es ein optimales Grob/Fein-Anteilsverhältnis in einer Pulverschüttung, wobei eine sphärische Partikelform vorausgesetzt wird. In Abbildung 56 erkennt man die Abhängigkeiten, wobei die Annäherung an das Optimum durch anlagenbedingte Limits eingeschränkt wird. So sollte im Sinne einer guten Rieselfähigkeit der Feianteil ($d_{50} < 10 \mu\text{m}$) möglichst klein gehalten werden.

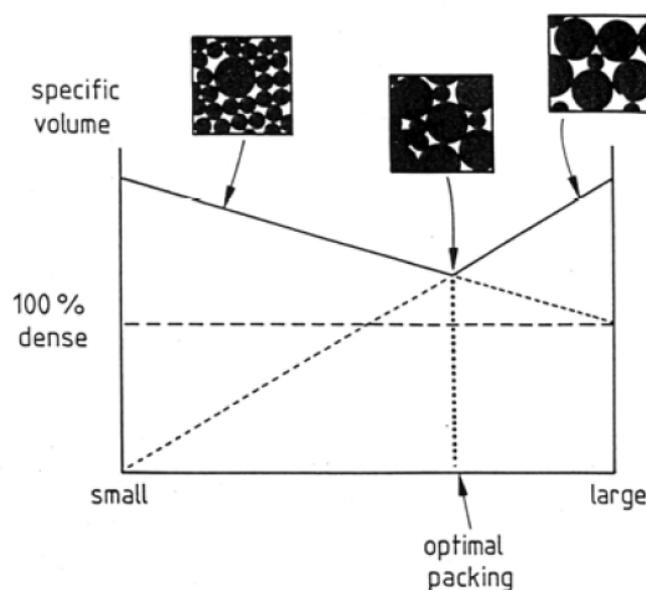


Abbildung 56: Spezifisches Volumen einer bi-modalen Pulverschüttung in Abhängigkeit von Grob/Fein-Verhältnis [70]

3.4.3.3 Färbung oxidkeramischer Werkstoffe

Die Farbe vom oxidkeramischen Ausgangsmaterial ist weiß. Die Versuche mit dem Substrat im SLM Prozess haben gezeigt, dass unter Stickstoff-Atmosphäre bearbeiteten Bereich eine schwarze/graue Färbung aufweisen (siehe Abbildung 57 (links)). Die schwarze oder graue Farbe wird vermutlich durch einen Sauerstoffmangel im Material verursacht [2]. Eine Wärmebehandlung in einem Hochtemperaturofen bei 800°C unter Umgebungsatmosphäre führt zu einer Änderung der dunklen Bereiche in den materialtypisch weißen Farbton (siehe Abbildung 57 (rechts)). Offensichtlich führt die Erhitzung unter Anwesenheit von Sauerstoff (O₂) zu einer nachträglichen vollständigen Oxidation. [2] hat sich mit diesem Thema ebenfalls beschäftigt und konnte durch eine Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Analyse unter Luft einen exothermen Peak bei etwa 618°C für Al₂O₃ nachweisen.

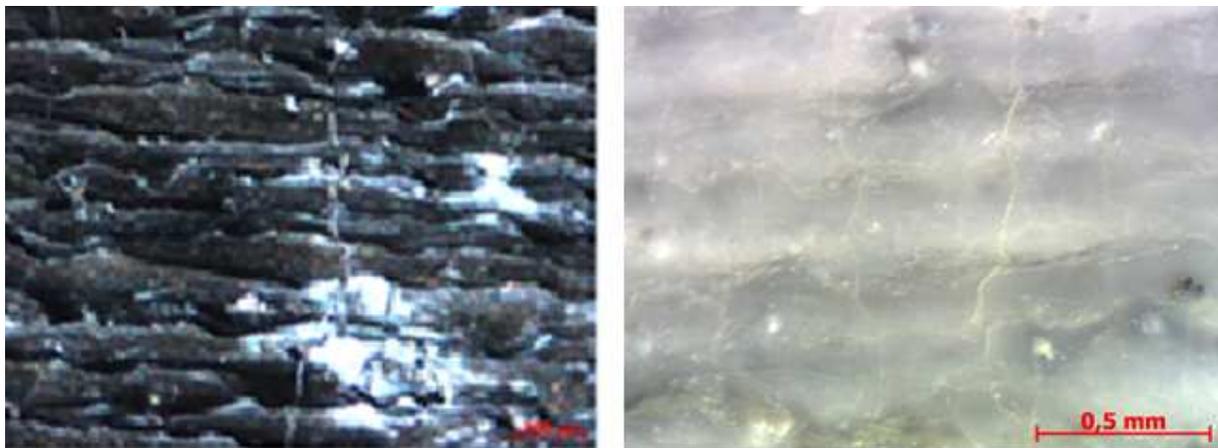


Abbildung 57: Al₂O₃ Substrat, „As-fired“ (links), nachträgliche Oxidation im Hochtemperaturofen (rechts)

3.4.4 Untersuchungen an keramischen Werkstoffen im SLM Prozess

Nun sollen die Erkenntnisse aus den Vorversuchen mit einem soliden Keramiksubstrat auf die Werkstoffe aus dem Materialscreening übertragen bzw. das Verhalten dieser untersucht werden. Hierzu wurde eine Reihe von Belichtungstests in der EOSINT M280 gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.4.2 durchgeführt. Ergebnisse aus diesen Versuchen werden nun folgend anhand von charakteristischen Beispielen näher erläutert. Dabei wird die Bezeichnung der Breite des Phasenübergangs nach [2] verwendet. Damit ist der Unterschied in der spezifischen Energiedichte E_s zwischen reinem Solidus- und homogenem Liquidus-Zustand gemeint, d.h. bis ein homogen umgeschmolzenes Testfeld, siehe Abbildung 58, erreicht wird.

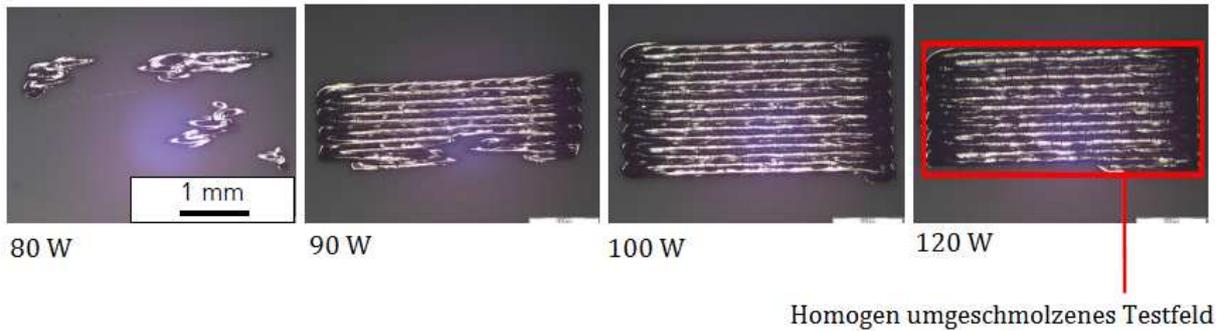


Abbildung 58: Lichtmikroskopaufnahme zur Bestimmung der Aufschmelzgrenze [2]

3.4.4.1 TZ-3Y20A

Die Ergebnisse aus dem Materialscreening belegen durch einen Reflexionsgrad ($\lambda = 1080 \text{ nm}$) von über 99,00 %, einem Schmelzpunkt von 2040°C und aufgrund der geringen relativen Schüttdichte von 40,02 % eine grundsätzlich nicht optimale Eignung für den Einsatz in der EOSINT M280.

Ausgehend von den Startwerten der variablen Parameter, siehe Tabelle 13, wurde die Annahme, basierend auf den eingangs erwähnten Ergebnissen, der Notwendigkeit einer hohen spezifischen Energiedichte getroffen. Im Zuge der Parametrierung wurde diese Annahme untersucht, sowie ein Vergleich zum soliden Al_2O_3 Substrat durchgeführt. Die Ergebnisse der Parametrierung sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Ergebnisse der Parametrierung von TZ-3Y20A

P/V	10/50	10/100	10/150	10/200	10/250
	50/50	50/100	50/150	50/200	50/250
	100/50	100/100	100/150	100/200	100/250
	150/50	150/100	150/150	150/200	150/250
	200/50	200/100	200/150	200/200	200/250

P/H	10/100	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500

P/A	10/80	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500

V/H	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/100	250/200	250/300	250/400	250/500

V/A	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/80	250/200	250/300	250/400	250/500

H/A	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	300/80	300/200	300/300	300/400	300/500
	400/80	400/200	400/300	400/400	400/500
	500/80	500/200	500/300	500/400	500/500

Für den Pulvertyp TZ-3Y20A konnte folgender Parametersatz gefunden werden:

Laserleistung P	Scangeschwindigkeit V	Strahlaufweitung A	Schraffurabstand H
120 W	110 mm/s	80 μm	300 μm

Der Pulvertyp TZ-3Y20A zeigt einen vergleichsweise schmalen Phasenübergangsbereich zwischen Solidus und homogenem Liquidus, der Unterschied hinsichtlich der spezifischen Energiedichte E_s (siehe Gleichung 3.1) liegt bei 62.5 mJ/mm^2 (= 5 %). Bis zum Erreichen einer Laserleistung von 110 W ist kein Schmelzverhalten im Pulverbett erkennbar, im Vergleich zum artgleichen Substrat ist also ein um 20 W höhere Laserleistung notwendig. Abbildung 59 zeigt das Ergebnis einer Variation des Schraffurabstandes in den Stufen 100 μm , 300 μm und 500 μm , es konnten solide „Woodpile-Strukturen“ hergestellt werden.

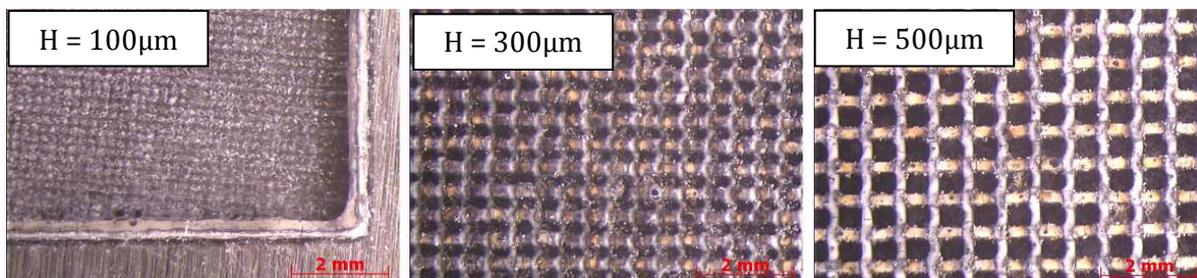


Abbildung 59: Lichtmikroskopaufnahmen, Variation des Schraffurabstandes H bei TZ-3Y20A (P = 120 W, V = 110 mm/s, A = 80 μm)

Wie auch beim Substrat führt der Temperaturgradient zu Spannungsrissen, wie in Abbildung 60 gezeigt. Diese konnten hauptsächlich in den freistehenden Verbindungsstellen der Woodpile-Struktur beobachtet werden, die Unterstützung durch das umgebende Pulver scheint unzureichend zu sein, wodurch die Rissneigung gefördert wird.

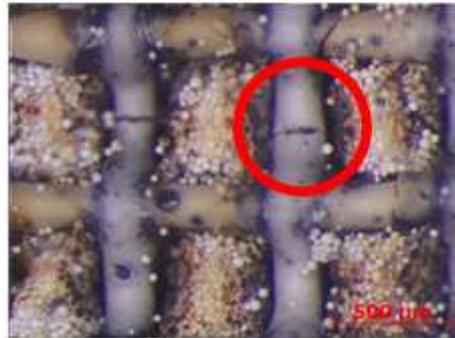


Abbildung 60: Lichtmikroskopaufnahme, thermischer Spannungsriss bei TZ-3Y20A (P = 120 W, V = 110 mm/s, A = 80 µm, H = 500 µm)

Die hergestellten Einzelschichten zeigten einen guten Verbund mit der darunter liegenden Stahlbauplattform, waren aber durch die auftretenden Risse äußerst fragil. Versuche, ausgehend von den Einzelschichtparametern, Volumenkörper zu erzeugen, wurden schon nach kurzer Zeit durch die mechanische Belastung des Beschichters in der EOSINT M280 verhindert. Neben der Vermeidung von Rissen müsste also auch der Beschichter in weiterführenden Untersuchungen modifiziert werden. Dies wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

3.4.4.2 FG-72

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Parametrierung von FG-72 dargestellt, diese werden nachfolgend diskutiert.

Tabelle 15: Ergebnisse der Parametrierung von FG-72

P/V	10/50	10/100	10/150	10/200	10/250
	50/50	50/100	50/150	50/200	50/250
	100/50	100/100	100/150	100/200	100/250
	150/50	150/100	150/150	150/200	150/250
	200/50	200/100	200/150	200/200	200/250

P/H	10/100	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500

P/A	10/80	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500

V/H	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/100	250/200	250/300	250/400	250/500

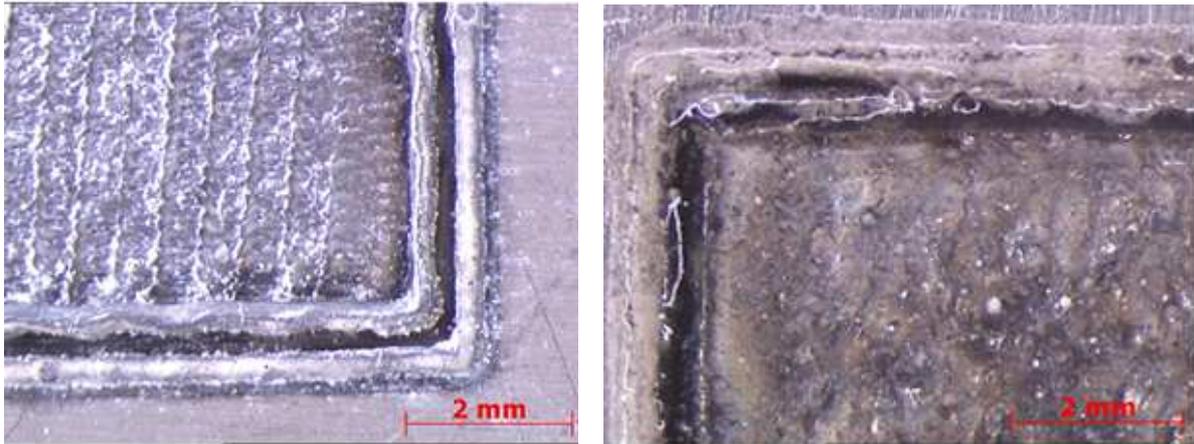
V/A	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/80	250/200	250/300	250/400	250/500

H/A	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	300/80	300/200	300/300	300/400	300/500
	400/80	400/200	400/300	400/400	400/500
	500/80	500/200	500/300	500/400	500/500

Für den Pulvertyp FG-72 konnte folgender Parametersatz gefunden werden:

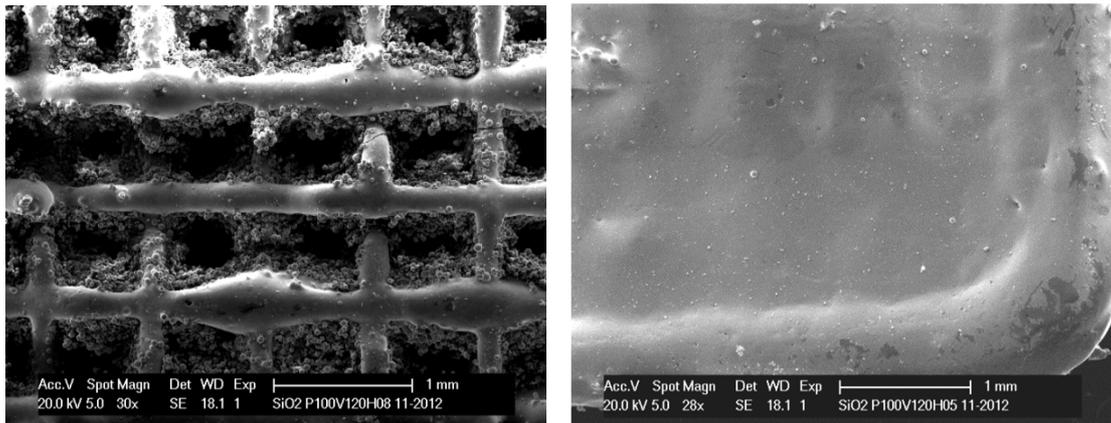
Laserleistung P	Scangeschwindigkeit V	Strahlaufweitung A	Schraffurabstand H
80 W	50 mm/s	80 μm	100 μm

Der Pulvertyp FG-72 zeigte einen breiteren Phasenumwandlungsbereich als TZ-3Y20A, der Unterschied hinsichtlich der spezifischen Energiedichte E_s liegt bei 12 %. Es kommt bereits bei 65 W zu vereinzelt Schmelzphasen zwischen den Partikeln. Durch eine Steigerung der Energiedichte steigt auch die Homogenität der aufgeschmolzenen Bereiche. Zu bemerken ist die schlechte Maßhaltigkeit speziell bei dünnwandigen Strukturen (siehe Abbildung 61), das lokale Schmelzbad ist bedingt durch die Wärmeleitung schwer zu kontrollieren.



**Abbildung 61: Lichtmikroskopaufnahmen, dünnwandige Struktur aus FG-72 ($P = 80 \text{ W}$,
 $V = 50 \text{ mm/s}$, $A = 80 \mu\text{m}$)**

Geschlossene Strukturen, wie in Abbildung 62 dargestellt, konnten bei einer Laserleistung von 80 W hergestellt werden. FG-72 besitzt im Vergleich zu TZ-3Y20A eine geringere Rissneigung, durch die höhere Wärmeleitfähigkeit verteilt sich die Temperatur im Bauteil homogen.



**Abbildung 62: Lichtmikroskopaufnahme, Probekörper aus FG-72 ($P = 80 \text{ W}$, $V = 50 \text{ mm/s}$,
 $A = 80 \mu\text{m}$)**

3.4.4.3 SA-SIC

Der Pulvertyp SA-SIC wurde trotz der aus dem Screening bekannten thermischen Zersetzung bei Schmelztemperatur (2300°C) in der EOSINT M280 getestet. Gemäß der Vorgehensweise aus Abschnitt 3.4.2 wurde eine Stahlbauplattform eingesetzt und ein Testfeld für die Parametervariation generiert. Unter Berücksichtigung der hohen Temperaturstabilität (bis 1600°C) von Siliziumcarbid und der ermittelten relativen Schüttdichte von $40 \pm 5 \%$ wurden trotzdem Versuchsreihen durchgeführt. Die Auswertung der Versuchsreihen bestätigte die anfangs angenommene Temperaturstabilität. Bis auf ein sehr kleines Prozessfenster konnte keine manipulierbare Einzelschicht (Schichtdicke $100 \mu\text{m}$) erzeugt werden.

Das Ergebnis der Parametrierung ist in Tabelle 16 dargestellt, im Bereich der Minimalwerte zeigte sich ein Verbund zwischen den SiC-Partikeln.

Tabelle 16: Ergebnis der Parametrierung von SA-SiC

P/V	10/50	10/100	10/150	10/200	10/250
	50/50	50/100	50/150	50/200	50/250
	100/50	100/100	100/150	100/200	100/250
	150/50	150/100	150/150	150/200	150/250
	200/50	200/100	200/150	200/200	200/250
P/H	10/100	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500
P/A	10/80	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
V/H	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/100	250/200	250/300	250/400	250/500
V/A	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/80	250/200	250/300	250/400	250/500
H/A	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	300/80	300/200	300/300	300/400	300/500
	400/80	400/200	400/300	400/400	400/500
	500/80	500/200	500/300	500/400	500/500

Für den Pulvertyp SA-SiC konnte folgender Parametersatz gefunden werden:

Laserleistung P	Scangeschwindigkeit V	Strahlaufweitung A	Schraffurabstand H
10 W	50 mm/s	80 μm	100 μm

Der Pulvertyp SA-SiC konnte also trotz thermischer Zersetzung bei Schmelztemperatur strukturiert werden, dies machte eine detailliertere Untersuchung durch Rasterelektronenmikroskopie erforderlich. Die strukturierte SiC-Einzelschicht war sehr fragil, könnte aber manipuliert werden. Die REM-Untersuchung hat ergeben, dass sich Sinterkontakte ausbilden, die Partikel also nicht nur durch Adhäsion verbunden sind. Es kommt möglicherweise also zu thermisch aktivierten Diffusionsvorgängen zwischen den Partikeln (siehe Abbildung 63).

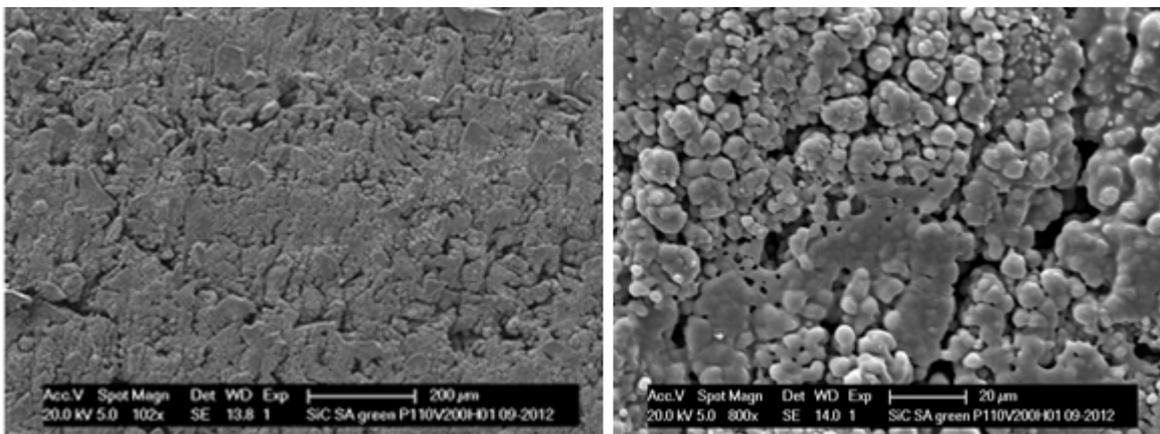


Abbildung 63: REM-Aufnahme der SiC-Schichtoberfläche bei 100- und 800-facher Vergrößerung

Das glasgrüne Ausgangspulver (SA-SiC) verfärbt sich durch die Lasereinwirkung ähnlich wie dies bei dem Al_2O_3 Substrat, siehe Abschnitt 3.4.3.3, beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 64). In weiterer Folge wurde auch versucht Volumenkörper mit diesem Setup herzustellen, die Fragilität erschwerte hierbei den Bauprozess in der EOSINT M280. Die mechanische Belastung durch den Beschichter der M280 konnte vom Material SA-SiC im Vergleich zu FG-72 und TZ-3Y20A deutlich besser kompensiert werden. Dies zeigte sich durch die erfolgreiche Herstellung eines SiC-Volumenkörpers mit einer Kantenlänge von 5 mm. Eine nachfolgende Wärmebehandlung im Nabertherm HTC 08/16 bei 1600°C und 4h Haltezeit brachte keine weitere Verdichtung und damit auch keine höhere mechanische Belastbarkeit. Eine Verdichtung über Infiltration wurde an diesen SiC-Volumenkörpern nicht durchgeführt, da kein Vakuumofen mit entsprechender Maximaltemperatur (mind. 1400°C , Schmelzpunkt von Silizium) verfügbar war. Dies könnte Inhalt von weiterführenden Untersuchungen sein.

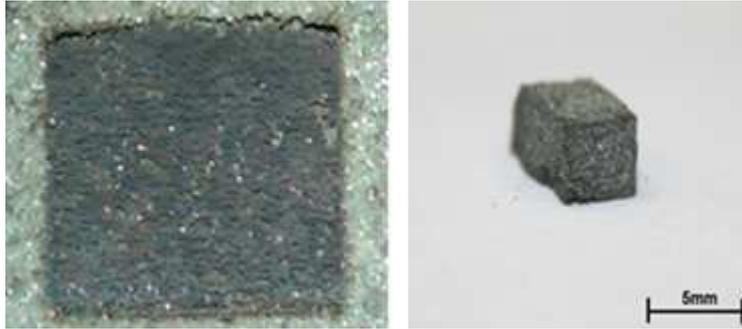


Abbildung 64: Lichtmikroskopaufnahme einer Einzelschicht (links), SiC-Volumenkörper (rechts)

Anstelle der Infiltration mit flüssigem Silizium zur Steigerung der Dichte bzw. Festigkeit wurde das Pulver SA-SiC der Parametrierung binderbasierter Systeme zugeführt.

3.4.5 Parametrierung binderbasierter Systeme

Das Siliziumpulver wurde in dieser Untersuchung vor der Bearbeitung in der EOSINT M280 mit dem Pulvertyp SA-SiC vermischt und in einer Kugelmühle homogenisiert. Danach wurde zur Verbesserung des Fließverhaltens jeweils eine Pulvertrocknung (200°C, 2h Haltezeit) durchgeführt. Das Silizium/Siliziumcarbid-Komposit wurde in den Mengenverhältnissen 25/75, 50/50 und 75/25 getestet und eine Parametrierung durchgeführt.

Beim Komposit Si/SA-SiC Typ 1 (25 Ma.-% Si und 75 Ma.-% SiC) wurde nach der Trocknung die Rieselfähigkeit mit dem Hall-Trichter bestimmt und eine Ausflusszeit von 8,02 s/50g gemessen, damit hat sich die Rieselfähigkeit durch die Zugabe des Siliziumpulvers bei gegebenen Mischungsverhältnissen um 5,05 s gegenüber dem Reinstoff SA-SiC verschlechtert. Dies ist unter anderem durch die Partikelform (plattig und kantig) des Siliziumpulvers begründet. Praktische Versuche zur Schichtgenerierung in der Anlage jedoch verliefen positiv, und damit konnte die Durchführung der Parametervariation fortgesetzt werden. Die Ergebnisse der sechs Versuchsreihen sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Parametrierung des Si/SiC Komposits (Mengenverhältnis 25/75)

P/V	10/50	10/100	10/150	10/200	10/250
	50/50	50/100	50/150	50/200	50/250
	100/50	100/100	100/150	100/200	100/250
	150/50	150/100	150/150	150/200	150/250
	200/50	200/100	200/150	200/200	200/250
P/H	10/100	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500

P/A	10/80	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500

V/H	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/100	250/200	250/300	250/400	250/500

V/A	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/80	250/200	250/300	250/400	250/500

H/A	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	300/80	300/200	300/300	300/400	300/500
	400/80	400/200	400/300	400/400	400/500
	500/80	500/200	500/300	500/400	500/500

Für dieses Si/SiC Komposit (25/75) konnte folgender Parametersatz gefunden werden:

Laserleistung P	Scangeschwindigkeit V	Strahlaufweitung A	Schraffurabstand H
100 W	100 mm/s	80 µm	100 µm

Auf Basis dieser Parameter wurden weitere Einzelschichten hergestellt und einer Analyse im REM unterzogen. Wie in Abbildung 65 ersichtlich findet ein Verbund beider Pulverkomponenten statt und die Benetzung der Binderphase (Silizium) ist gut, die SiC Partikel werden zum Teil vollständig von der Siliziumschmelze umschlossen. Es sind auch sehr deutlich die Scanvektoren des Lasers erkennbar bzw. die klare Abgrenzung zwischen diesen Vektoren. Das Siliziumpulver in den Randbereichen der Scanvektoren wird ebenfalls verflüssigt und die Schmelze konzentriert sich im Zentrum der Vektoren, wo auch die meiste Benetzung beobachtet werden kann. Ebenfalls ersichtlich ist möglicherweise bedingt durch den zu geringen Si-Gehalt (25 Ma.%) des Komposits die hohe Porosität.

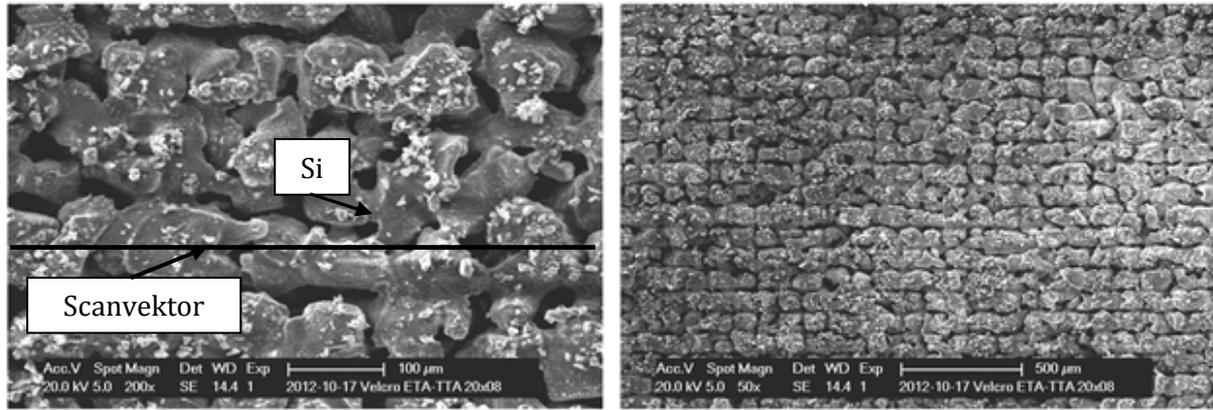


Abbildung 65: Silizium (Si)/Siliziumcarbid (SiC) Komposit (Mengenverhältnis 25/75), hergestellt in der EOSINT M280

Die bisherigen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass man durch Erhöhung des Siliziumgehalts eine Verbesserung der Dichte erreichen könnte. Aus diesem Grund wurden auch die anderen Mengenverhältnisse (50/50 und 75/25, Si/SiC) in der Kugelmühle homogenisiert und die Rieselfähigkeit bestimmt. Die Messung ergab bei einem Mengenverhältnis von 50/50 eine Ausflusszeit von 19,34 s mit unregelmäßigem Pulverfluss, mit zunehmendem Si-Gehalt sinkt demnach die Rieselfähigkeit deutlich. Bei 75/25 (Si/SiC) konnte aufgrund von Brückenbildung im Messtrichter keine Ausflusszeit gemessen werden. Die 50/50 Mischung wurde in die Anlage eingebracht, Versuche eine homogene Schicht für die Parametrierung zu generieren blieb erfolglos. Die Prozessoptimierung des Si-Pulvers bzw. die Recherche einer auf Basis dieser Erkenntnisse geeigneteren Pulverqualität wurde nicht durchgeführt.

Eine andere Variante der binderbasierten SiC-Systeme, die in dieser Arbeit parametrierung wurde, ist die Kombination aus SiC und dem Thermoplast Polyamid 12 (PA 12). Für die Verarbeitung von PA 12 musste eine Stahlbauplattform der EOSINT M280 modifiziert werden. Ein PA 12 Substrat mit einer Wandstärke von 10 mm wurde an die Form der Stahlplatte angepasst und danach miteinander verklebt.

Das PA 12/SiC Komposit wurde im Mengenverhältnis 25/75 in der Kugelmühle homogenisiert und der Parametrierung in der EOSINT M280 zugeführt. Die Beurteilung der Rieselfähigkeit ergab eine Ausflusszeit von 4,23 s, es zeigt sich in dieser Hinsicht also ein ähnliches Verhalten wie beim Si/SiC Komposit. Die Ergebnisse der Parametrierung sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Ergebnisse der Parametrierung des PA12/SiC Komposits (Mengenverhältnis 25/75)

P/H	10/100	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500

P/A	10/80	10/200	10/300	10/400	10/500
	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500

V/H	50/100	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/100	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/100	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/100	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/100	250/200	250/300	250/400	250/500

V/A	50/80	50/200	50/300	50/400	50/500
	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	150/80	150/200	150/300	150/400	150/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	250/80	250/200	250/300	250/400	250/500

H/A	100/80	100/200	100/300	100/400	100/500
	200/80	200/200	200/300	200/400	200/500
	300/80	300/200	300/300	300/400	300/500
	400/80	400/200	400/300	400/400	400/500
	500/80	500/200	500/300	500/400	500/500

Für dieses PA 12/SiC Komposit (25/75) konnte folgender Parametersatz gefunden werden:

Laserleistung P	Scangeschwindigkeit V	Strahlaufweitung A	Schraffurabstand H
7 W	50 mm/s	500 µm	100 µm

Auf Basis dieses Parametersatzes wurden Einzelschichten hergestellt und der REM-Analyse zugeführt (siehe Abbildung 66). Die Oberfläche der Schicht lässt bei diesem Komposit eine gute Benetzung des PA 12 Binders erkennen, die SiC-Partikel sind teilweise gänzlich umschlossen, die hohe Porosität ist wie beim Si/SiC-Komposit auch hier zu beobachten. Die Grünfestigkeit der Einzelschicht ist im Vergleich deutlich besser. Es wurde vermutet, dass die Duktilität des PA 12 [71] die mechanische Belastung durch den Beschichter absorbieren kann. Dies konnte durch die Herstellung von komplexeren Volumenkörpern bestätigt werden. Die Strukturen werden durch das umliegende Pulverbett unterstützt, wodurch auch Überhänge reproduzierbar gebaut werden konnten.

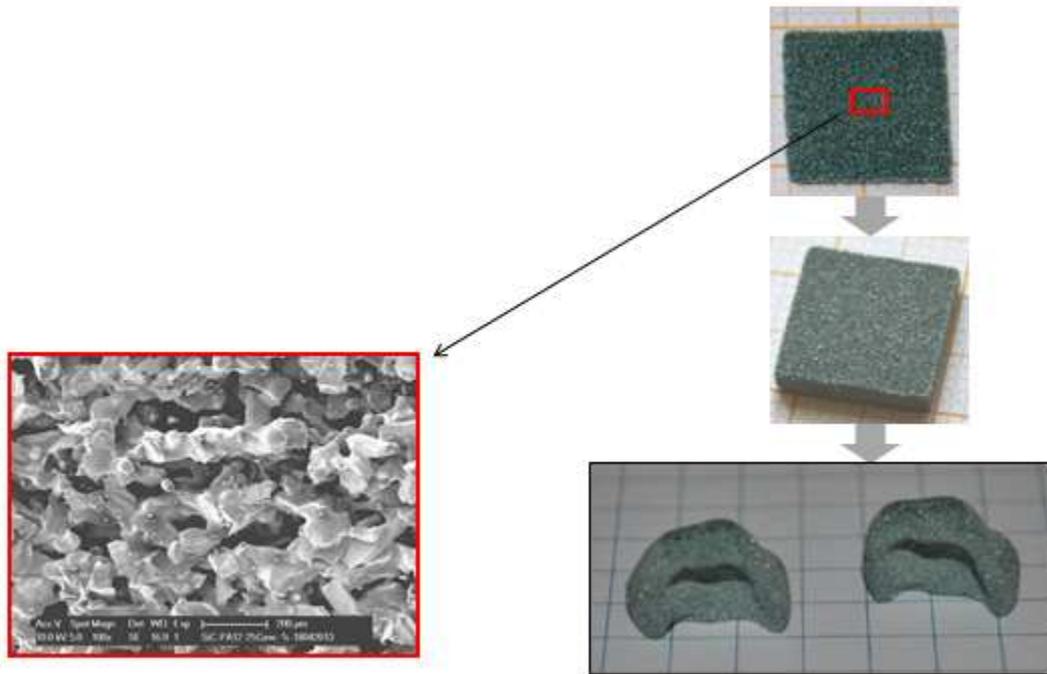


Abbildung 66: Chronologische Darstellung der Parametrierung binderbasierter SiC-Pulver (P = 7 W, V = 50 mm/s, A = 500 μ m, H = 100 μ m)

Die Untersuchung wurde an diesem Punkt beendet, es wurden also keine thermischen Analysen zur Erstellung von Temperaturprofilen für die Entbinderung und Sinterung durchgeführt.

4 Lithographisches Verfahren zur Probenherstellung

Keramische Bauteile können auch mit der auf Digital Light Processing (DLP) basierenden Stereolithographie hergestellt werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein neuer keramischer Füllstoff, die Nichtoxidkeramik Siliziumcarbid, für das Verfahren parametrieren. Ausgehend vom Ergebnis eines Screenings für geeignete SiC-Pulvertypen wurden, auf Basis der bestehenden Formulierung, Keramischlicker hergestellt und mit dem zur Probenherstellung eingesetzten Gerät Blueprinter Typ I strukturiert. Anschließend thermische Analysen lieferten die Prozessparameter für die thermische Prozessierung und mit den entbinderten und gesinterten Prüfkörpern die Grundlage für den angestrebten Verfahrensvergleich mit dem selektiven Laserschmelzprozess.

Bereits in vorangegangenen Arbeiten [11][14] konnte die erfolgreiche Parametrierung verschiedener keramischer Werkstoffe gezeigt werden (siehe Abbildung 67). Am Beispiel von Aluminiumoxid (Al_2O_3) konnte [14] an generativ gefertigten Prüfkörpern mit konventionell gefertigten Bauteilen vergleichbare mechanische Kennwerte (500 MPa Biaxialbiegefestigkeit, 99,60 % rel. Dichte) nachgewiesen werden.

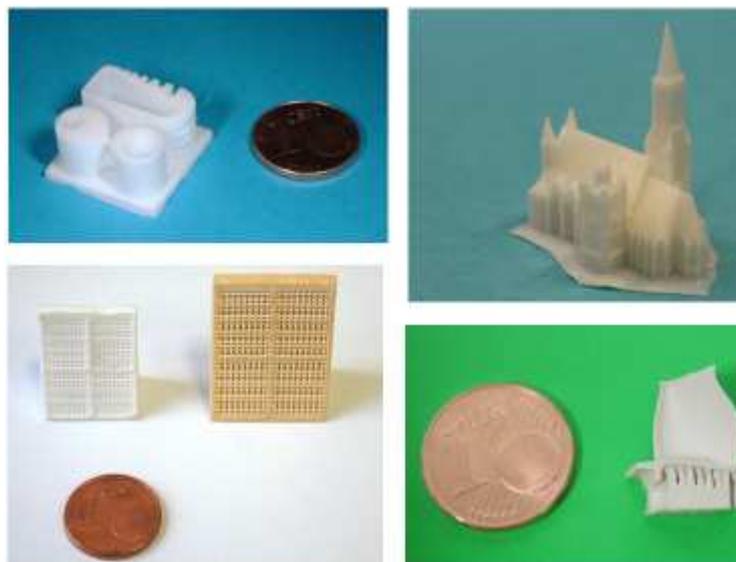


Abbildung 67: Verschiedene keramische Bauteile, gefertigt mit der auf DLP-basierenden Stereolithographie [13]

4.1 Materialien

Der verwendete Keramischlicker setzt sich aus einer mit einem Füllstoff vermengten Polymermatrix zusammen. Die Viskosität des Schlickers steigt dabei mit zunehmendem Füllgrad. Die Formulierung der Polymermatrix wurde in dieser Arbeit als Konstante behandelt, d.h. der Fokus lag auf dem Füllstoff und es wurde versucht, diesen an die Organik anzupassen.

Im nun Folgenden werden die Eigenschaften der einzelnen Komponenten (siehe Abbildung 68) aufgelistet, die Strukturformeln und die exakten Bezeichnungen sind im Anhang zu finden.

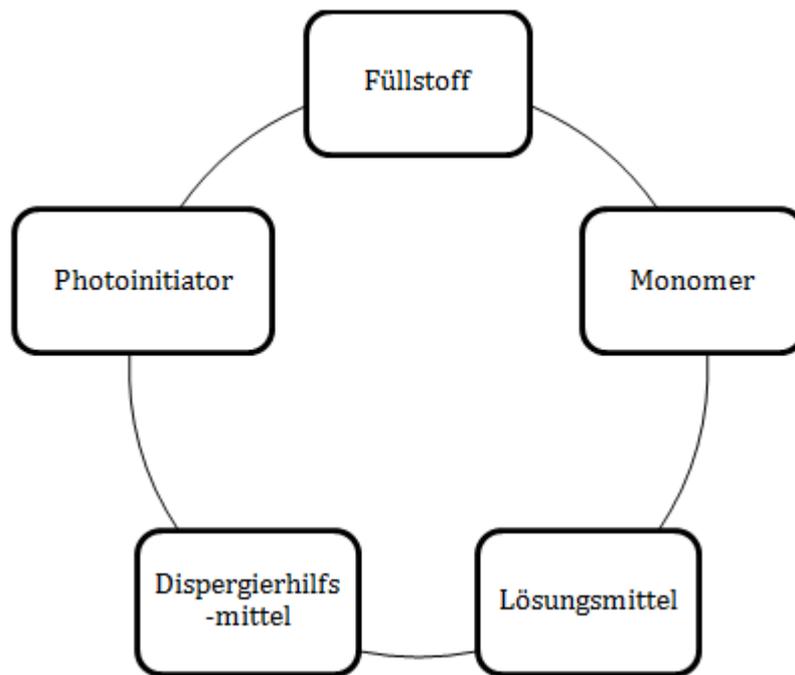


Abbildung 68: Graphische Darstellung der Schlickerkomponenten

4.1.1 Monomere

Als Monomer wurde ein tri-funktionelles Acrylat der Fa. Sartomer mit der Bezeichnung PA4 verwendet. In der folgenden Tabelle 19 sind die Eigenschaften dieses Monomers dargestellt.

Tabelle 19: Eigenschaften des verwendeten Basismonomers

Hersteller	SARTOMER Company Inc.
Bezeichnung	PA4
Molekulargewicht	470 g/mol
Strukturformel	k.A.
CAS-Nr.	k.A.

Zur Steigerung der Vernetzungsdichte im Grünkörper, sprich der Grünkörperfestigkeit, wurde ein Methacrylat (RM3) der Fa. Ivoclar Vivadent AG eingesetzt. Die Eigenschaften des Vernetzers sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Eigenschaften des verwendeten Methacrylats

Hersteller	Ivoclar Vivadent AG
Bezeichnung	RM3
Molekulargewicht	470 g/mol
Strukturformel	k.A.
CAS-Nr.	k.A.

4.1.2 Lösungsmittel

Um die Viskosität des Keramikschlickers regulieren zu können (Weichmacher) wurde Polypropylenglycol (PPG) mit einem Molekulargewicht $M_n \sim 425$ verwendet. Die Eigenschaften sowie Herstellerangaben sind in Tabelle 21 angeführt.

Tabelle 21: Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels

Hersteller	Sigma-Aldrich Handels GmbH
Bezeichnung	PPG-425
Molekulargewicht	425 g/mol
Strukturformel	k.A.
CAS-Nr.	25322-69-4

4.1.3 Dispergierhilfsmittel

Mithilfe des Dispergierhilfsmittels wird eine Stabilisierung des keramischen Füllstoffs in der Polymermatrix erreicht, die Bildung von Agglomeraten reduziert. Das Additiv ummantelt die Füllstoffpartikel in Form von langkettigen Molekülen (sterische Stabilisierung). Die gleichmäßige Füllstoffverteilung in der Matrix und das Fehlen von Agglomeraten als Rissausgangspunkt führen zu besseren mechanischen Eigenschaften des gesinterten Bauteils.

Die Eigenschaften des verwendeten Dispergierhilfsmittels Disperbyk-111 der Fa. BYK-Chemie ist in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Eigenschaften des verwendeten Dispergierhilfsmittels

Hersteller	BYK-Chemie GmbH
Bezeichnung	Disperbyk-111
Molekulargewicht	k.A.
Strukturformel	k.A.
CAS-Nr.	189120-90-9

4.1.4 Photoinitiator

Bei der lichtinduzierten Härtung wurde die radikalische Polymerisation durch einen Initiator mit der Bezeichnung K69 ausgelöst. Für die thermische Härtung kam der handelsübliche Initiator Dibenzoylperoxid der Fa. Röhm zum Einsatz (siehe Tabelle 23).

Tabelle 23: Eigenschaften der verwendeten Initiatoren für die thermische und lichtinitiierte Härtung

Hersteller	Röhm GmbH & Co. KG	Ivoclar Vivadent AG
Bezeichnung	Dibenzoylperoxid	K69
Molekulargewicht	242.23 g/mol	k.A.
Strukturformel	k.A.	k.A.
CAS-Nr.	94-36-0	k.A.

4.1.5 Füllstoff

Im Sinne eines Vergleichs wurde ausschließlich Siliziumcarbid als Füllstoff verwendet. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Nichtoxidkeramik sind in Tabelle 5 dargestellt. Neben hochreinen Varianten (> 97,50 % SiC) wurden auch Ready-To-Press Pulvertypen von unterschiedlichen Herstellern (z.B. H.C.Starck) hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit getestet. Der vergleichsweise hohe Anteil (bis zu 30 %) von freiem Kohlenstoff (Graphit) ist ein typisches Merkmal dieser Ready-To-Press Typen. Alle getesteten Pulver und deren Eigenschaften sind in Tabelle 25 dargestellt.

4.1.5.1 Sinteradditive

Siliziumcarbid besitzt eine sehr geringe Sinteraktivität bzw. ist die erforderliche Sintertemperatur von 2100 °C nur mit hohem anlagentechnischem Aufwand verbunden. Nun gibt es mehrere Möglichkeiten, dieser Problematik zu begegnen:

- Additive zur Steigerung der Sinteraktivität
- Additive zur Flüssigphasensinterung
- Additive zur Bildung von reaktionsgebundenem Siliziumcarbid

4.1.5.1.1 Sinteraktivität

Um eine gesteigerte Sinteraktivität zu erreichen werden die Elemente Bor mit einem Anteil von 1-2 Ma.-% zugesetzt [69]. Bor wirkt dabei an den Sinterkontakten als Aktivator.

4.1.5.1.2 Flüssigphasensinterung

Ein Additiv zur Flüssigphasensinterung (Liquid Phase Sintering) ist ein Pulversystem, bestehend aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Yttriumoxid (Y_2O_3) im Mischungsverhältnis von 3:2. Typische Mengenanteile sind 4 - 6 Ma.-% [1]. In diesem Fall bildet die oxidkeramische Sekundärphase im Gegensatz zu Siliziumcarbid eine flüssige Phase aus und verschließt so die Gesamtporosität des Bauteils. Während dieses Vorgangs kommt es zur Bildung von Gasprodukten, was wiederum den Einsatz von Drucksinteranlagen notwendig macht. Würden SiC-Bauteile ohne Druckbeaufschlagung einer thermischen Prozessierung unterzogen werden, kommt es zum Aufquellen der Struktur und somit zum Bauteilversagen.

4.1.5.1.3 Reaktionsgebundenes Sekundär-Siliziumcarbid

Eine weitere Option ist die Bildung von reaktionsgebundenen Sekundär-Siliziumcarbid. Hierzu wird dem SiC-Primärpulver ein Masseanteil von bis zu 30 % (H.C.Starck) an freiem Kohlenstoff beigemischt und in Form gepresst. Danach wird das Bauteil in einem Vakuumofen mit flüssigem Silizium infiltriert. Das flüssige Silizium reagiert mit dem vorhandenen Kohlenstoff zum besagten Sekundär-SiC, wodurch relative Dichten von über 99 % [1] erreicht werden können.

4.1.6 Polymerisation

Bei der Polymerisation handelt es sich um eine Polymerbildungsreaktion die auf Kettenwachstum beruht. Ausgangspunkt bzw. Voraussetzung für die Polymerisation ist ein niedermolekulares, reaktionsfähiges Monomer, das sich unter Aufbrechen einer Doppelbindung oder durch Ringspaltung zu Polymermolekülen (Makromolekülen) aneinanderreihet. Die schematische Darstellung der Kettenwachstumsreaktion wird in Abbildung 69 gezeigt [72].

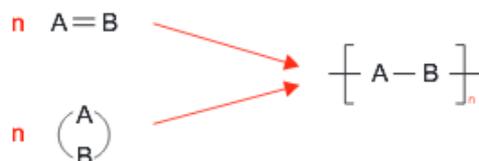


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation [72]

Die Länge des entstehenden Makromoleküls wird durch die Anzahl der beteiligten Einzelmoleküle bestimmt. Die kinetischen Vorgänge in der Kettenpolymerisation können in folgende Teilschritte gegliedert werden [72]:

- Initiierung / Startreaktion
- Kettenwachstumsreaktion
- Kettenübertragungsreaktion
- Kettenabbruchreaktion

Für die Initiierung der Kettenpolymerisation wird ein reaktives Zentrum benötigt, dabei kann zwischen radikalischer, anionischer, kationischer und koordinativer Polymerisation entsprechend der Art des verwendeten reaktiven Zentrums unterschieden werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die radikalische Polymerisation verwendet, die einzelnen Teilreaktionen werden nun kurz anhand eines Vinylmonomers erläutert.

4.1.6.1 Initiierung / Startreaktion

Die radikalische Polymerisation wird durch reaktive Teilchen (Radikale), die ein ungepaartes Elektron besitzen, ausgelöst. Diese Radikale werden bei der lichtinitiierten radikalischen Polymerisation durch den Zerfall eines Initiatormoleküls erzeugt, dessen Zerfall durch Strahlung (z.B. sichtbares oder UV-Licht) ausgelöst wird. Die Radikale verbinden sich mit den Vinylmonomeren unter Aufbrechen der C-C Doppelbindung und der erneuten Bildung von Radikalen (siehe Abbildung 70) [72].

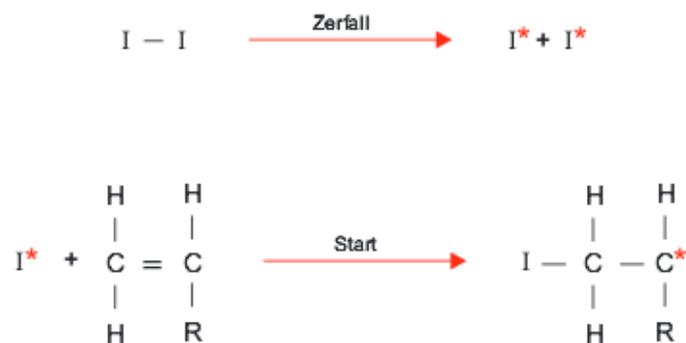


Abbildung 70: Initiierung / Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation [72]

4.1.6.2 Kettenwachstumsreaktion

Jedes neu hinzukommende Monomer reagiert in Gegenwart eines Radikals unter Aufbrechen der C-C Doppelbindung und fortlaufender Additionsreaktion [72].

4.1.6.3 Kettenübertragungsreaktion

Bei der Kettenübertragungsreaktion wird der aktive Kopf des wachsenden Kettenmoleküls auf ein bisher inaktives Molekül M-H übertragen. Das auf diese Art neu gebildete Radikal M* kann zum Ausgangspunkt einer neuen Kette werden. Diese Kettenübertragung ist u.a. von besonderer Bedeutung für die Herstellung von Pfropfcopolymeren sowie für die Möglichkeit von Kettenverzweigungen (siehe Abbildung 71) [72].



Abbildung 71: Kettenübertragungsreaktion [72]

4.1.6.4 Kettenabbruchreaktion

Die Kettenabbruchreaktionen führen mit dem Verschwinden der reaktiven Zentren zu einem Wachstumsende des Makromoleküls. Wichtige Abbruchreaktionen sind die Rekombination und die Disproportionierung. Bei der Rekombination treffen zwei reaktive Endgruppen aufeinander und bilden ein inertes Polymer und bei der Disproportionierung reagieren zwei Radikale unter Bildung einer gesättigten sowie ungesättigten Verbindung, d.h. nur mit Einfachbindung bzw. einer C-C Doppelbindung [72].

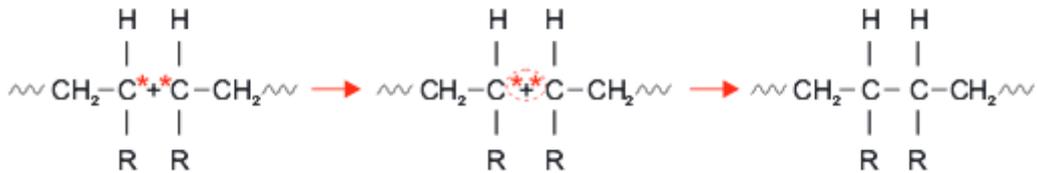


Abbildung 72: Kettenabbruchreaktion durch Rekombination [72]

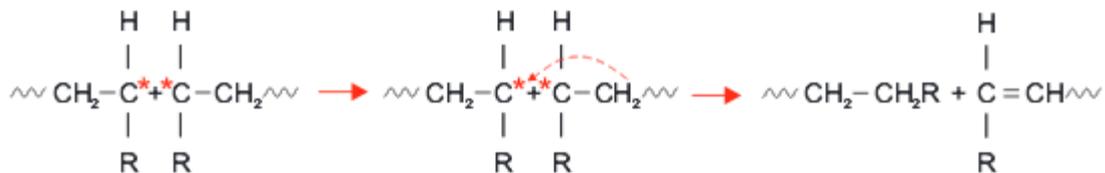


Abbildung 73: Kettenabbruchreaktion durch Disproportionierung [72]

4.2 Keramischlicker

4.2.1 Formulierung auf Acrylatbasis

Die Schlickerformulierung RF3-MH basiert auf einer vorangegangenen Arbeit [11] und setzt sich aus einem tri-funktionellen Acrylat (PA4) bzw. einem Methacrylat (RM3) zusammen. Weitere Bestandteile sind, wie in Abschnitt beschrieben, ein Dispergierhilfsmittel (A1), ein Lösungsmittel (L3 (425)) und der Photoinitiator (K69). Der Füllgrad wurde auf 36,50 Vol.-% festgelegt, dies entspricht einer gemessenen Viskosität von 13 Pa.s, damit liegt der Wert innerhalb der Grenzen, hinsichtlich der Verarbeitbarkeit im Blueprinter Typ I (20 Pa.s). Versuche in der Materialwanne haben auch gezeigt, dass der Schlicker niedrigviskos genug ist um selbstständig nachzufließen. Damit wurde auf den Einsatz der Bodenrakel, siehe Abschnitt 2.5.1.2, in diesen Untersuchungen verzichtet. In der Materialwanne zeigte sich bei der Verwendung der Bodenrakel in Kombination mit den abrasiven Eigenschaften der SiC-Partikel bereits nach einem Baujob (D10H10 Zylinder mit 200 Schichten) eine unvermeidbare Trübung der Wannenoberfläche.

Tabelle 24: Schlickerformulierung RF3-MH

RF3-MH	
1.00 g	A1
9.00 g	PA4
5.62 g	RM3
6.62 g	L3 (425)
0.05 g	K69
38.50 g	SiC

4.2.2 Herstellung

Für die Herstellung der Schlickermischungen wurden die flüssigen Komponenten mit Hilfe einer Einwegpipette in einen Mischbecher für Speedmixer™ eingewogen und im Anschluss daran der Photoinitiator beigemischt. Dieser wurde unter Verwendung eines Magnetrührers vom Typ RCT basic IKAMAG™ bei 400U/min und 35°C in der Flüssigkeitsmischung gelöst. Das eingewogene SiC-Pulver wurde der Organik hinzugefügt und der Schlicker im Speedmixer™ DAC 150 FVZ bei 3200U/min homogenisiert.

4.2.3 Charakterisierung

4.2.3.1 Durchhärtungstiefe

Bei der Verarbeitung von hochgefüllten Keramischlickern mittels lithographiebasierender Fertigungsverfahren ist die Entstehung von Streulicht ein wichtiger Einflussfaktor für die

erreichbare Durchhärtungstiefe D_p . Dieser Streulichteffect, berücksichtigt in Gleichung 4.1 durch den Streuungsterm Q , entsteht beim Auftreffen des Lichts auf die Oberfläche des Keramikschlickers, bedingt durch die Partikelgröße (feine Pulver erzeugen viele Streuzentren) und die Brechungsindizes von Harz und Füllstoff. Die Einflussfaktoren auf die Durchhärtungstiefe D_p sind [73][74] in Gleichung 4.1 dargestellt:

$$D_p = \frac{2}{3} * \frac{d_{50}}{Q * \Phi}$$

Gleichung 4.1

$$Q = \frac{h}{\lambda} * \Delta n^2$$

Gleichung 4.2

$$\Delta n^2 = (n_{Pulver} - n_{Harz})^2$$

Gleichung 4.3

D_p ... Durchhärtungstiefe [μm]

d_{50} ... Mittlerer Partikeldurchmesser [μm]

Q ... Streuungsterm [1]

Φ ... Volumsfüllgrad des Schlickers [1]

h ... Interpartikulärer Abstand [μm]

λ ... Wellenlänge des Lichts [μm]

n_{Pulver} ... Brechungsindex des Pulvers [1]

n_{Harz} ... Brechungsindex des Harzes [1]

Diese mathematische Abschätzung dient lediglich dem besseren Verständnis der relevanten Einflussfaktoren. In dieser Arbeit wurde die Durchhärtungstiefe ausschließlich experimentell bestimmt. Dabei wurde der betreffende Schlicker auf eine PET-Folie aufgebracht und im Anschluss in die leere Silikonwanne des Geräts zur Probenherstellung (Blueprinter Typ I) gelegt. Als Belichtungsgeometrie wurde eine Scheibe ($\varnothing 10\text{mm}$) gewählt und für die Auswertung eine Mikrometerschraube verwendet. Es wurden für jeden Parametersatz 5 Messungen durchgeführt und die Belichtungsdauer von 5 s bis 25 s bei voller Lichtintensität (43 mW/cm^2) variiert. In praktischen Versuchen konnte ein optimaler Bereich für die Durchhärtungstiefe bestimmt werden, dieser liegt beim 4- bis 6-fachen der verwendeten Schichtdicken (bspw. $100 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ bei $25 \mu\text{m}$ dicken Schichten). Ein Vorteil einer relativ großen Eindringtiefe liegt im verbesserten Schichtverbund. Durch die mehrmalige Belichtung der vorhergehenden Schichten erhöht sich die Vernetzung an den Grenzflächen deutlich. An diesen Flächen bildet sich, bedingt durch die Sauerstoffatmosphäre, eine Inhibierungsschicht, d.h. ein unvollständig polymerisierter Bereich. Dieser Effekt ist erwünscht und unterstützt den Verbund zwischen den Schichten.

4.2.3.2 Viskosität

Einen wesentlichen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Schlickers hat dessen Viskosität. Die Materialverdrängung durch die Bauplattform und die prozesssichere Benetzung des Wannensbodens müssen möglich bzw. gewährleistet sein. Der Maximalwert der Viskosität wurde experimentell durch [75] für den Blueprinter Typ I bestimmt und liegt bei 20 Pa.s. Die Viskosität wurde mit einem Anton Paar MCR 300 Rheometer am Institut für Angewandte Synthesechemie der Technischen Universität Wien durchgeführt.

4.3 Materialscreening (Füllstoff)

Im Materialscreening wurden fünf verschiedene Siliziumcarbidpulver verwendet, Angaben zu physikalischen Eigenschaften und der genauer Zusammensetzung können Tabelle 25 entnommen werden. Der Füllgrad wurde in diesem Screening, wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt und begründet, konstant bei 36,50 Vol.-% gehalten. Das Ziel dieses Materialscreenings war die Identifikation eines geeigneten Füllstoffs, der in der Formulierung RF3-MH eine ausreichende Lagerstabilität und Durchhärtungstiefe besitzt. Weiters sollte der gleiche Pulvertyp (Typ Nr. 5, siehe Tabelle 25), der auch im selektiven Laserschmelzprozess verwendet wurde auf Prozesskompatibilität getestet werden.

Tabelle 25: Eigenschaften der getesteten SiC-Pulvertypen [76][77]

Nr.	Bezeichnung	Hersteller	SiC Typ d ₅₀ Spez. Oberfläche	C-Anteil*	Sonst. Bestandteile
1	E-SINSIC 15	ESK-SiC	α-SiC	0,1 %	k.A.
			600 nm		
			15 m ² /g		
2	SIKA ABR I (F600, F800, F1000)	Saint-Gobain	α-SiC	0,2 %	0,10 % Si
			9,3 μm - 4,5 μm		0,15 % SiO ₂
			0,2 - 0,4 m ² /g		0,10% Fe ₂ O ₃
3	SINTEX 15C	Saint-Gobain	α-SiC	0,2 %	0,05 % Si
			670 nm		0,75 % SiO ₂
			15,0 m ² /g		0,85 % Tot. O ₂
4	StarCeram S UF05	H.C.Starck	α-SiC	30 %	k.A.
			550 nm		
			5 m ² /g		
5	SiC Mesh 200-450	Sigma Aldrich	α-SiC	0,1 %	k.A.
			74 μm - 25 μm		
			0,02 - 0,07 m ² /g		

* Freier Kohlenstoff in Form von Graphitpulver

Als Eckpunkte der Untersuchung wurde der Einfluss der Partikelgröße und der Reinheit festgelegt. Ein Qualitätsmerkmal von pulverförmigen Ausgangsmaterialien ist die Pulverreinheit, d.h. in wie fern das Basismaterial mit Verunreinigungen dotiert ist. Am Beispiel von Siliziumcarbid sieht man, dass hochreines SiC eine glasgrüne Färbung mit leichter Transluzenz besitzt, während SiC für abrasive Anwendungen (z B. Schleifmittel) durch die Verunreinigung mit Al₂O₃ eine grau-schwarze Färbung aufweist. Zusätzlich werden seitens des Herstellers andere Komponenten dem SiC Pulver beigemischt um bspw. die typische Sinterträchtigkeit zu überwinden oder über die Infiltration mit Silizium Sekundär-SiC zu erzeugen. In diesem Zusammenhang wurden SiC-Pulvertypen (1 bis 5) mit unterschiedlicher Reinheit und Zusammensetzung in der Schlickerformulierung getestet. Die Beurteilung erfolgte in zwei Schritten, zuerst wurde nach der Homogenisierung über eine visuelle Kontrolle die Schlickerkonsistenz überprüft und danach die Viskosität gemessen.

In der Schlickerformulierung RF3-MH wird der Photoinitiator K69 eingesetzt um die lichtinitiierte Polymerisation auszulösen. Das Pulver von H.C.Starck besitzt einen hohen Anteil an freiem Kohlenstoff (30 Ma.-%) in Form von Graphit. Dieses Additiv wird nach der Formgebung für die Infiltration mit flüssigem Silizium benötigt. Das flüssige Infiltrat verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Sekundär-SiC und verschließt so die Porosität des gesinterten Presslings. Bei der Schlickerherstellung mit dem Pulver von H.C.Starck (Typ 4) als Füllstoff konnte nach der Homogenisierung im Rotationsmischer (Speedmixer™) eine vollständige Aushärtung der gesamten Schlickerformulierung beobachtet werden.

Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist eine katalytische Wirkung der Kohlenstoffpartikel auf die Polymermatrix. Die radikalische Polymerisation wird demnach nicht durch den lichtinitiierten Zerfall der Photoinitiators unter Bildung von freien Radikalen ausgelöst sondern direkt durch den Kohlenstoff. Die C-Partikel werden durch die Homogenisierung gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt. Unterstützt wurde der Verdacht des Einflusses des freien Kohlenstoffs in einem ersten Schritt durch die Herstellung einer RF3-MH Schlickermischung ohne K69, es zeigte sich das gleiche Ergebnis, eine vollständige Aushärtung. Zum Vergleich wurden zwei weitere Pulver (Typ 1 und Typ 3) unter den gleichen Bedingungen in die RF3-MH Formulierung eingebracht. Beide Pulver besitzen eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung wie Typ 4 ($d_{50} = 600 - 670 \text{ nm}$) von H.C.Starck. Mit diesem Vergleich sollte ein Einfluss der Partikelgröße ausgeschlossen werden, so wurden zwei Schlickermischungen RF3-MH hergestellt und jeweils Typ 1 und Typ 3 als Füllstoff eingesetzt. Nach der Homogenisierung konnte in beiden Fällen keine Aushärtung des Schlickers nachgewiesen werden, die Viskositätsmessungen ergaben $12 \pm 2 \text{ Pa.s}$.

Damit kann eine katalytische Wirkung des freien Kohlenstoffs nicht ausgeschlossen werden.

Die Pulvertypen 2 und 5 besitzen einen ähnlichen Gehalt an freiem Kohlenstoff wie Typ 1 und 3, die Homogenisierung in der RF3-MH Formulierung verlief auch bei diesen Füllstoffen erfolgreich, d.h. ohne dass eine Aushärtung beobachtet werden konnte. Abgesehen von Typ 4

wurden alle anderen Pulver aus Tabelle 25 einer Durchhärtungstiefemessung unterzogen, die Ergebnisse sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Messungen wurden direkt im Gerät Blueprinter Typ I unter Verwendung einer PET-Folie durchgeführt und die maximale Lichtintensität von 43 mW/cm^2 gewählt. Nach der Belichtung wurde überschüssiger Schlicker vorsichtig entfernt und die Durchhärtungstiefe mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Bei den Pulvertypen 1 und 3 konnte selbst bei maximaler Belichtungsdauer (25 s) keine Durchhärtungstiefe festgestellt werden.

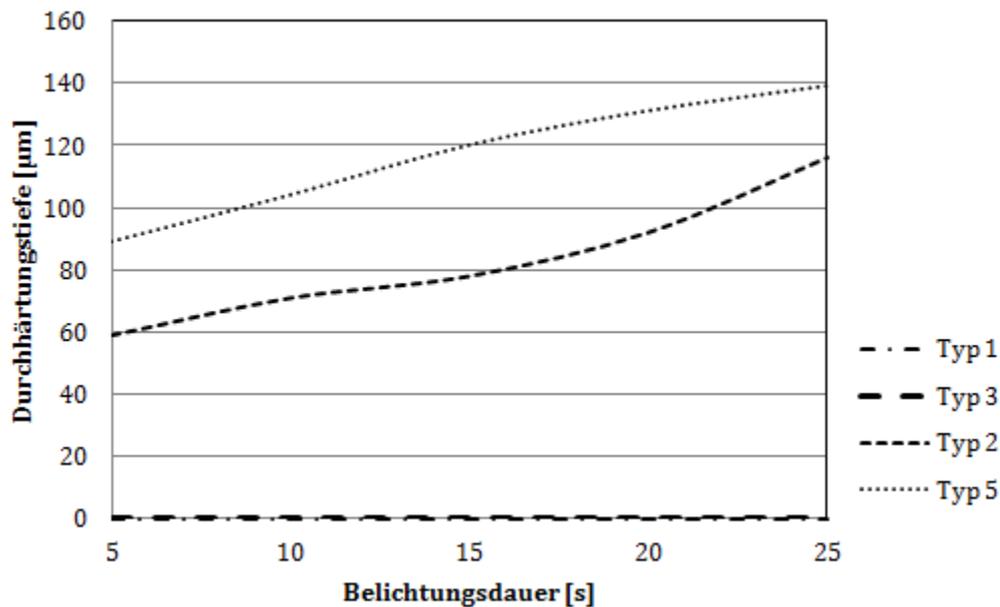


Abbildung 74: Ergebnis der Durchhärtungstiefemessung der SiC-Pulvertypen

Die Pulvertypen 2 und 5 zeigen ein deutlich besseres Ergebnis, bei beiden Pulvern konnte bei 25 s Belichtungsdauer eine Durchhärtungstiefe von über $100 \mu\text{m}$ gemessen werden. Damit sind diese Füllstoffe für die Herstellung von Probekörpern geeignet. Verfälscht wird das Ergebnis jedoch durch die Unterschiede in der Partikelgröße, wobei Pulvertyp 5 hier mit einer Größensfraktion von $25 - 74 \mu\text{m}$ mit Abstand den größten Einfluss nimmt. Bei Typ 2 liegt der d_{50} mit $9,30 \mu\text{m}$ um den Faktor 15 höher als bei den Typen 1 und 3, es wird mit der Mikrometerschraube also ein Mindestwert von $9,30 \mu\text{m}$ gemessen. Diese Erkenntnisse erforderten eine genauere Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße.

Hierzu wurden vom Pulvertyp 3 die Körnungen FEPA F800 ($d_{50} = 6,50 \mu\text{m}$) und FEPA F1000 ($d_{50} = 4,50 \mu\text{m}$) ebenfalls getestet. Diese Qualitäten verhielten sich bei der Schlickerherstellung ähnlich problemlos wie die FEPA F600 ($d_{50} = 9,30 \mu\text{m}$) Körnung, hinsichtlich der Durchhärtungstiefe zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede. Die Ergebnisse der Messungen (siehe Abbildung 75) deuten auf eine konstante Abnahme der Durchhärtungstiefe bezogen auf die Partikelgröße hin.

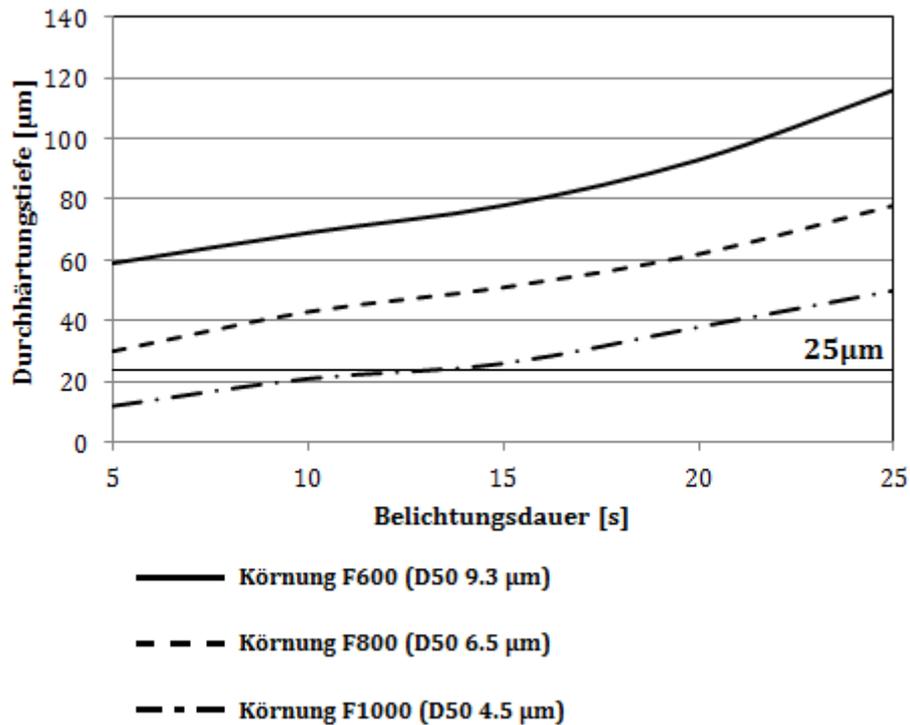


Abbildung 75: Durchhärtungstiefe in Abhängigkeit zur Belichtungsdauer und Partikelgröße

Neben dem Einfluss des freien Kohlenstoffs ist also auch die Partikelgröße ein Einflussfaktor auf die Prozesskompatibilität. Wenn bei einem d_{50} von $4,50 \mu\text{m}$ (FEPA F1000) bei maximalen Bauparametern (25 s Belichtungsdauer und 43 mW/cm^2 Lichtintensität) nur $49 \pm 4 \mu\text{m}$ Durchhärtungstiefe gemessen werden konnten und sich dieser Trend fortsetzt ist damit eine mögliche Erklärung für das schlechte Ergebnis von Typ 1 und 3 gefunden. Berücksichtigt man die Ergebnisse aus [11], so kann festgehalten werden, dass mit der Formulierung RF3-MH oxidkeramische Pulver ähnlicher Partikelgröße homogenisiert und Durchhärtungstiefen von $> 100 \mu\text{m}$ (5 s Belichtungsdauer und 43 mW/cm^2 Lichtintensität) im Gerät Blueprinter Typ I gemessen werden konnten. Die mangelhafte Durchhärtungstiefe ist also nicht ausschließlich durch die Partikelgröße, sondern auch durch den materialabhängigen Brechungsindex begründet. Dies und weitere Aspekte werden im Abschnitt 4.3.1 näher behandelt.

4.3.1 Lichtstreuung an SiC-Nanopartikeln

Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, dass die Partikelgröße der getesteten Pulver Einfluss auf die Durchhärtungstiefe hat. Dies wird durch die Gleichung 4.1 bestätigt, weitere Einflussfaktoren sind die Brechungsindizes von Organik und Füllstoff. Aus [78] ist bekannt, dass bei Lichtwellen zwei Phänomene auftreten können, Beugung und Interferenz. Bei der Beugung werden die Lichtwellen abgelenkt, also gebeugt und bei der Interferenz kommt es zu einer Überlagerung der Wellen, vergleichbar mit Wasserwellen. Dabei kann es zur Addition oder Eliminierung der Wellen kommen.

Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Keramikschlickers handelt es sich um eine partikelgefüllte Suspension. Das Licht des DLP-Projektors trifft also von unten kommend auf den Schlicker und wird sowohl von der Organik wie auch vom Füllstoff gebrochen, reflektiert, absorbiert oder gestreut (siehe Abbildung 77). Dieser Streueffekt hat nicht nur Einfluss auf die laterale Auflösung der hergestellten Grünkörper, es wird auch die Eindringtiefe bzw. die Durchhärtungstiefe verändert. Es kommt im Schlicker zu Einfach- und Mehrfachreflexionen und am Ende zu einer Absorption des einfallenden Lichts. Die radikalische Polymerisation, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommt wird im Fall der Verwendung des Photoinitiators K69 lichtinitiiert ausgelöst. Die lokale Polymerisationsrate wird von der absorbierten Lichtintensität, bezogen auf ein bestimmtes Organikvolumen, bestimmt. Man kann also festhalten, dass der Streueffekt des auftreffenden Lichts für eine mangelhafte Durchhärtungstiefe, aber auch für eine Verschlechterung der lateralen Auflösung unter anderem verantwortlich gemacht werden kann [75].

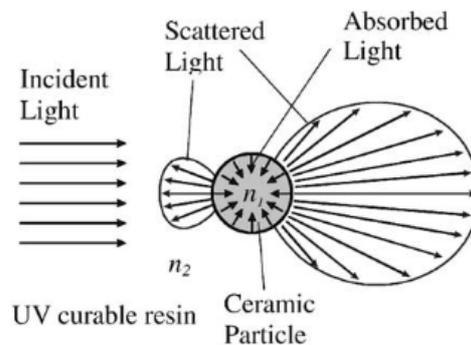


Abbildung 76: Schematische Darstellung – Lichtstreuung und Absorption in einem optisch inhomogenen Medium, gefüllt mit Keramikpartikeln [79]

Die Messergebnisse aus Abschnitt 4.3 belegen, wie eingangs erwähnt, eine Abnahme der Durchhärtungstiefe bei abnehmender Partikelgröße. Für Pulvertyp 1 und 3, jeweils mit einem d_{50} von 600 nm bzw. 670 nm konnte bei einem Füllgrad von 36,50 Vol.-% keine Aushärtung des Schlickers festgestellt werden. Entsprechend der zuvor behandelten Einflüsse wird das Licht des DLP-Projektors von SiC-Partikeln, bedingt durch den, im Vergleich zu Oxidkeramiken gleicher Partikelgröße, höheren Brechungsindex stärker gestreut. Es liegt die Vermutung nahe, dass die erhöhte Brechung die Eindringtiefe des Lichts gegen Null gehen lässt und somit der Photoinitiator der Schlickerformulierung nicht durch die auftreffenden Photonen angeregt wird. Die Wellenlänge λ des DLP-Projektors beträgt 455 nm, d.h. blaues bis nah-ultraviolettes Licht. Werden nun Füllstoffqualitäten verwendet, deren Partikelgröße kleiner als die Wellenlänge λ sind (siehe Abbildung 77), so ist aus [79][78] bekannt, dass es zu einer veränderten Lichtbrechung kommt.

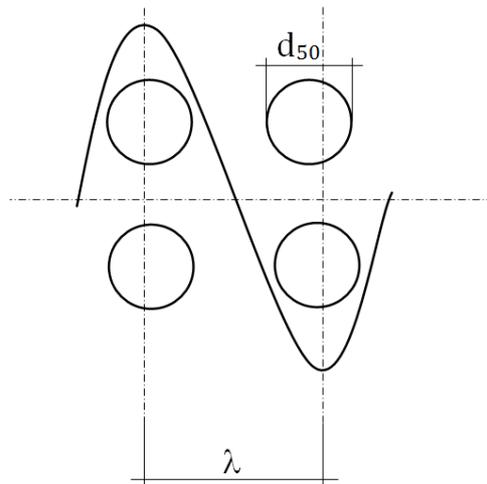


Abbildung 77: Schematische Darstellung – Lichtstreuung an freien Nanopartikeln

Problematisch in diesem Zusammenhang ist die gleichmäßige Homogenisierung der Nanopartikel im Schlicker, da beim Einbringen von Nanopartikeln in eine flüssige Polymermatrix eine Agglomerationsneigung beobachtet werden kann [80]. Möglichkeiten zur Verbesserung der Homogenisierung bzw. zum Aufbrechen von stabilen Agglomeraten wurden in [14] vorgestellt.

Nanopartikel beeinflussen nicht nur die optischen Eigenschaften, bedingt durch ihre große Oberflächenenergie haben sie eine starke Tendenz zur Agglomeration. Bereits bei Raumtemperatur kommt es zur Ausbildung von mechanisch stabilen Agglomeraten [81]. Die Verwendung von SiC-Nanopartikeln ($< 455 \text{ nm}$) in Kombination mit der Formulierung RF3-MH hätte also in der Theorie zwei Vorteile, eine höhere Durchhärtungstiefe, bedingt durch die geringere Lichtstreuung, und eine stärkerer Verdichtung im Sinterprozess. In der Praxis werden die Streueffekte jedoch durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst, die durch die mathematischen Modelle von [73][82][74] möglicherweise nicht vollständig abgedeckt sind, der Einfluss von Nanopartikeln kann also nur entweder experimentell oder durch Simulation individuell beurteilt werden [75].

Für eine experimentelle Beurteilung wurde ein SiC Nanopulver (Größenfraktion 25 - 250 nm) der Fa. PlasmaChem GmbH verwendet und ein Schlicker (Formulierung RF3-MH) hergestellt. Die Homogenisierung erfolgte über den Speedmixer (3500 U/min, Dauer 10 min). Es konnte der Füllgrad von 36,50 Vol.-% eingestellt und eine Viskosität von 12 Pa.s gemessen werden. Damit lag der Wert um ca. 1 Pa.s unter jenen der bei Pulvertyp 3 gemessen wurde. Die Messung der Durchhärtungstiefe im Blueprinter Typ I ergab keine Aushärtung. Gründe hierfür könnten in der mangelhaften Dispergierung liegen oder im Streuungsterm Q in Gleichung 4.1. Eine weiterführende Untersuchung dieses Problems wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt und wurde damit in den Ausblick verschoben.

4.3.2 Sedimentationsproblematik von Pulvertyp 5

Für den selektiven Laserschmelzprozess wurde ein SiC-Pulver (Typ 5) der Fraktion 25 - 74 μm und einer Reinheit von 98,70 % der Fa. Sigma-Aldrich Handels GmbH verwendet. Im Zuge der Grünkörperherstellung (siehe Abbildung 81) konnte eine andere Problematik identifiziert werden. Nach der Homogenisierung im Speedmixer™ kommt es aufgrund der Partikelgröße zur Sedimentation des Pulvers. Der Füllstoff ist im Schlicker nicht stabil und macht so eine prozesssichere Verwendung unmöglich. Für die Bestimmung der Sedimentationsdauer wurde der zu untersuchende Schlicker in eine Glas-Eprouvette (\varnothing 10 mm) bis zu einer Höhe von 15 mm eingefüllt und in senkrechter Position gelagert. Danach wurde die Dauer bis zur vollständigen Sedimentation mit einer Stoppuhr bestimmt.

Versuche zeigten eine vollständig abgeschlossene Sedimentation nach 26 Minuten (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%). Nun war es notwendig Möglichkeiten zu finden, die Stabilität des Schlickers zu erhöhen. Hierzu wurden zwei Ansätze untersucht.

- Erhöhung des Masseanteils an Dispergierhilfsmittel
- Verwendung eines Verdickungsmittels als Schlickeradditiv

4.3.2.1 Erhöhung des Masseanteils an Dispergierhilfsmittel

In der Formulierung RF3-MH wird ein Masseanteil von 1 % [11] Dispergierhilfsmittel Disperbyk-111 (A1) der Fa. BYK-Chemie eingesetzt. Um die Sedimentation des Pulvers zu reduzieren wurde der Ansatz verfolgt den Masseanteil des Dispergierhilfsmittels zu erhöhen. Dieses Additiv ist, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, für die Stabilisierung des Füllstoffs im Schlicker verantwortlich. Überprüft wurde dieser Ansatz über die Messung der Sedimentationsdauer bei 2 Ma.-%, 3 Ma.-% und 4 Ma.-% A1, als Referenz wurde im Diagramm die des Ausgangswerts bei 1 Ma.-% A1 hinzugefügt (siehe Abbildung 78). Die Messung wurde, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, durchgeführt.

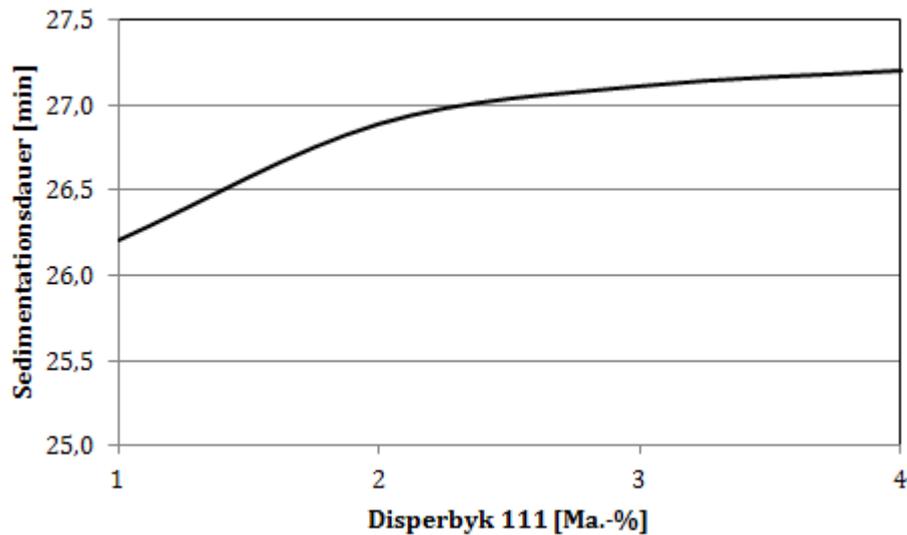


Abbildung 78: Sedimentationsdauer in Abhängigkeit zum Masseanteil des Dispergierhilfsmittels Disperbyk 111 (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, Pulvertyp 5)

Die Variation des Dispergierhilfsmittels in der vorliegenden Formulierung mit dem Pulvertyp 5 ergab keine signifikante Verzögerung der Sedimentationsdauer. Die Zeitspanne konnte bei der 4-fachen Menge an Dispergierhilfsmittel um lediglich 3,77 % gesteigert werden. Ansatz Nr.1 wurde aus diesem Grund nicht weiter verfolgt.

4.3.2.2 Verwendung eines Verdickungsmittels zur Schlickerstablisierung

Mit Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) können die rheologischen Eigenschaften einer Flüssigkeit verändert werden, es erfüllt die Funktion eines Verdickungsmittels (Zitat). Im zweiten Ansatz wurde nun versucht die Sedimentation durch Eindicken des Schlickers zu verzögern. Für diese Untersuchung wurde der Masseanteil an HPMC schrittweise erhöht. Abbildung 79 zeigt das Ergebnis, die Sedimentationsdauer konnte in einer annähernd linearen Abhängigkeit erhöht werden. Gleichzeitig muss in diesem Zusammenhang die Viskosität des Schlickers unter einem Wert von 20 Pa.s bleiben um im Blueprinter Typ I verarbeitet werden zu können. Diese ist bei einem Masseanteil von 0,75 % HPMC erreicht (siehe Abbildung 80), somit ergibt sich für den Ansatz Nr. 2 ein Zeitfenster von 192 Minuten bis zur vollständigen Sedimentation (siehe Abschnitt 4.3.2) des Pulvertyps 5.

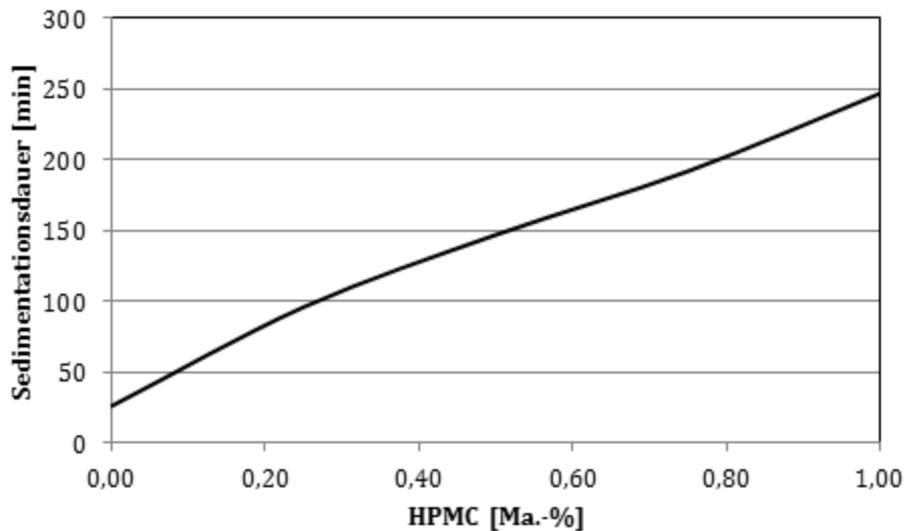


Abbildung 79: Sedimentationsdauer in Abhängigkeit zum Masseanteil des Verdickungsmittels HPMC (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, Füllstofftyp 5)

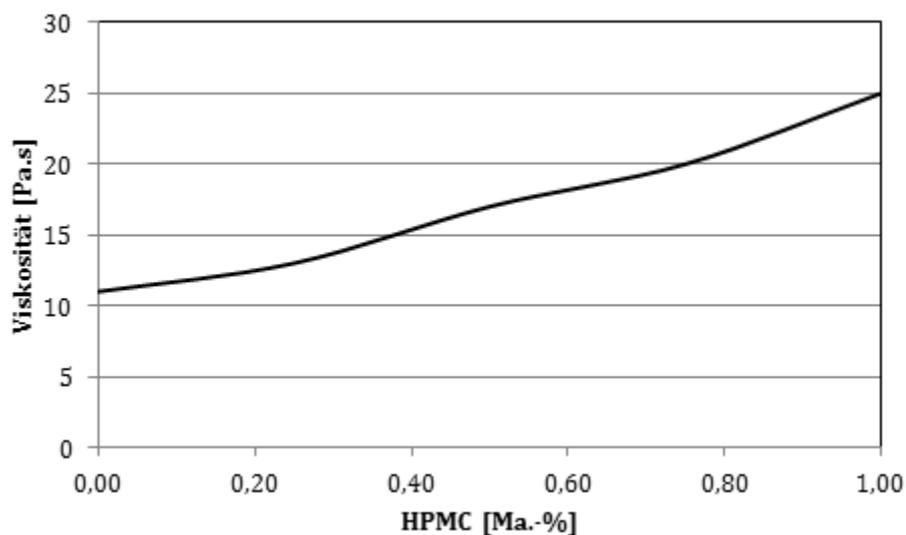


Abbildung 80: Viskosität in Abhängigkeit zum Masseanteil des Verdickungsmittels HPMC (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, Füllstofftyp 5)

Pulvertyp 5 ist somit für den Einsatz als Füllstoff nicht geeignet. Die Größenfraktion 25 - 74 μm verhindert die Herstellung von Grünkörpern mit Schichtdicken von 25 μm und die Sedimentationsproblematik lässt sich durch die Zugabe von Verdickungsmittel (HPMC) zwar verringern, der Masseanteil ist bedingt durch die Viskositätssteigerung jedoch auf 0,75 % beschränkt.

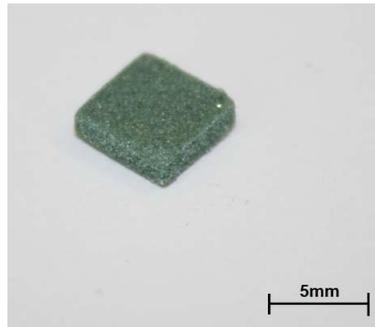


Abbildung 81: SiC-Grünkörper, hergestellt aus Pulvertyp 5 (Formulierung RF3-MH, 0,20 Ma.-% HPMC, 36,50 Vol.-% Füllgrad)

4.3.3 Zusammenfassung des Materialscreenings

Für die Herstellung von Probekörpern mit der DLP-basierenden Stereolithographie wurden insgesamt 5 unterschiedliche SiC-Pulvertypen einem Screening unterzogen und verschiedene relevante Eigenschaften untersucht. So erwiesen sich die Pulvertypen 1 - 3 als wenig geeignet, einerseits wegen dem hohen Massenanteil an freiem Kohlenstoff in Form von Graphit (Typ 1) und einer möglichen katalytischen Wirkung auf die Polymermatrix. Andererseits unterbinden die feinen SiC-Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) vollständig die Transluzenz des Schlickers, sodass keine Aushärtung, auch nicht oberflächlich, beobachtet werden konnte. Am anderen Ende der Größenskala der getesteten Pulver ist zwar ausreichende Transluzenz und damit verbunden auch ausreichende Durchhärtungstiefe messbar, hier spielt die Sedimentationsproblematik jedoch eine große Rolle. Mit der Zugabe von Verdickungsmittel (Hydroxypropylmethylcellulose, HPMC) konnte die Sedimentationsdauer unter Einhaltung der Viskositätsgrenzen jedoch nicht ausreichend verlängert werden. Zusätzlich verhindert die Pulverfraktion $25 - 74 \mu\text{m}$ eine gute Oberflächenqualität und die angestrebte Schichtdicke von $25 \mu\text{m}$.

Am Ende konnte mit einem hochreinen Pulvertyp (Saint-Gobain SIKA ABR I F600, $> 98,70 \%$ SiC) und einem mittleren Partikeldurchmesser von $9,30 \mu\text{m}$ der optimale Füllstoff für die bestehende Formulierung gefunden werden.

4.4 Herstellung der Grünkörper

4.4.1.1 Lichtinitiierte Polymerisation

Die Herstellung von Grünkörpern über das Prinzip der lichtinitiierten Polymerisation wurde mit dem Blueprinter Typ I, siehe Abschnitt 2.5.1.2, durchgeführt.

4.4.1.2 Thermisch initiierte Polymerisation

Durch die Verwendung einer thermisch initiierten Polymerisation können Grünkörper hinsichtlich ihres Entbinderungs- und Sinterverhaltens ohne Einfluss des schichtweisen Aufbaus untersucht werden. Hierzu wurde die Formulierung nur hinsichtlich des Initiator Typs geändert, die Schlickerherstellung ist ident mit der lichtinitiierten Variante. Für die Formgebung der Grünkörper wurde der Schlicker in Eprouvetten (\varnothing 10 mm) gefüllt und im Universal Trockenschrank UNE400 der Fa. Memmert bei 75 °C über einen Zeitraum von 24 h ausgehärtet. Die Entformung der fertigen Grünkörper erfolgte durch vorsichtiges Entfernen der Glas-Eprouvetten.

4.4.2 Bauparameter

Für die Parametrierung sind die Ergebnisse der Durchhärtungstiefemessungen unter Berücksichtigung der Viskositätsgrenze (20 Pa.s) von Bedeutung. Die Steuerungssoftware des Blueprinter Typ I hat zwei Schichtarten implementiert, Basis- und Bauschichten, diese unterscheiden sich nur durch ihre maximal einstellbare Belichtungsdauer (Bauschichten 15 s und Basisschichten 25 s). In beiden Fällen kann die Belichtungsdauer (Eingabe in Millisekunden) stufenlos zwischen 0 s und dem jeweiligen Maximalwert variiert werden. Die Durchhärtungstiefemessung (siehe Abbildung 75) ergab bei 25 s Belichtungsdauer und maximaler Intensität (43 mW/cm^2) eine Schichtdicke von $116 \mu\text{m}$. Erfahrungswerte belegen, dass bei einer angestrebten Schichtdicke von $25 \mu\text{m}$ mindestens $100 \mu\text{m}$ (Faktor 4) an Durchhärtungstiefe erreicht werden sollten [11] um einen ausreichenden Schichtverbund herzustellen. Bei den Bauschichten können 25 s nicht eingestellt werden, die Durchhärtungstiefe reduziert sich also ab der fünften Schicht (Ende der programmtechnisch festgelegten Basisschichten) von $116 \mu\text{m}$ auf $79 \mu\text{m}$. Damit konnte von einer Parametrierung abgesehen werden, da ohnehin nur die maximalen Einstellungen verwendet werden konnten (siehe Tabelle 26).

Tabelle 26: Bauparameter für Pulvertyp Saint-Gobain SIKA ABR I F600

Formulierung	Füllgrad [Vol.-%]	Lichtintensität [mW/cm ²]	Belichtungsdauer (Basis/Bau) [s]
RF3-MH	36,50	43	25/15

4.4.3 Reinigung der Grünkörper

SiC-Probekörper wurden mit den Bauparametern aus Abschnitt 4.4.2 und dem Prinzip der lichtinitiierten Polymerisation hergestellt und im Anschluss in einem Ultraschallbad unter Verwendung einer Reinigungslösung (L2) von unpolymerisierten Schlickerresten befreit.

4.5 Charakterisierung der Grünkörper

Die hergestellten Grünkörper wurden nach der Reinigung zuerst einer Kontrolle hinsichtlich erkennbarer Beschädigungen oder Baufehler sowie ihrer Grünfestigkeit unterzogen. Danach folgte eine thermomechanische Analyse zur Erstellung geeigneter Entbinderungs- und Sinterprofile.

4.5.1 Analyse der Grünkörperoberfläche

Für die Untersuchung der Grünkörperoberfläche wurden Mikroskopaufnahmen angefertigt, in Abbildung 82 ist exemplarisch die Oberfläche eines D10H10 Zylinders dargestellt. Die Einbettung der SiC-Partikel in die ausgehärtete Polymermatrix ist deutlich zu erkennen, wie auch die, im Vergleich zur Partikelgröße, großen interpartikulären Abstände.

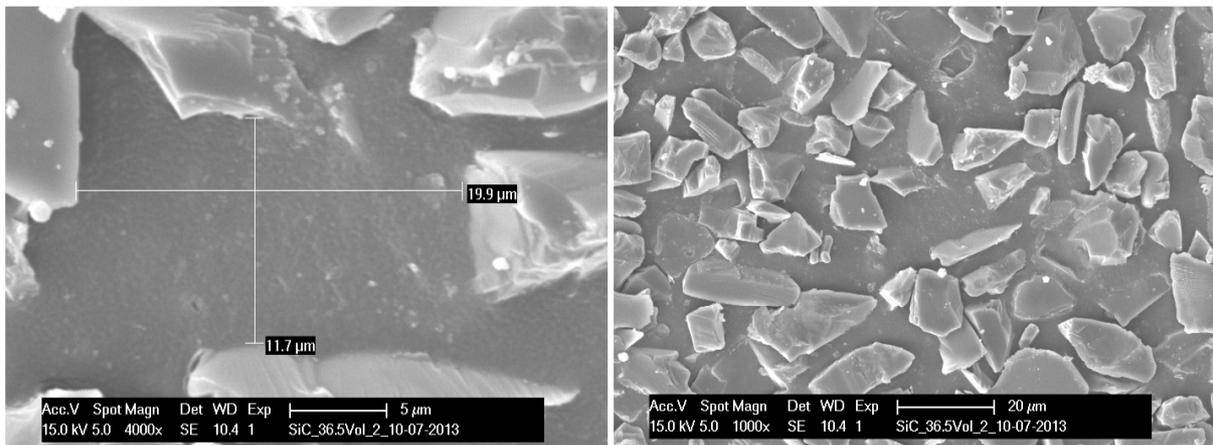


Abbildung 82: REM Aufnahme einer Grünteiloberfläche (RF3_MH, Saint Gobain SIKI ABRI SiC, 36,50 Vol.-%, $d_{50} = 9,30 \mu\text{m}$)

Es konnten Partikelabstände in der Polymermatrix von bis zu $20 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden, dies steht im Zusammenhang mit dem gewählten Füllgrad der Schlickerformulierung. Zum Einen erleichtern diese Partikelabstände die Entbinderung, d.h. die flüchtigen Bestandteile können leichter entweichen, zum Anderen ergeben sich nur wenige Sinterkontakte und es kommt bei der Verdichtung zu einem großen Schrumpf. Dieser Schrumpf verschlechtert die Maßhaltigkeit und fördert die Rissneigung der Keramik. Ein weiterer Aspekt ist die erreichbare Auflösung der Bauteile, in Abbildung 83 sind zwei Beispiele dargestellt. Das linke Bild zeigt den Ausschnitt einer Stützstruktur, die einzelnen Schichten sind deutlich erkennbar. Die Dicke der Schichten weicht im Durchschnitt $15 \pm 2 \%$ vom eingestellten Wert ($25 \mu\text{m}$) ab. Die hergestellten Grünkörper weisen eine hohe Grünfestigkeit auf, dadurch können komplexe zelluläre Strukturen (rechtes Bild) mit Stegbreiten von $241 \mu\text{m}$ reproduzierbar hergestellt werden. Auch hier ist der schichtweise Aufbau eindeutig erkennbar.

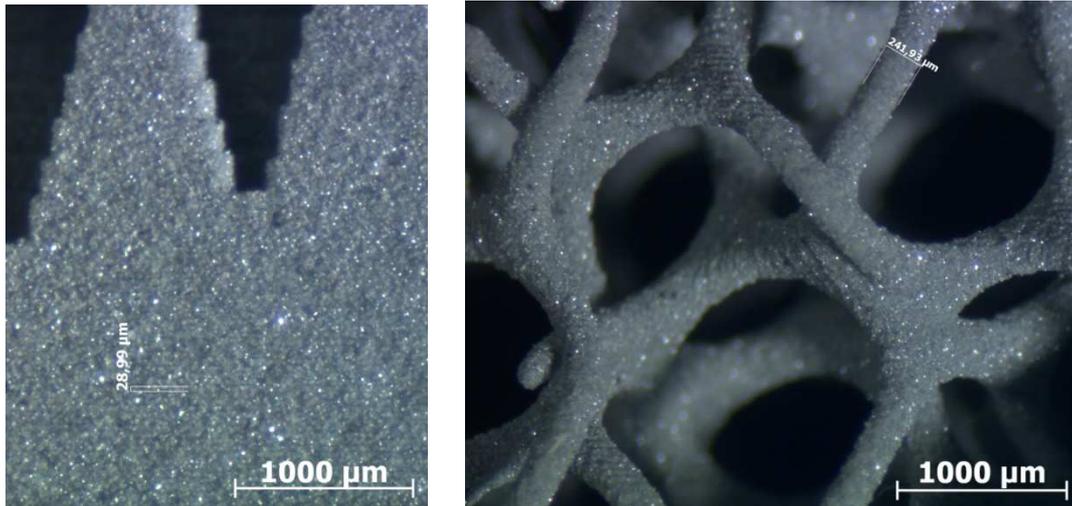


Abbildung 83: Lichtmikroskopaufnahmen von SiC-Grünkörpern (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%)

4.5.2 Thermomechanische Analyse (TMA)

Bei der thermomechanischen Analyse (TMA) wird die Längenänderung (thermisch bedingte Ausdehnung) einer Probe als Funktion der Temperatur bestimmt. In dieser Arbeit wurde das Analysegerät TMA 2940 der Fa. TA Instruments verwendet, das bis zu einer Temperatur von 500°C und unter Inertgas- oder normaler Sauerstoffatmosphäre betrieben werden kann. Das Gerät kann mit bestimmten Temperaturprofilen betrieben werden, die sich aus der Auswertung einer linearen Nullmessung ableiten. Bei dieser Nullmessung wird die Probe in die senkrecht angeordnete Quarzglas-Messapparatur eingelegt und ein T-Profil zwischen 30°C und 300°C bei konstanter Heizrate von 1°C/min gewählt. Auf dieser Messung basieren alle weiteren Profilmodifikationen. Der Längenausdehnungskoeffizient $\alpha_l(T)$ kann mit folgender Gleichung 4.4 berechnet werden [11]:

$$\alpha_l(T) = \frac{1}{l_0} * \left(\frac{\delta l}{\delta T} \right)_p$$

Gleichung 4.4

$\alpha_l(T)$... Thermischer Längenausdehnungskoeffizient [1]

T ... Temperatur [K]

l ... Länge der Probe [mm]

l_0 ... Bezugslänge, temperaturabhängig [mm]

p ... Druck

Üblich ist auch die Angabe der relativen Längenänderung ε , hier wird wiederum die temperaturabhängige Längenänderung auf die Länge l_0 bezogen und somit über folgende Gleichung 4.5 berechnet:

$$\varepsilon = \frac{l(T) - l(T_0)}{l_0}$$

Gleichung 4.5

ε ... Relativen Längenänderung [mm]

T ... Temperatur [K]

T_0 ... Bezugstemperatur [K]

l ... Länge der Probe [mm]

l_0 ... Bezugslänge, temperaturabhängig [mm]

4.6 Thermische Prozessierung

Die hergestellten Grünkörper sind zusätzlich zur ausgehärteten Polymermatrix mit Feuchtigkeitsrückständen aus dem Reinigungsschritt, nicht polymerisiertem Monomer und anderen Schlickerbestandteilen behaftet. Diese müssen über eine thermische Prozessierung vorsichtig entfernt werden. Bei Temperaturerhöhung findet eine Phasenumwandlung der organischen Komponenten statt, d.h. diese werden flüchtig (siehe Abbildung 84).

Diese Phasenumwandlung ist nicht nur auf die Randbereiche der Grünkörper beschränkt, abhängig von der Wandstärke bildet sich ein Temperaturgradient vom Rand bis ins Bauteilzentrum aus. Die Binderdämpfe üben Druck auf die keramische Matrix des Füllstoffs aus und es kann bei einer Überschreitung der Stabilitätsgrenzen zu Rissen kommen. Diese müssen durch ein geeignetes Temperaturprofil in jedem Fall verhindert werden. Über thermomechanische Analysen können die dem Riss vorgelagerten Dimensionsänderungen in Abhängigkeit zur Temperatur gemessen werden und bilden so die Basis für die Erstellung der Profile.

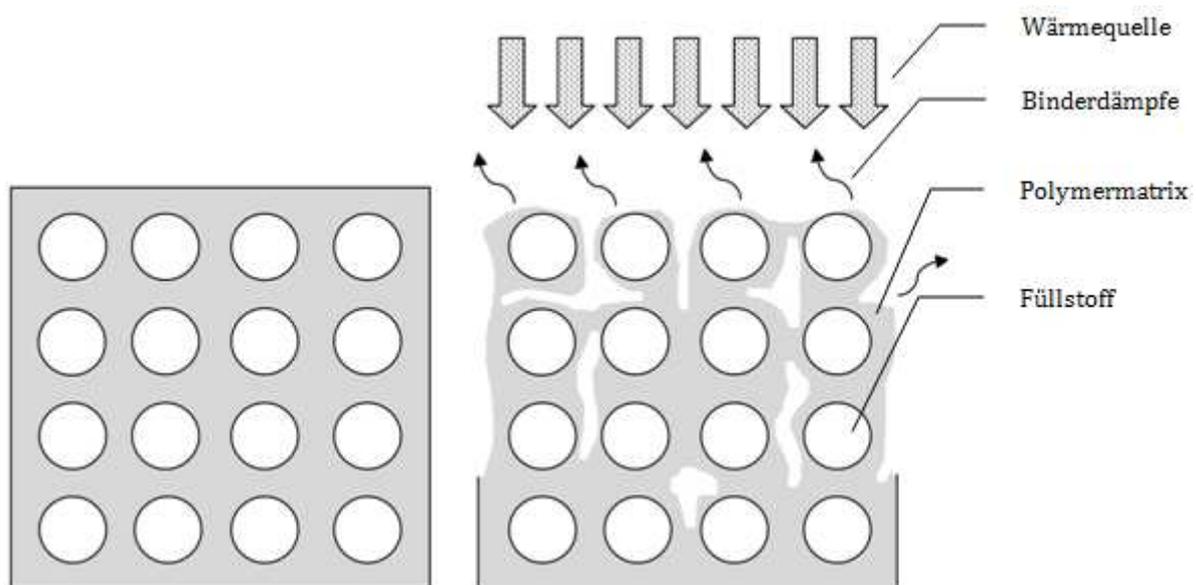


Abbildung 84: Schematische Darstellung des Trocknungs- und Entbinderungsprozesses

Unter Sintern versteht man ein Wärmebehandlungsverfahren bei dem nicht oder lose gebundenes Pulver ausreichend verdichtet und die gewünschte Zusammensetzung annimmt. Der Energiegehalt des dispersen Systems wird durch bspw. die Verringerung der inneren und äußeren Oberfläche reduziert. Für einphasige Systeme liegt die technische Sintertemperatur bei $2/3$ bis $3/4$ der Schmelztemperatur [69]. Nach der Entbinderung werden die Keramikpartikel nur durch Adhäsionskräfte zusammengehalten. Wie in Abbildung 85 ersichtlich kommt es in der Aufheizperiode zuerst zur Kontaktbildung, erste Sinterhalse bilden sich über die Oberflächendiffusion aus. Diese Diffusionsart benötigt im Vergleich zur Korngrenzen- und Volumendiffusion (siehe Abbildung 86) die geringste Aktivierungsenergie und startet daher bereits bei niedrigen Temperaturen [69].

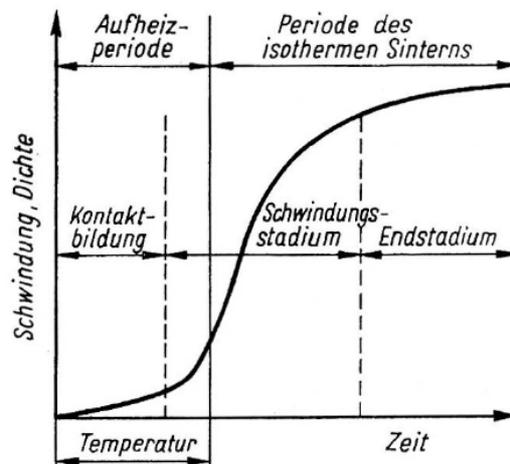


Abbildung 85: Schematische Darstellung des Verlaufs des drucklosen Festphasensinterns [69]

Je nach Korngröße, Packungsdichte, Atmosphäre und Reinheit des Pulvers können diese Diffusionsvorgänge schneller oder langsamer ablaufen. Durch den Einsatz einer Binderphase ist beim Sintervorgang mit einer Volumenabnahme zu rechnen, abhängig in erster Linie vom Füllgrad des Keramikschlickers.

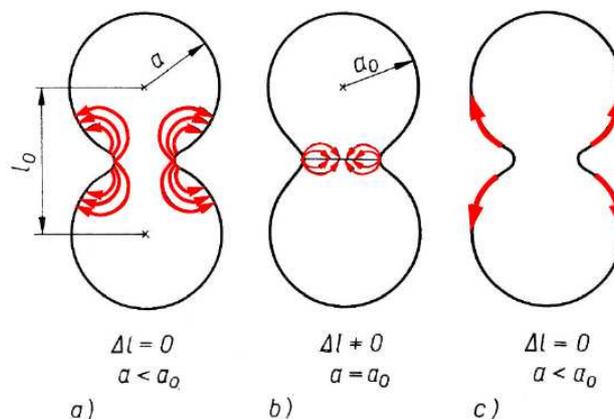
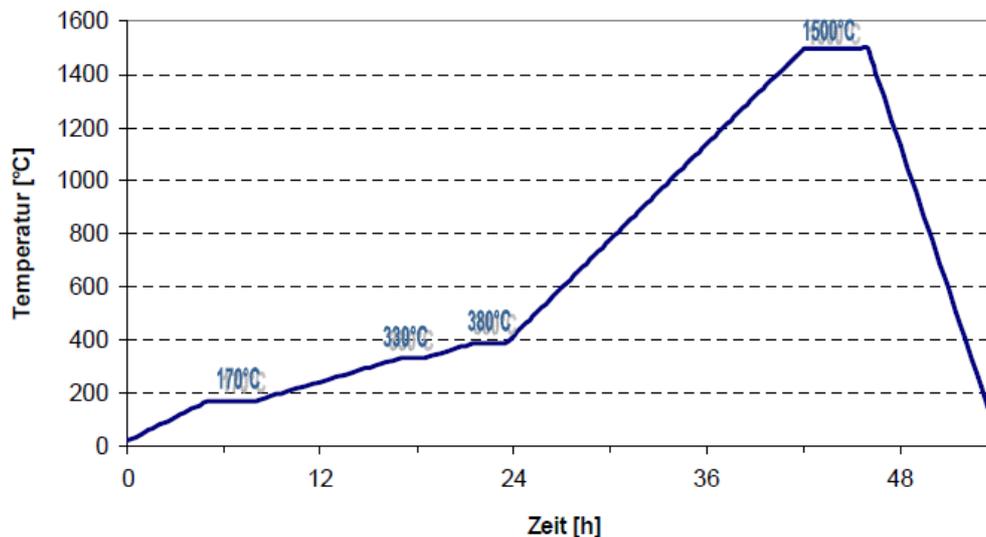


Abbildung 86: Schematische Darstellung möglicher Leerstellenströme, gezeigt am 2-Teilchen Modell, Volumendiffusion (a), Korngrenzendiffusion (b) und Oberflächendiffusion (c) [69]

4.6.1 Entbinderungs- und Sinterprofile für Formulierung RF3-MH

In einem Vorversuch wurden Grünkörper (RF3-MH, Pulvertyp 5, Füllgrad 36,50 Vol.-%, HPMC stabilisiert) mittels thermisch initiiertes Polymerisation, wie in Abschnitt 4.4.1.2 beschrieben, hergestellt und mit dem von [11] entwickelten Temperaturprofil (siehe Abbildung 87) entbindert und gesintert. Ziel dieses Versuchs war die Überprüfung der Eignung von bestehenden Temperaturprofilen für die Formulierung RF3-MH (optimiert für ZrO_2), angewendet auf den neuen Füllstoff SiC.



$T_0 = RT$	<u>Aufheizdauer:</u>	<u>Heizrate:</u>	<u>Haltezeit:</u>
$T_1 = 170^\circ C$	5h	~ 0,5 K/min	4h
$T_2 = 330^\circ C$	8h	~ 0,3 K/min	2h
$T_3 = 380^\circ C$	2h 30min	~ 0,3 K/min	2h
$T_4 = 1500^\circ C$	18h	~ 1 K/min	2h
$T_5 = RT$	Freies Abkühlen		

Abbildung 87: Sinterprofil für ZrO_2 -Keramiken [11]

Das Ergebnis in Abbildung 88 zeigt, dass trotz der Partikelgrößenfraktion 25 - 74 μm des Pulvertyps 5 (Fa. Sigma Aldrich Handels GmbH) keine ausreichende Porengröße besteht um die flüchtigen Bestandteile der Schlickerorganik ungehindert entweichen zu lassen. Es kommt zu einer Dimensionsänderung vorzugsweise in der Bauteilmitte, die zur Rissbildung führt. Dieser Vorversuch hat gezeigt, dass die bestehenden Temperaturprofile für die Schlickerformulierung RF3-MH [11] nicht ohne Optimierung für SiC-Füllstoffe übernommen werden konnten.

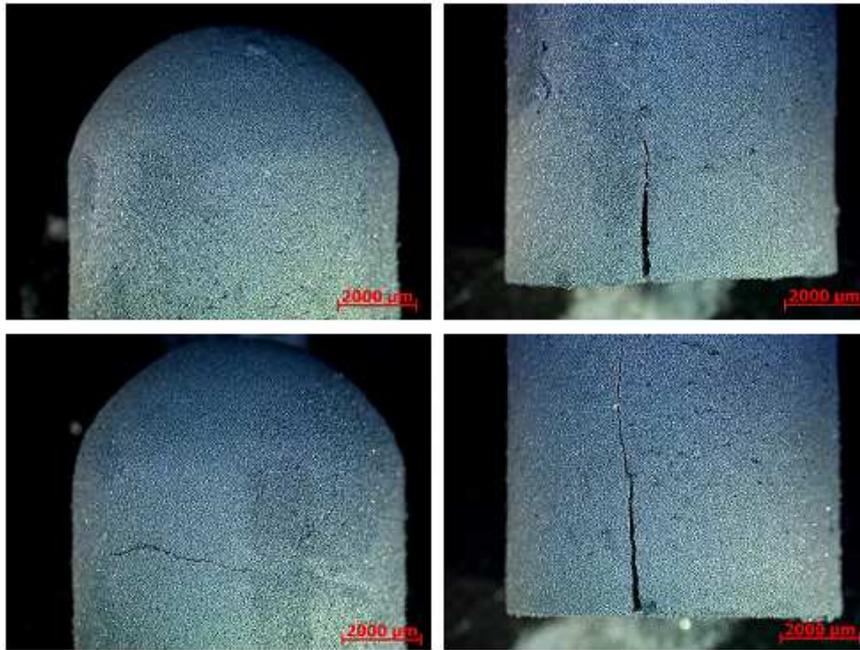


Abbildung 88: Lichtmikroskopaufnahmen eines entbinderten Probekörpers (Formulierung RF3-MH, Pulvertyp 5, 36,50 Vol.-% Füllgrad, thermisch gehärtet)

Die Vorversuche wurden mit dem SiC-Pulvertyp 3 ($d_{50} = 9,30 \mu\text{m}$) wiederholt und die Ergebnisse bestätigt, auch bei dieser Konfiguration konnten Risse, vorzugsweise in der Bauteilmitte, nachgewiesen werden. Damit ergibt sich eine Rissneigung der RF3-MH Formulierung mit SiC-Füllstoff, die unabhängig vom Einfluss des schichtweisen Grünkörperaufbaus (bei lichtinitiiert Polymerisation) auftritt.

Auf Basis dieser Vorversuche wurden zylindrischen Grünkörper (D10H10) im Blueprinter Typ I (lichtinitiierte Polymerisation, Schichtdicke $25 \mu\text{m}$) hergestellt und die Längenänderung im Verhältnis zur Temperatur untersucht (thermomechanische Analyse). In Abbildung 89 ist der schrittweise Optimierungsprozess des Temperaturprofils dargestellt. Die, in Abschnitt 4.5.2 beschriebene, Nullmessung (grüne Kurve) zeigt im Bereich zwischen 120°C und 150°C bzw. zwischen 235°C und 260°C eine signifikante Dimensionsänderung, ein Hinweis auf ein Bauteilversagen (Riss). Die erste Expansion ist auf das Verdampfen des Lösungsmittels zurück zu führen, danach beginnt der Bereich der thermischen Zersetzung des Polymers. Dies ist der Grund für die zweite Expansion.

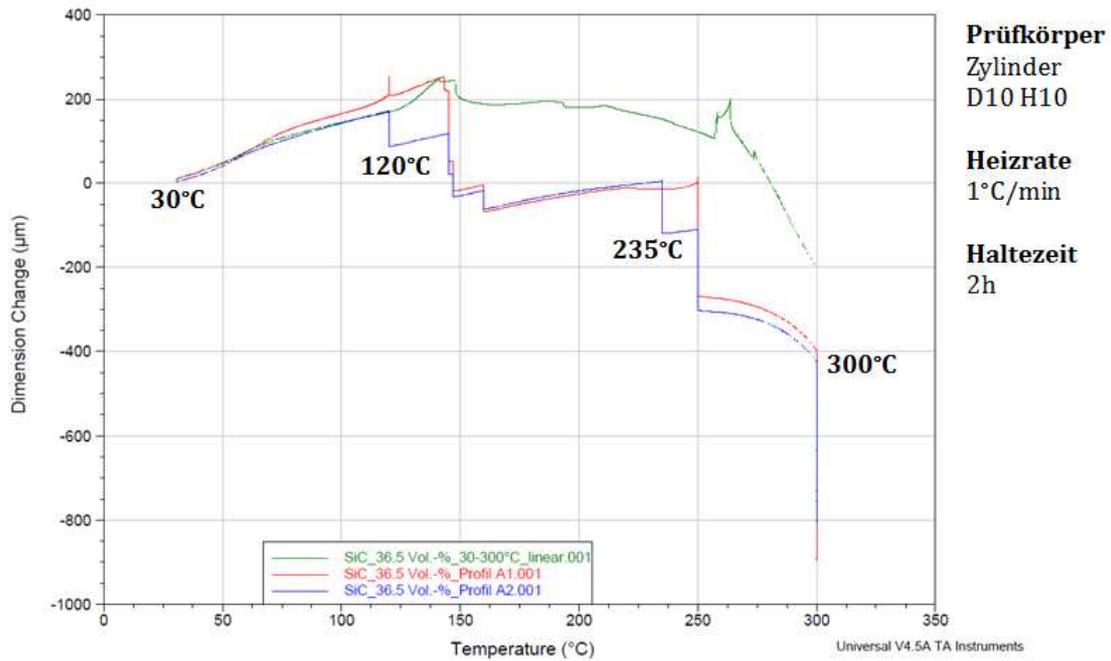


Abbildung 89: Thermomechanische Analyse eines Grünkörpers, hergestellt mit der Formulierung RF3-MH

Basierend auf den Erkenntnissen dieser Nullmessung wurde das Temperaturprofil A1 entwickelt (siehe

Abbildung 91) und Grünkörper einer thermischen Prozessierung mit eben diesem Profil unterzogen. Der, bereits in der TMA-Messung (rote Linie) erkennbare, Dimensionsprung bei 250°C wurde als Grund für den Riss in Abbildung 90 identifiziert.

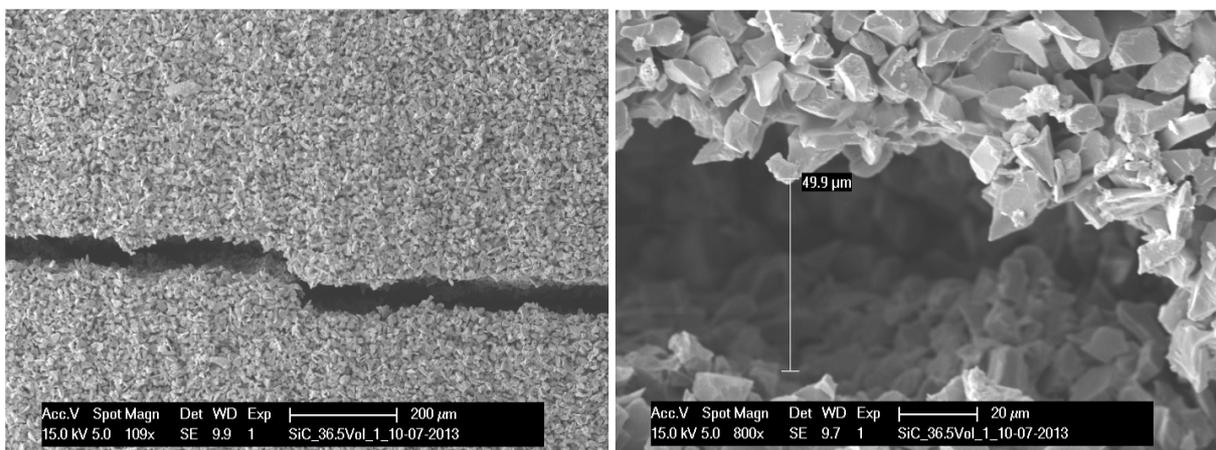
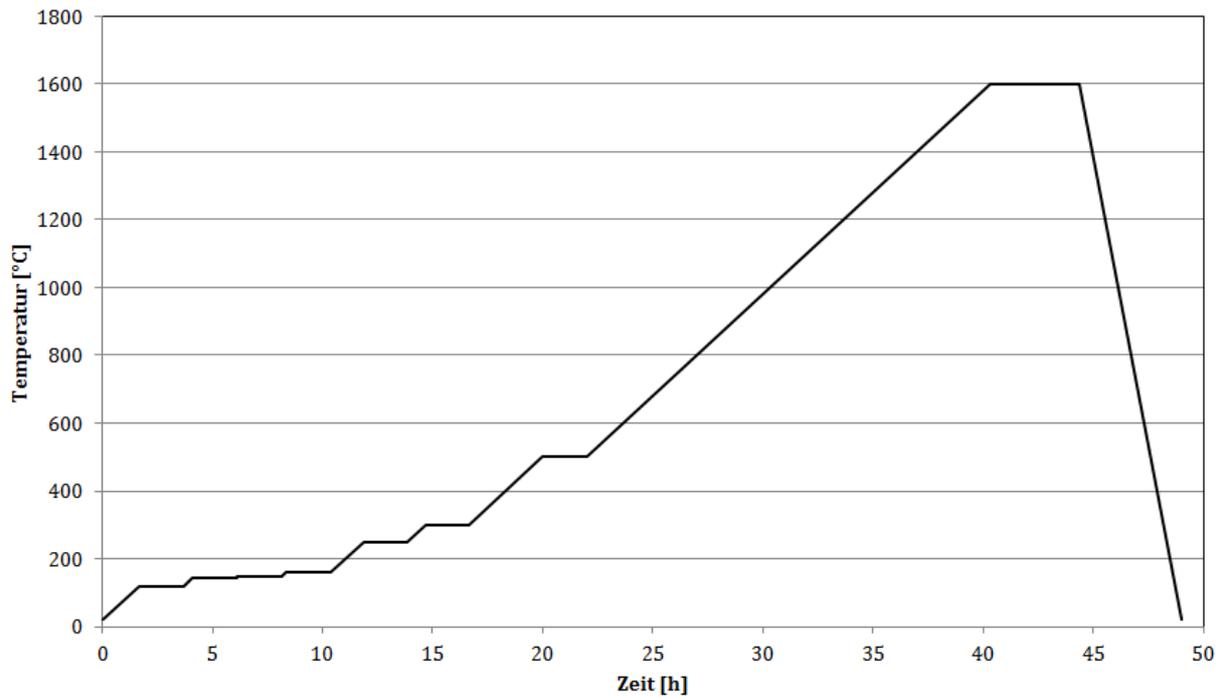


Abbildung 90: Spannungsriss bedingt durch eine schlagartige Dimensionsänderung im Entbinderungsprozess

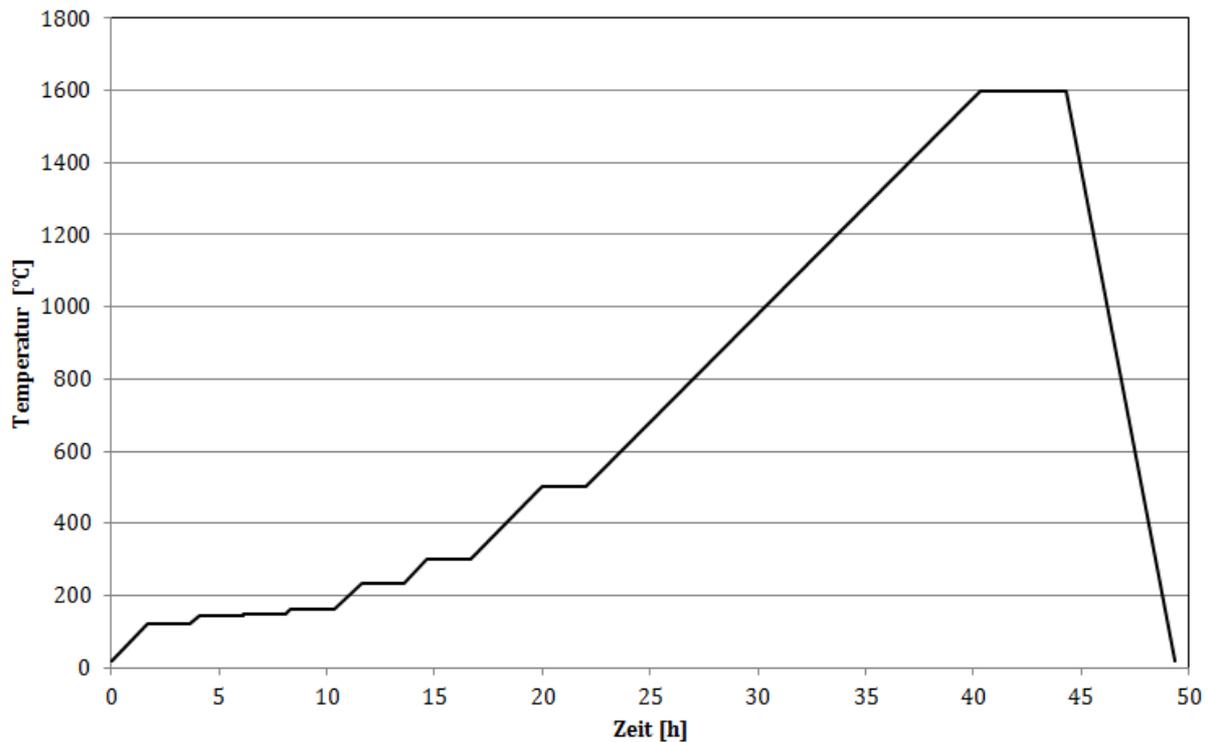


T0 = RT	Aufheizdauer	Heizrate	Haltezeit
T1 = 145°C	2h 05min	1K/min	2h
T2 = 147°C	0h 02min	1K/min	2h
T3 = 160°C	0h 13min	1K/min	2h
T4 = 300°C	2h 20min	1K/min	2h
T5 = 500°C	3h 20min	1K/min	2h
T6 = 1600°C	18h 20min	1K/min	2h
T7 = RT	Freies Abkühlen (ca. 5K/min)		

Abbildung 91: Entbinderungs- Sinterprofil A1 für Formulierung RF3-MH (Füllstoff SIKA ABR I F600, Füllgrad 36,50 Vol.-%)

Dieser Umstand machte eine weitere Optimierung des Sinterprofils notwendig, ein Halteplateau wurde bei 235 °C, also beim ersten erkennbaren Anstieg der Dimension, eingeführt und mit einer Haltezeit von 2h versehen. Ergebnis dieser Optimierung ist das Sinterprofil A2 (siehe

Abbildung 92). Mit diesem Sinterprofil A2 war es dann möglich D10H10 Zylinder (RF3-MH, 36,50 Vol.-% Füllgrad) rissfrei zu entbindern (siehe Abbildung 94).



T0 = RT	Aufheizdauer	Heizrate	Haltezeit
T1 = 120°C	1h 40min	1K/min	2h
T2 = 145°C	0h 25min	1K/min	2h
T3 = 147°C	0h 02min	1K/min	2h
T4 = 160°C	0h 13min	1K/min	2h
T5 = 235°C	1h 05min	1K/min	2h
T6 = 300°C	1h 05min	1K/min	2h
T7 = 500°C	3h 20min	1K/min	2h
T8 = 1600°C	18h 20min	1K/min	2h
T9 = RT	Freies Abkühlen (ca. 5K/min)		

Abbildung 92: Entbinderungs- und Sinterprofil A2 für Formulierung RF3-MH (Füllstoff SIKA ABR I F600, Füllgrad 36,50 Vol.-%)

4.7 Charakterisierung der Prüfkörper nach der thermischen Prozessierung

Die entbinderten Prüfkörper wurden in weiterer Folge einer Charakterisierung unterzogen. Dabei wurde anhand von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie das Gefüge untersucht und die Sinterdichte sowie die Maßhaltigkeit bestimmt. Abbildung 93 zeigt exemplarisch einen entbinderten Demonstrator (Doppelhelix).

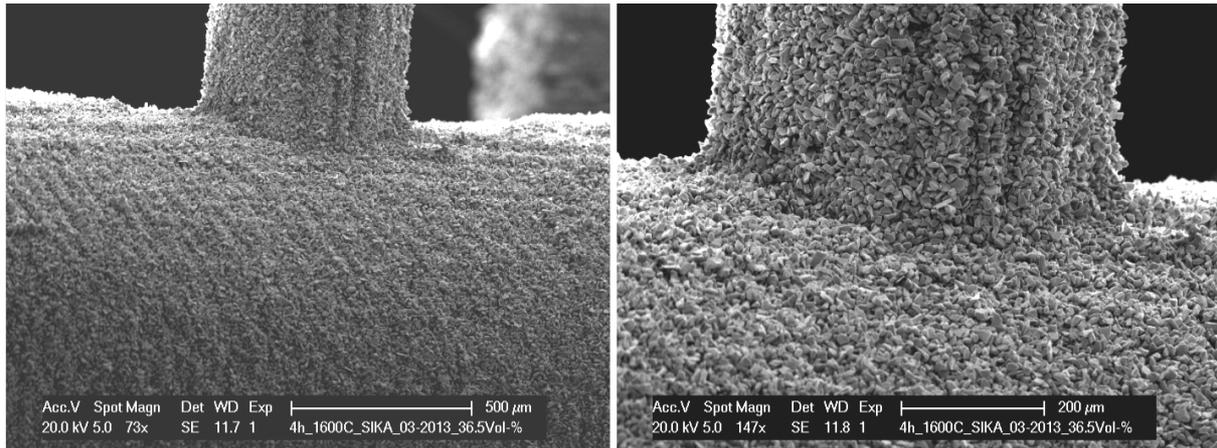


Abbildung 93: Gesintertes SiC-Bauteil (Doppelhelix, Saint-Gobain SIKA ABR I F600), 1600°C Sinter Temperatur mit 4h Haltezeit

4.7.1 Dichte

Die Dichte der Proben wurde gemäß EN ISO 623-2:1993 durch das Immersionsverfahren bestimmt. Die Probe wurde zu Beginn bis zur Massenkonstanz bei $110\pm 5^\circ\text{C}$ getrocknet und im Anschluss daran dessen Trockenmasse (m_{Luft}) mit der Analysenwaage ermittelt. Im nächsten Schritt wurden die Proben in die Immersionsflüssigkeit, in diesem Fall dest. Wasser, gelegt und wiederum bis bei Massenkonstanz gewartet. Dabei ist die temperaturabhängige Dichte des dest. Wassers von wesentlicher Bedeutung, aus diesem Grund kann über einen Messfühler auf die aktuelle Wassertemperatur und in weiterer Folge auf die in der Norm hinterlegte Dichte geschlossen werden (siehe Tabelle 27).

Nach erreichter Massenkonstanz in der Immersionsflüssigkeit wird die Masse der Probe erneut bestimmt und mit $m_{\text{H}_2\text{O}}$ bezeichnet. Die Sinterdichte ρ_P der Probe errechnet sich dann mit folgender Gleichung 4.6:

$$\rho_P = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft}} - m_{\text{H}_2\text{O}}} * \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

Gleichung 4.6

ρ_P ... Sinterdichte [g/cm^3]

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$... Dichte der Immersionsflüssigkeit [g/cm^3]

m_{Luft} ... Probenmasse an Luft [g]

$m_{\text{H}_2\text{O}}$... Probenmasse in Wasser [g]

Die theoretische Dichte von Siliziumcarbid wird mit $3,24 \text{ g}/\text{cm}^3$ [1] angegeben und für die Berechnungen der relativen Dichte in dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 27: Dichte von dest. Wasser als Funktion der Temperatur [83]

Temperatur °C	Dichte ρ	
	Mg/m ³	kg/m ³
15	0,99910	999,10
16	0,99894	998,94
17	0,99877	998,77
18	0,99860	998,60
19	0,99841	998,41
20	0,99820	998,20
21	0,99799	997,99
22	0,99777	997,77
23	0,99754	997,54
24	0,99730	997,30
25	0,99704	997,04
26	0,99678	996,78
27	0,99651	996,51
28	0,99623	996,23
29	0,99594	995,94
30	0,99565	995,65

4.7.1.1 Resultate

Für die Untersuchung wurden 20 Prüfcylinder (D10H10) hergestellt und jeweils 10 Stück nach der Entbinderung (bis 500°C, 2h Haltezeit) und 10 Stück nach der Sinterung (1600°C, 2h Haltezeit) vermessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Ergebnisse der Dichtemessung (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, T-Profil A2)

Nr.	Sinterdichte [g/cm ³]	
	nach Entbinderung	nach Sinterung
1	1,3909	1,5225
2	1,3935	1,5234
3	1,3996	1,4939
4	1,3620	1,4897
5	1,4256	1,4900
6	1,4262	1,4975
7	1,3705	1,5043
8	1,4583	1,4916
9	1,3604	1,4916
10	1,3601	1,4580
Mittelwert:	1,39471	1,49625

Zwischen der Entbinderung (bis 500°C) und der Wärmebehandlung bei maximaler Temperatur (1600°C, 2h Haltezeit) kommt es nur zu einer sehr geringen Verdichtung der Prüfkörper, im Schnitt liegt dieser bei 6,78 %. Die Maximaltemperatur reicht offensichtlich nicht aus, für eine vollständige Verdichtung wären 2100°C notwendig. Die gemessenen Sinterdichte wurden auch auf die Gesamtporosität umgelegt.

4.7.2 Gesamtporosität

Bei der Porosität wird zwischen offener und geschlossener Porosität unterschieden. Bei der offenen Variante reichen die Poren bis zur Oberfläche der Probe, bei der geschlossenen Porosität liegen die Poren ausschließlich im Inneren. Aus der Sinterdichte und der theoretischen Dichte kann die Gesamtporosität mit folgender Gleichung 4.7 bestimmt werden:

$$P_{Ges} = \left[1 - \frac{\rho_P}{\rho_{th}} \right] * 100$$

Gleichung 4.7

P_{Ges} ... Gesamtporosität [%]

ρ_P ... Sinterdichte [g/cm³]

ρ_{th} ... Theoretische Dichte [g/cm³]

Es sollte eine möglichst geringe Gesamtporosität der Probekörper angestrebt werden, da bspw. die mechanischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst werden.

4.7.2.1 Resultate

Für die Untersuchung wurden die Messwerte der 20 Prüfzylinder (D10H10) aus Tabelle 28 verwendet und die Gesamtporosität gemäß Gleichung 4.5 berechnet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Ergebnisse der Gesamtporosität (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, T-Profil A2)

Nr.	Gesamtporosität [%]	
	nach Entbinderung	nach Sinterung
1	57,0710	53,0093
2	56,9907	52,9815
3	56,8025	53,8920
4	57,9630	54,0216
5	56,0000	54,0123
6	55,9815	53,7809
7	57,7006	53,5710
8	54,9907	53,9630
9	58,0123	53,9630
10	58,0216	55,0000
Mittelwert:	56,9534	53,8194

Wie schon bei den Ergebnissen der Sinterdichte erwähnt, kommt es zu keiner hohen Verdichtung der Prüfkörper, dies wiederum hat großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.

4.7.3 Maßhaltigkeit

Der Füllstoff ist in eine Polymermatrix eingebettet, die nach der Strukturierung im Blueprinter Typ I durch thermische Prozessierung wieder entfernt werden muss. Das entstehende Füllstoffskelett wird im Sintervorgang durch Diffusionsvorgänge verdichtet und einer Schrumpfung unterworfen. In Sinne der Maßhaltigkeit muss der formulierungsabhängige Schrumpfungswert bestimmt und bei der Dimensionierung des CAD-Modells berücksichtigt werden.

Diese Dimensionsänderung ε wird mit folgender Gleichung 4.8 berechnet:

$$\varepsilon = \frac{l_P - l_G}{l_G} * 100$$

Gleichung 4.8

ε ... Dimensionsänderung [%]

l_P ... Dimension im gesinterten Zustand [mm]

l_G ... Dimension im Grünzustand [mm]

4.7.3.1 Resultate

In Abbildung 94 ist ein Prüfzylinder dargestellt, sowohl im Grünzustand (1) als auch nach der thermischen Prozessierung (2). Anhand des Millimeterpapiers erkennt man einen nachweisbaren Sinterschrumpf, die genauen Messwerte wurden mit einer Mikrometerschraube bestimmt und sind in Tabelle 30 dargestellt.

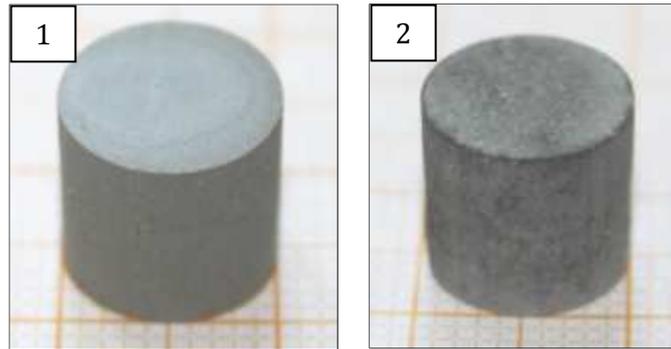


Abbildung 94: Aufnahmen von SiC-Zylindern, hergestellt mit der Formulierung RF3-MH und einem Füllgrad von 36,50 Vol.-%, Grünkörper (1), Sinterbauteil (2)

Tabelle 30: Ergebnisse der Maßhaltigkeit (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, T-Profil A2)

Nr.	Zylinderdurchmesser [mm]		ϵ [%]
	nach Strukturierung	nach Sinterung	
1	9,342	8,872	5,030
2	9,666	9,141	5,430
3	9,432	8,909	5,550
4	9,452	8,918	5,650
5	9,934	9,367	5,710
6	9,342	8,813	5,660
7	9,222	8,732	5,320
8	9,423	8,922	5,320
9	9,552	9,032	5,450
10	9,990	9,416	5,740
Mittelwert:	9,536	9,012	5,486

4.7.4 Gefügeuntersuchungen

Es wurden eine 2-stufige Gefügeuntersuchungen an den Probekörpern durchgeführt. Mit dem Auflichtmikroskop Stemi-2000-C der Fa. Zeiss wurde die gesamte Probe hinsichtlich Rissen und anderen Gefügefehlern (z.B. Poren, Einschlüssen, usw.) bis zur 6-fachen Vergrößerung untersucht. Für genauere Analysen kam das Rasterelektronenmikroskop (REM) FEI XL 30 der Fa. Philips zum Einsatz, neben der höheren Auflösung spielt die Tiefenschärfe der Aufnahmen eine wichtige Rolle. Um die Proben im REM verwenden zu können muss deren Oberfläche elektrisch leitfähig gemacht werden. Dies geschieht durch das Aufdampfen einer dünnen Goldschicht (Sputtern).

4.7.4.1 Resultate

Die gesinterten SiC-Prüfkörper weisen nach dem Sintervorgang ($T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$, Haltezeit 2h) eine Dichtesteigerung gegenüber dem Zustand nach dem Entbindern von 6,78 % auf. Diese

Temperatur ist für SiC deutlich zu gering (typische Sintertemperaturen bei 2100°C), es kommt vereinzelt jedoch schon zur Ausbildung von Sinterhalsen (siehe Abbildung 95).

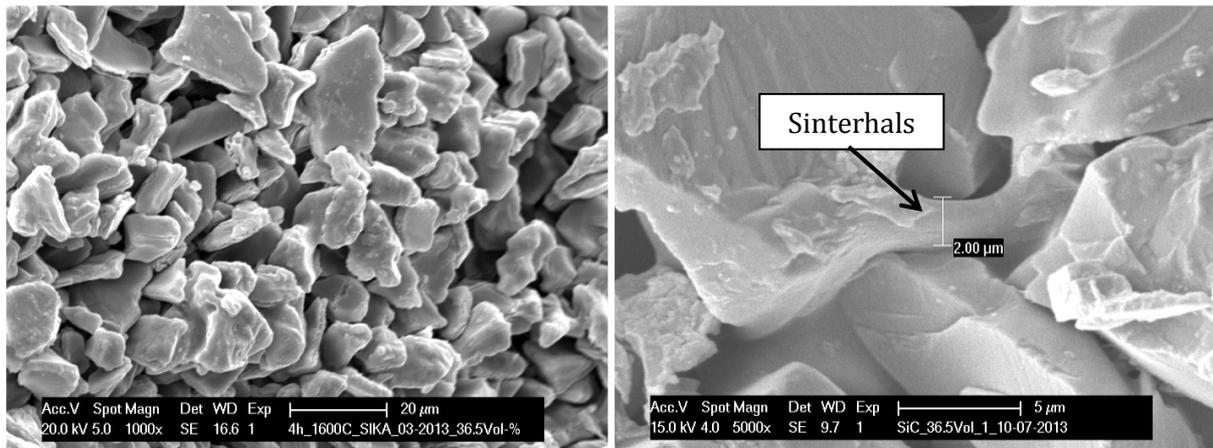


Abbildung 95: REM Aufnahme eines gesinterten SiC-Probekörpers mit möglicher Sinterhalsbildung

4.7.5 Mechanische Kennwerte

Mit der vorliegenden Schlickerformulierung RF3-MH und dem Füllgrad von 36,50 Vol.-% wird eine Gesamtporosität von 56,93 % erreicht. Aufgrund von Limitierungen in der verfügbaren Infrastruktur hinsichtlich Hochtemperaturöfen kann die erforderliche Sintertemperatur von 2100°C nicht erreicht werden. Der verwendete Sinterofen Nabertherm HTC 08/16 mit P320 Controller besitzt eine Maximaltemperatur von 1600°C. Von der Erfassung mechanischer Kennwerte der Probekörper wurde aus diesem Grund abgesehen.

4.8 Demonstratoren

Mit den hergestellten Demonstratoren soll der Entwicklungsstand der Verarbeitung von SiC in der DLP-basierten Stereolithographie gezeigt werden. Hierfür wurden Geometrien ausgewählt, die unterschiedliche Anforderungen an den Herstellungsprozess stellen. Im nun folgenden Abschnitt werden diese Anforderungen kurz erläutert und der hergestellte Demonstrator in diesem Zusammenhang diskutiert.

Bei zellularen Strukturen ist eine hohe Grünfestigkeit und ein guter Schichtverbund wichtig um die filigranen Verzweigungen prozesssicher herstellen zu können. Die Abzugskräfte, die nach jeder Strukturierung auftreten, setzen das Bauteil einer mechanischen Belastung aus, ohne die erwähnte Stabilität könnte es zu Beschädigungen am Grünkörper kommen.

Ein typischen Anwendungsfeld von Siliziumcarbid sind Hochtemperaturanwendungen, z.B. Kreuzkanalfilter. Diese Filter bestehen aus sich kreuzenden Kanälen, die getrennt voneinander

verlaufenden. Sie haben die Funktion heiße Verbrennungsabgase in Automotoren zu regulieren. Typische Abmessungen solcher Kanäle sind 300 - 500 μm , das Fertigungsverfahren ist also gefordert durchgehend einwandfreie Kanäle dieser Art prozesssicher herzustellen.

Eine dritte Anforderung, die durch Demonstratoren belegt werden sollte, sind dickwandige Bauteile. Hier ist es vor allem wichtig durch ein geeignetes Entbinderungsprofil den flüchtigen Bestandteilen auch bei großen Volumina das problemlose Entweichen zu ermöglichen, ohne das es zu einer Beschädigung der Keramikmatrix kommt.

In Abbildung 96 sind nun Demonstratoren gemäß den oben angeführten Anforderungen dargestellt. Das entwickelte System aus geeignetem Füllstoff, Bauparametern und optimierten Entbinderungs- und Sinterprofilen erfüllt alle an ihn gestellten Anforderungen.

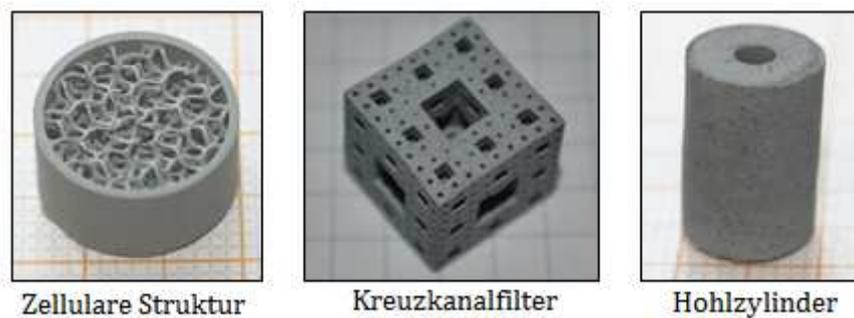


Abbildung 96: SiC-Demonstratoren, hergestellt mit DLP-basierter Stereolithographie (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, Schichtdicke 25 μm , Sinterprofil A2)

5 Verfahrensvergleich

In dieser Arbeit wurden zwei generative Fertigungsverfahren verwendet und Prüfkörper hergestellt, diese wurden für diesen Verfahrensvergleich als Grundlage herangezogen. Folgende Eigenschaften werden diskutiert (siehe Tabelle 31):

- Minimale Detailgröße
- Baugeschwindigkeit
- Gesamtporosität

Ein Qualitätskriterium bei der generativen Herstellung von keramischen Bauteilen ist die minimale Detailgröße, die durch den Prozess realisiert werden kann. Diese Kenngröße wird durch eine Vielzahl an Parametern beeinflusst, die einerseits der verwendeten Anlage bzw. dessen Funktionsprinzip und andererseits dem Material selbst zuzuordnen sind. Unter der minimalen Detailgröße werden Abmessungen von Wanddicken bzw. Hohlräumen verstanden, die noch einwandfrei hergestellt werden können. Bei dünnwandigen Strukturen kommt es meist infolge von zu hoher mechanischer Belastung zu Beschädigungen, im Gegensatz dazu führen Streulichteffekte zu einem geometrischen Übermaß, d.h. im Fall von Hohlräumen verengen sich diese. Die Bauteile der lithographischen Methode haben in dieser Hinsicht einen entscheidenden Vorteil, durch die schlickerbasierte Verarbeitung können deutlich feinere SiC Pulver (Faktor 3.5) verwendet werden. Beim selektiven Laserschmelzen ist ein geringer Feinanteil ($< 10 \mu\text{m}$) Voraussetzung für eine prozesssichere Schichtgenerierung. Ein weiterer Vorteil der lithographischen Variante ist die Auflösung des DLP-Projektors, diese liegt bei $40 \mu\text{m}$ in der XY-Ebene. Der Laserdurchmesser des, in der EOSINT M280 verwendeten, Yb-Faserlasers beträgt bei Minimaleinstellungen $80 \mu\text{m}$. Dieser Unterschied wird zusätzlich durch die schlechte Kontrollierbarkeit der Schmelze [57] und das Anhaften von umliegenden Pulverpartikeln (Satelliten) beim SLM Prozess verstärkt. Die nachteiligen Streulichteffekte der lithographischen Variante können durch die Zugabe von Absorbern [75] reduziert, die Problematik der Satelliten im SLM Prozess jedoch nur in geringem Maß durch Sandstrahlen behoben werden. Für die Bestimmung der minimalen Detailgröße wurden mit beiden generativen Herstellungsverfahren Woodpile Strukturen hergestellt und bei konstantem Gitterabstand ($500 \mu\text{m}$) der Stabdurchmesser sukzessive reduziert ($50 \mu\text{m}$ Schrittweite). Dieser Vorgang wurde bei erstmaligem Auftreten von Beschädigungen (Kontrolle durch Lichtmikroskop) an der Woodpile Struktur abgebrochen. Anhand der Ergebnisse konnte für die DLP-basierte Stereolithographie eine minimale Detailgröße von $250 \mu\text{m}$ und beim selektiven Laserschmelzen von $350 \mu\text{m}$ gemessen. In beiden Fällen konnte nach einer weiteren Reduktion um $50 \mu\text{m}$ Beschädigungen nachgewiesen werden.

Für die Auswertung der Baugeschwindigkeit wurden mit beiden Verfahren Würfel mit einer Kantenlänge von 10mm , Schichtdicken von $50 \mu\text{m}$ und den jeweiligen, optimierten Prozess-

parameter hergestellt. Die Baugeschwindigkeit wird durch die summierte Dauer der Einzelschichtbelichtungen und den Verfahrszeiten der Anlage bestimmt. Die Messung der Verfahrszeiten ergab einen Unterschied von 12 s pro Schicht, die EOSINT M280 arbeitet also etwas schneller zwischen den Einzelbelichtungen. Weiters wird beim Blueprinter Typ I abgesehen von den Basisschichten mit 15 s belichtet und in der EOSINT M280 werden nur 12 s benötigt, dies erklärt den Unterschied in der Baugeschwindigkeit, von 50 Minuten bezogen auf einen Kubikzentimeter.

Für die Bestimmung der Gesamtporosität wurden die Grünkörper aus dem Vergleich der Baugeschwindigkeit einer Dichtemessung, siehe Abschnitt 4.7.1, unterzogen und mit Gleichung 4.5 die Gesamtporosität bestimmt. Die Limitierung hinsichtlich der verfügbaren Infrastruktur zur Verdichtung von SiC ist ein Grund für die hohe Porosität in beiden Fällen. Weitere Gründe sind der Füllgrad der RF3-MH Formulierung und die Schüttdichte des Pulverbetts. Der Unterschied von 11,21 % resultiert aus dem feineren SiC-Pulver, welches im lithographischen Verfahren eingesetzt wurde.

Alle Ergebnisse des Vergleichs sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Ergebnisse des Verfahrensvergleichs

	SLM	DLP-basierte SLA
Minimale Detailgröße	350 µm	250 µm
Baugeschwindigkeit	200 min/cm ³	250 min/cm ³
Gesamtporosität	65,02 %	53,81 %

Die Verarbeitung von keramischen Werkstoffen ist sowohl mit SLM [2][57][68] als auch mit DLP-basierter SLA [12][13][14] möglich. Wobei Unterschiede hinsichtlich der erreichbaren relativen Dichte und der Oberflächenqualität bzw. Maßhaltigkeit bestehen. Das SLM Verfahren besitzt zwar den Vorteil Reinstoffe ohne Binderphase verarbeiten zu können, im Fall von technischer Keramik zeigte sich sowohl bei [9][84] als auch in dieser Arbeit, dass die hohe Temperaturstabilität und der geringe Absorptionsgrad (Laser) den Einsatz von Bindern in manchen Fällen erforderlich macht. Damit ist es, wie auch beim DLP-basierten SLA Verfahren, notwendig eine thermische Nachbehandlung durchzuführen. Dichte keramische Bauteile mit dem SLM Verfahren herzustellen und dafür keine Binderphase oder ein Infiltrat zu verwenden ist laut [2][57] mit einer Hochtemperaturvorheizung (bis zu 1700°C [57]) des Pulverbetts möglich. Dadurch kann zwar der vergleichsweise große Dichteunterschied zwischen beiden Verfahren eliminiert werden, die schlechte Kontrollierbarkeit der Schmelze im SLM Verfahren sorgt aber weiterhin für eine Bevorzugung der DLP-basierten SLA in Bezug auf die Verarbeitung von keramischen Werkstoffen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei generative Fertigungsverfahren verwendet um Prüfkörper aus Hochleistungswerkstoffen herzustellen. Der Fokus lag auf der Nichtoxidkeramik Siliziumcarbid, die sowohl im selektiven Laserschmelzprozess (SLM) als auch mit der DLP-basierten Stereolithographie (DLP-basierten SLA) parametrierbar wurde. Im Zuge eines Materialscreenings für SLM-geeignete keramische Werkstoffe wurden zuerst anlagen- und materialspezifische Rahmenbedingungen identifiziert und daraus ein Anforderungskatalog erstellt.

Die Bereiche Fließverhalten (Sphärität, Rieselfähigkeit und Schüttdichte), Wärmeübertragung (Wärmeleitfähigkeit und Schmelztemperatur) und Photometrie (Reflexionsgrad) wurden in diesem Zusammenhang als Hauptkriterien eingestuft. Drei verschiedene keramische Materialien (TZ-3Y20A, SA-SiC und FG-72) wurden diesem Screening unterzogen und mit zwei Referenzen verglichen (ZC-G und EOS-MS1). Die Glaskeramik FG-72 und die Nichtoxidkeramik SA-SiC zeigten dabei insgesamt die beste Eignung, erfüllten also die gestellten Anforderungen in ausreichendem Maße. Sowohl beim Fließverhalten als auch der Photometrie liegen beiden Werkstoffe in der Nähe des prozessoptimierten EOS-MS1 (Referenz).

Bevor die Pulvertypen des Screenings Aufschmelzversuchen zugeführt wurden, wurde anhand eines soliden Al_2O_3 Substrats das Schmelzverhalten keramischer Werkstoffe im Rahmen eines Vorversuchs in der EOSINT M280 untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die hochschmelzende Oxidkeramik (Schmelzpunkt 2040°C) bei einer Laserleistung von 90 W homogen aufgeschmolzen werden konnte. Die Schweißraupen zeigen ein dendritisches Erstarrungsverhalten und eine starke Rissneigung bedingt durch den Temperaturgradienten während der Strukturierung. Es konnte eine Verfärbung der bearbeiteten Substratbereiche festgestellt werden, die schwarzgraue Färbung ist auf den geringen Sauerstoffgehalt in der Prozesskammer zurückzuführen (1,30 %, N_2 Flutung), [2] hat diese Feststellung durch DSC Analysen belegt. Es findet eine nachträgliche Oxidationsreaktion bei 618°C in Umgebungsatmosphäre statt, die der Oxidkeramik ihre ursprüngliche weiße Färbung zurückbringt. Diese Erkenntnisse wurden auf pulverbasierte Ausgangsmaterialien (TZ-3Y20A, SA-SiC, FG-72) umgelegt und Strukturierungsversuche in der EOSINT M280 durchgeführt.

Der Einfluss der Schüttdichte auf den Energieeintrag des Lasers wurde bei der Parametrierung von TZ-3Y20A deutlich. Dabei handelt es sich ebenfalls um eine Oxidkeramik mit einem Schmelzpunkt von 2120°C und einem Al_2O_3 Masseanteil von 20 %. Wie auch beim Substrat zeigte sich ein geringer Unterschied in der spezifischen Energiedichte ($\Delta E_s = 62.5 \text{ mJ/mm}^2$) zwischen vereinzelter (lückenhafter) und der homogener Schmelzbildung, sowie ebenfalls eine starke Neigung zu thermischen Spannungsrissen. Die Laserleistung musste auf 120 W erhöht

werden um homogenes Schmelzen im Pulverbett zu erreichen. Es konnten erfolgreich Woodpile-Strukturen mit unterschiedlichen Gitterabständen (300 - 500 μm) hergestellt werden, bedingt durch die Spannungsrisse war die mechanische Stabilität wie bei allen auf diesem Weg hergestellten Proben sehr gering. Die besten Ergebnisse lieferte das MAS-System (FG-72), sicherlich bedingt durch die im Vergleich höchste relative Schüttdichte von 54,12 %. Es konnten homogene Prüfkörper hergestellt werden und es zeigte sich eine geringere Rissneigung als beim TZ-3Y20A, FG-72 besitzt jedoch den Nachteil der schlechten Maßhaltigkeit, die Schmelze verläuft durch die geringe Viskosität während der Strukturierung und führt speziell bei dünnwandigen Teilen zur Wellenform. Obwohl Siliziumcarbid keine Schmelzphase ausbildet, konnte der geprüfte Pulvertyp SA-SiC in der EOSINT M280 auch ohne Binderphase verbaut werden. Die erforderliche Energiedichte war im Vergleich zu FG-72 und TZ-3Y20A deutlich geringer, bereits bei einer Laserleistung von 10 W konnte ein Verbund zwischen den SiC-Partikeln festgestellt werden. REM-Analysen haben gezeigt, dass es sich dabei nicht nur um reine Adhäsion handelt, es wird vermutet, dass ein Sintervorgang durch den Laser thermisch aktiviert wird.

Siliziumcarbid wurde aber auch mit Binderphase parametrisiert, hier war es möglich die Belichtungsstrategie an den Thermoplast Polyamid 12 anzupassen. Die reduzierte Energiedichte wurde durch eine Strahlaufweitung von 80 μm auf 500 μm und einer Laserleistung von 7 W (195 W maximal) erreicht. Die Grünfestigkeit des SiC/PA12 Komposits ist ausreichend hoch um es manipulieren zu können. Die Entbinderung wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt und ist damit Gegenstand für weiterführende Untersuchungen. Im Sinne eines Verfahrensvergleichs wurde die Materialpalette für die DLP-basierte Stereolithographie um die Nichtoxidkeramik SiC erweitert. In der Literatur ist dieser Ansatz noch nicht dokumentiert, was in erster Linie an den photometrischen Eigenschaften und der schlechten Sinteraktivität von SiC liegt. Auch in diesem Fall wurde ein Screening durchgeführt und insgesamt fünf SiC-Pulvertypen miteinander verglichen.

In den Untersuchungen konnte eine mögliche katalytische Wirkung des freien Kohlenstoffs (Sinteradditiv in vielen SiC Pulvern), der in Form von Graphit vorliegt, nachgewiesen werden. Weiters lieferten Durchhärtungstiefemessungen Daten über die Reaktivität in Abhängigkeit zur Partikelgröße. Es wurde auch der gleiche SiC-Pulvertyp wie im SLM Verfahren untersucht, hier konnten Sedimentationseffekte identifiziert werden. Der hergestellte Schlicker konnte selbst durch die Zugabe von Verdickungsmittel (HPMC) innerhalb der zulässigen Viskositätsgrenze von 20 Pa.s nicht ausreichend stabilisiert werden. Die Erhöhung des Gehalts an Dispergierhilfsmittel wurde in diesem Zusammenhang ebenfalls untersucht, eine Steigerung um das 4-fache brachte auch bei diesem Ansatz keinen Stabilitätsgewinn. Es konnte bei gegebener Formulierung RF3-MH ein Pulvertyp gefunden werden, der einen guten Kompromiss aus Durchhärtungstiefe, Oberflächenqualität und Sinteraktivität darstellt. Es handelt sich dabei um SIKKA ABR I F600 der Fa. Saint-Gobain Ceramics. Die erfolgreiche Parametrierung ermöglichte die Herstellung von Grünkörpern, die in weiterer Folge mit thermischen Analysen hinsichtlich Erstellung eines Entbinderungs- und Sinterprofils charakterisiert wurden.

Für einen Füllgrad des Schlickers von 36,50 Vol.-% konnten die Temperaturprofile dahingehend optimiert werden, dass rissfreie Zylinder (D10 mm) hergestellt werden konnten. Um dieses Konzept zu verifizieren, wurden im Anschluss komplexe Demonstratoren mit dem entwickelten Setup hergestellt und erfolgreich entbindert. Die Verdichtung der SiC-Bauteile konnte in dieser Arbeit nicht vollständig beendet werden, d.h. die maximale relative Dichte, die erreicht wurde, lag bei 46,03 %. Dies ist in der verfügbaren Infrastruktur im Projekt begründet, es sind keine Hochtemperaturöfen mit Einsatztemperaturen von mehr als 1600°C vorhanden. Für eine vollständige Verdichtung bzw. für die Erzeugung von Sekundär-SiC sind jedoch Temperaturen > 2100°C notwendig.

Abbildung 97 zeigt Prüfgeometrien, die mit dem jeweils gleichen Werkstoff in beiden Verfahren hergestellt wurden, mit dem Ziel einer Verfahrensgegenüberstellung. Durch den schlicker-basierten Ansatz der lithographischen Variante konnten deutlich feinere Pulverqualitäten (Faktor 3.5) eingesetzt werden, dies beeinflusst die Oberflächenqualität wie auch die Sinterdichte positiv. Ein weiterer Vorteil der DLP-basierten SLA gegenüber SLM ist die erreichbare minimale Detailgröße, hier konnte ein Unterschied von 100 µm nachgewiesen werden. Einzig im Vergleich der Baugeschwindigkeiten erreicht SLM einen besseren Wert, dieser beträgt 200 min/cm³ und ist damit um 50 min/cm³ niedriger als bei der lithographischen Variante.

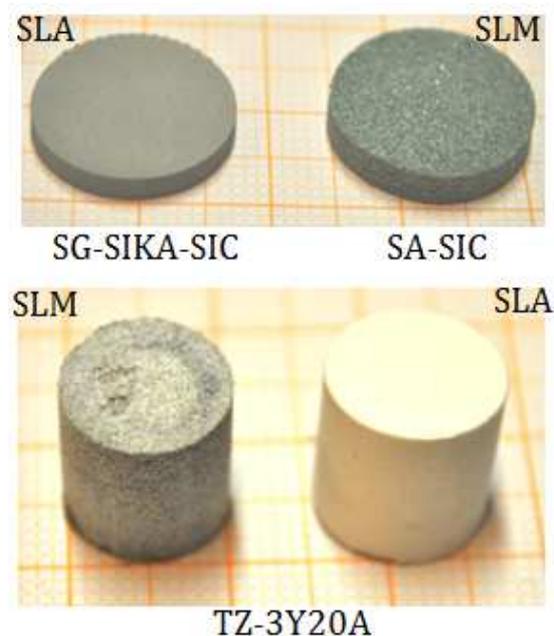


Abbildung 97: Gegenüberstellung von SiC- und TZ-3Y20A Prüfkörpern

6.2 Ausblick

Die Parameter zur Herstellung von SiC/PA 12 Komposite mit dem SLM Verfahren wurde erfolgreich durchgeführt, in einem nächsten Schritt sollte die Entbinderung mit Hilfe von thermischen Analysen untersucht und Silizium als Infiltrat getestet werden. Polyamid 12 als Binderphase konnte auch für TZ-3Y20A verwendet und Prüfkörper hergestellt werden. Hier sollte die erreichbare Sinterdichte untersucht werden. Die binderfreie Variante sollte ohne einer CO₂-Laserquelle und einer Hochtemperaturvorheizung des Pulverbetts nicht weiter verfolgt werden, die Rissneigung und die Schmelzbadstabilität sowie der Absorptionsgrad lassen sich im SLM Prozess sonst nicht verbessern. In der DLP-basierten Stereolithographie konnte der Füllstoff SiC erfolgreich implementiert werden, die nächsten Schritte gehen auch hier in Richtung Maximierung der Sinterdichte.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung der organisatorischen Hierarchie im PAM Projekt	4
Abbildung 2: Aufbau und Funktionsweise eines Lasers [15]	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Faserlasers [20].....	6
Abbildung 4: Scanlab intelliSCAN® (Scan head), Schematische Darst. des Scanneraufbaus [23]	7
Abbildung 5: Schem. Darst. des, durch den schichtw. Aufbau bedingten, Treppeneffekts [27].....	10
Abbildung 6: Schema für Ablauf der generativen Fertigungsverfahren [22]	10
Abbildung 7: CAD-Modell eines Dentalimplantats, Darstellung im STL-Format [29].....	11
Abbildung 8: Schematische Prinzipskizze der Stereolithographie [22].....	12
Abbildung 9: Prinzipskizze (links) und REM Aufnahme des DMD Chips (rechts) [30].....	12
Abbildung 10: Schematische Prinzipskizze DLP-basierte Stereolithographie [14]	13
Abbildung 11: Schematische Prinzipskizze – Selective Laser Melting [31].....	15
Abbildung 12: Schematische Prinzipskizze FDM am Beispiel von PP/TCP Komposit [33]	16
Abbildung 13: Prinzipskizze 3D Printing [34]	17
Abbildung 14: Erg. einer ZA mit der Fa. Austro Engine, gen. Fertig. eines Treibstoffsammlers	18
Abbildung 15: Demonstrationsobjekt aus ZrO ₂ -Keramik, RF3-MH (DLP-bas. SLA) [16]	18
Abbildung 16: Patientenspezifisches Implantat aus Bioglass®, DLP-bas. SLA [12].....	18
Abbildung 17: Gefüge v. SSiC [1], f. Körn. (d ₅₀ = 300 nm, links), gr. Körn. (d ₅₀ = 12 µm, rechts) ..	19
Abbildung 18: Konventionell gefertigte SiC Bauteile (SSiC und HPSiC) [39].....	20
Abbildung 19: REM-Aufnahme des Fe/SiC Gefüges (1 Ma.-% SiC) [8]	21
Abbildung 20: MMK Demonst., SLM (Fe/SiC, CAD-Modell (a), “As-fired” (b), poliert (c)) [8]	21
Abbildung 21: Schema für den Herstellungsprozess von MMKs und PMKs mit SLM [10].....	22
Abbildung 22: Demonstrator (SiSiC) mit Si-Überinfiltration, hergestellt mit SLM [10].....	22
Abbildung 23: Turbine (SiSiC), hergestellt mit SLM [45].....	23
Abbildung 24: Schema der gen. Herstellung von SiSiC Kompositen mit 3D-Printing [47].....	24
Abbildung 25: Apparate zur Probenherst., thermischen Prozessierung und Charakterisierung..	28
Abbildung 26: Demonstrationsobjekte, hergestellt mit Anlagen der Fa. EOS GmbH [18].....	29
Abbildung 27: Keramische Demonstratoren, hergestellt mit dem SLM-Prozess [3][57]	30
Abbildung 28: Schem. Darstellung der Strukturierung im selekt. Laserschmelzprozess [57]	30
Abbildung 29: Absorptionsgrad in Bezug auf die verwendete Laserquelle [58].....	32
Abbildung 30: Temperatur/Absorptionsgrad Beziehung am Beispiel von Al ₂ O ₃ [2]	33
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufb. für SLM mit Pulverbettvorw. [2]	33
Abbildung 32: Vorvers. (Fließverh.) mit keramischen Werkstoffen im Vergl. mit EOS MS1	34
Abbildung 33: Fließv. (Vorvers.) von LiSi ₂ (2, d ₅₀ = 5 µm) in Vergl. zu MAS-System FG-72 (1).....	35
Abbildung 34: Einfacher Prüfrichter zur Bestimmung der Rieselfähigkeit (EN ISO 6186)	36
Abbildung 35: Messaufbau zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit [60].....	37
Abbildung 36: Schematischer Aufbau eines Laserdiffraktometers [61].....	38
Abbildung 37: Ablauf der Probenherstellung	39
Abbildung 38: Versuchsreihe zur Strahlaufweitung in der EOSINT M280.....	46
Abbildung 39: Theoretische Dauer der Lasereinwirkung.....	46
Abbildung 40: Prinzipskizze des Materialflusses unter der Beschichter Klinge [67]	47
Abbildung 41: Phasendiagramm des Al ₂ O ₃ / ZrO ₂ Systems [2]	49
Abbildung 42: Ergebnisse der Sphärizitätsmessung (Fließverhalten).....	51
Abbildung 43: Ergebnisse der Rieselfähigkeitsmessung (Fließverhalten).....	52
Abbildung 44: Ergebnisse der Schüttdichtemessung (Fließverhalten)	53
Abbildung 45: Mikroskopaufn. vom TZ-3Y20A Pulverbett (6-fache Vergr., KD mit Sobel-Filter)	53
Abbildung 46: Schematische Darstellung der Beschichtungssituation	54
Abbildung 47: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung (Wärmeübertragung).....	55
Abbildung 48: Schmelzpunkte der einzelnen Pulvertypen (Wärmeübertragung).....	55
Abbildung 49: Ergebnis der Reflexionsgradmessung (Photometrie)	56
Abbildung 50: Schematische Darstellung der Belichtungsart Streifen XY [2]	59
Abbildung 51: Schematische Darstellung des Beurteilungsrasters	59

Abbildung 52: Chronologischer Ablauf der Parametrierung.....	60
Abbildung 53: Ausbild. von Dendritenstrukturen bei der Erstarrung von Oxidkeramiken [2]	61
Abbildung 54: Beispiel für Spannungs- und Erstarrungsrisse an der Substratoberfläche	62
Abbildung 55: Aufsch.v. an Al ₂ O ₃ -Substrat (P = 90 W, V = 200 mm/s, H = 100 µm, A = 80 µm)....	63
Abbildung 56: Spez. Vol. einer bi-modalen Pulversch. in Abhängigk. von Grob/Fein-Verh. [70] .	63
Abbildung 57: Al ₂ O ₃ Substrat, „As-fired“ (links), nachtr. Oxid. im HT-Ofen (rechts).....	64
Abbildung 58: Lichtmikroskopaufnahme zur Bestimmung der Aufschmelzgrenze [2]	65
Abbildung 59: Aufn., Var. von H bei TZ-3Y20A (P = 120 W, V = 110 mm/s, A = 80 µm).....	66
Abbildung 60: Aufn., therm. SR TZ-3Y20A (P = 120 W, V = 110 mm/s, A = 80 µm, H = 500 µm)..	67
Abbildung 61: Mikroskopaufn., dünnw. Strukt. aus FG-72 (P = 80 W, V = 50 mm/s, A = 80 µm) .	69
Abbildung 62: Mikroskopaufn., Probekörper aus FG-72 (P = 80 W, V = 50 mm/s, A = 80 µm)	69
Abbildung 63: REM-Aufn. der SiC-Schichtoberfläche bei 100- und 800-facher Vergrößerung	71
Abbildung 64: Mikroskopaufnahme einer Einzelschicht (links), SiC-Volumenkörper (rechts)	72
Abbildung 65: Si/SiC Komposit (MV 25/75), hergestellt in der EOSINT M280.....	74
Abbildung 66: Darst. d. Param. binderb. SiC (P = 7 W, V = 50 mm/s, A = 500 µm, H = 100 µm) ...	76
Abbildung 67: Versch. keram. Bauteile, gef. mit der auf DLP-bas. Stereolithographie [13]	77
Abbildung 68: Graphische Darstellung der Schlickerbestandteile	78
Abbildung 69: Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation [72]	81
Abbildung 70: Initiierung / Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation [72].....	82
Abbildung 71: Kettenübertragungsreaktion [72].....	83
Abbildung 72: Kettenabbruchreaktion durch Rekombination [72]	83
Abbildung 73: Kettenabbruchreaktion durch Disproportionierung [72]	83
Abbildung 74: Ergebnis der Durchhärtungstiefenmessung der SiC-Pulvertypen	88
Abbildung 75: Durchhärtungstiefe in Abhängigkeit zur Belichtungsdauer und Partikelgröße.....	89
Abbildung 76: Schem. D. – Lichtstr. und Absorp. in einem opt. inhom. Med., gef. mit KP [79]	90
Abbildung 77: Schematische Darstellung – Lichtstreuung an freien Nanopartikeln.....	91
Abbildung 78: Sediment. in Abhängigk. zum MA des Dispergierhilfsmittels (RF3-MH, PT 5)	93
Abbildung 79: Sediment. in Abhängigk. zum MA des Verdickungsm. HPMC (RF3-MH, PT 5).....	94
Abbildung 80: Viskos. in Abhängigk. zum MA des Verdickungsm. HPMC (RF3-MH, PT 5).....	94
Abbildung 81: SiC-Grünk., Pulvertyp 5 (RF3-MH, 0,20 Ma.-% HPMC, 36,50 Vol.-%)	95
Abbildung 82: Aufn. einer Grünteiloberfl. (RF3_MH, SIKA ABR I, 36,50 Vol.-%, d ₅₀ = 9,30 µm)...	97
Abbildung 83: Lichtmikroskopaufnahmen von SiC-Grüнкörpern (RF3-MH, 36,50 Vol.-%)	98
Abbildung 84: Schematische Darstellung des Trocknungs- und Entbinderungsprozesses.....	99
Abbildung 85: Schematische Darstellung des Verlaufs des druckl. Festphasensinterns [69]	100
Abbildung 86: Schematische Darstellung möglicher Leerstellenströme, gezeigt am 2-Teilchen Modell, Volumendiffusion (a), Korngrenzendiffusion (b) und Oberflächendiffusion (c) [69].....	100
Abbildung 87: Sinterprofil für ZrO ₂ -Keramiken [11].....	101
Abbildung 88: Mikroskopaufn. eines entb. Probek. (RF3-MH, PT 5, 36,50 Vol.-%, therm. geh.)	102
Abbildung 89: Thermomechanische Analyse eines Grüнкörpers, hergestellt mit der RF3-MH.	103
Abbildung 90: Spannungsriss bedingt durch eine Dimensionsänd. im Entbinderungsprozess .	103
Abbildung 91: Entbinderungs- Sinterprofil A1 (SIKA ABR I F600, 36,50 Vol.-%)	104
Abbildung 92: Entbinderungs- und Sinterprofil A2 (SIKA ABR I F600, 36,50 Vol.-%)	105
Abbildung 93: Gesintertes SiC-Bauteil (Doppelhelix, SIKA ABR I F600), 1600°C ST mit 4h HZ.	106
Abbildung 94: Aufn. von SiC-Zylindern, RF3-MH und Füllgrad 36,50 Vol.-%, GK (1), SB (2)	110
Abbildung 95: REM Aufnahme eines gesinterten SiC-Probek. mit mögl. Sinterhalsbildung.....	111
Abbildung 96: SiC-Demonstratoren, hergestellt mit DLP-basierter Stereolithographie (Formulierung RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, Schichtdicke 25 µm, Sinterprofil A2).....	112
Abbildung 97: Gegenüberstellung von SiC- und TZ-3Y20A Prüfkörpern.....	117

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften vom MAS-System (Glaskeramik mit 72 Ma.-% SiO ₂) [1]	40
Tabelle 2: Eigenschaften von Lithiumdisilikat [62]	40
Tabelle 3: Eigenschaften von bioaktivem Glas (Schott Vitryxx) [63]	41
Tabelle 4: Eigenschaften von Aluminiumoxid verstärktes Zirkoniumoxid [1]	41
Tabelle 5: Eigenschaften von Siliziumcarbid [1]	42
Tabelle 6: Eigenschaften von Aluminiumoxid [1]	43
Tabelle 7: Eigenschaften von Yttriumoxid [1]	43
Tabelle 8: Eigenschaften von Silizium [1]	44
Tabelle 9: Eigenschaften von Polyamid 12 [66]	44
Tabelle 10: Zusammenstellung der verwendeten Pulver für das Materialscreening	48
Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse des Materialscreenings	57
Tabelle 12: Konstante und variable Parameter im Überblick	58
Tabelle 13: Startwerte für Parametrierung	60
Tabelle 14: Ergebnisse der Parametrierung von TZ-3Y20A	65
Tabelle 15: Ergebnisse der Parametrierung von FG-72	67
Tabelle 16: Ergebnis der Parametrierung von SA-SiC	70
Tabelle 17: Ergebnisse der Parametrierung des Si/SiC Komposits (Mengenverhältnis 25/75) ...	72
Tabelle 18: Ergebnisse der Parametrierung des PA12/SiC Komposits (Mengenverh. 25/75)	74
Tabelle 19: Eigenschaften des verwendeten Basismonomers	78
Tabelle 20: Eigenschaften des verwendeten Methacrylats	79
Tabelle 21: Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels	79
Tabelle 22: Eigenschaften des verwendeten Dispergierhilfsmittels	79
Tabelle 23: Eigenschaften der verwendeten Initiatoren für die therm. und lichtinit. Härtung	80
Tabelle 24: Schlickerformulierung RF3-MH	84
Tabelle 25: Eigenschaften der getesteten SiC-Pulvertypen [76][77]	86
Tabelle 26: Bauparameter für Pulvertyp Saint-Gobain SIKA ABR I F600	96
Tabelle 27: Dichte von dest. Wasser als Funktion der Temperatur [83]	107
Tabelle 28: Ergebnisse der Dichtemessung (RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, T-Profil A2)	107
Tabelle 29: Ergebnisse der Gesamtporosität (RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, T-Profil A2)	109
Tabelle 30: Ergebnisse der Maßhaltigkeit (RF3-MH, Füllgrad 36,50 Vol.-%, T-Profil A2)	110
Tabelle 31: Ergebnisse des Verfahrensvergleichs	114

9 Literaturverzeichnis

- [1] Verband der keramischen Industrie e.V., *Brevier Technische Keramik*. Fahner Verlag, 2003.
- [2] J. I. Wilkes, „Selektives Laserschmelzen zur generativen Herstellung von Bauteilen aus hochfester Oxidkeramik“, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, 2009.
- [3] P. Bertrand, F. Bayle, C. Combe, P. Goeuriot, und I. Smurov, „Ceramic components manufacturing by selective laser sintering“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 254, Nr. 4, S. 989–992, Dez. 2007.
- [4] F. Klocke und H. Wirtz, „Selective laser sintering of zirconium silicate“, in *Proc. of The 9th Solid Freeform Fabrication Symposium, The University of Texas at Austin, Texas, USA*, 1998, S. 605–612.
- [5] J. C. Lorrison, K. W. Dalgarno, und D. J. Wood, „Processing of an apatite-mullite glass-ceramic and an hydroxyapatite/phosphate glass composite by selective laser sintering“, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Bd. 16, Nr. 8, S. 775–781, 2005.
- [6] „PXM | Phenix Systems Additive manufacturing using laser sintering“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.phenix-systems.com/en/pxm>. [Zugegriffen: 13-Feb-2014].
- [7] S. Vaucher, D. Paraschivescu, C. Andre, und O. Beffort, „Selective Laser Sintering of Aluminium-Silicon Carbide Metal Matrix Composites“, *Mater. Week*, 2002.
- [8] C. K. Srinivasa, C. S. Ramesh, und S. K. Prabhakar, „Blending of iron and silicon carbide powders for producing metal matrix composites by laser sintering process“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 16, Nr. 4, S. 258–267, 2010.
- [9] T. Friedel, N. Travitzky, F. Niebling, M. Scheffler, und P. Greil, „Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 25, Nr. 2–3, S. 193–197, 2005.
- [10] R. S. Evans, D. L. Bourell, J. J. Beaman, und M. I. Campbell, „Rapid manufacturing of silicon carbide composites“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 11, Nr. 1, S. 37–40, 2005.
- [11] R. Felzmann, „Entwicklung und Charakterisierung von ZrO₂-gefüllten Photopolymeren für die generative Fertigung“, Dissertation, Technische Universität Wien, Österreich, 2012.
- [12] P. Tesavibul, R. Felzmann, S. Gruber, R. Liska, I. Thompson, A. R. Boccaccini, und J. Stampfl, „Processing of 45S5 Bioglass® by lithography-based additive manufacturing“, *Mater. Lett.*, Bd. 74, S. 81–84, Mai 2012.
- [13] R. Felzmann, S. Gruber, G. Mitteramskogler, P. Tesavibul, A. R. Boccaccini, R. Liska, und J. Stampfl, „Lithography-Based Additive Manufacturing of Cellular Ceramic Structures“, *Adv. Eng. Mater.*, Bd. 14, Nr. 12, S. 1052–1058, 2012.
- [14] S. Gruber, „Generative Herstellung von Al₂O₃ Bauteilen“, Dissertation, Technische Universität Wien, Wien, Österreich.
- [15] „Funktionsweise Laser - Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, HZDR“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=1806>. [Zugegriffen: 09-Feb-2014].
- [16] VDI-Technologiezentrum, *3D-Bearbeiten mit CO₂-Hochleistungslasern*, Bd. 3. Düsseldorf: VDI, 1995.
- [17] M. Grupp, „Der Faserlaser als Werkzeug in der Materialbearbeitung – Effizient, brillant und wirtschaftlich“, *Laser Tech. J.*, Bd. 3, Nr. 2, S. 41–44, 2006.
- [18] „EOS e-Manufacturing Solutions“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.eos.info/>. [Zugegriffen: 11-Feb-2014].
- [19] J. Eichler und H. J. Eichler, *Laser*. Springer DE, 2003.
- [20] „Was sind Faserlaser? | Laser & Materialbearbeitung | JENOPTIK AG“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.jenoptik.com/958EEDA587EEFF6DC125763B00359AFE>. [Zugegriffen: 09-Feb-2014].

- [21] B. Struve, *Einführung in die Lasertechnik: Physikalische und technische Grundlagen für die Praxis*. Vde Verlag GmbH, 2008.
- [22] A. Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013.
- [23] „SCANLAB – High-Performance Laser Deflection Systems“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.scanlab.de/en/home>. [Zugegriffen: 09-Feb-2014].
- [24] H. Haferkorn, *Optik*. John Wiley & Sons, 2003.
- [25] A. Smirnov, J. F. Bartolomé, J. S. Moya, F. Kern, und R. Gadow, „Dry reciprocating sliding wear behaviour of alumina–silicon carbide nanocomposite fabricated by ceramic injection molding“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 31, Nr. 4, S. 469–474, Apr. 2011.
- [26] W. Liu, Z. Xie, T. Bo, und X. Yang, „Injection molding of surface modified powders with high solid loadings: A case for fabrication of translucent alumina ceramics“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 31, Nr. 9, S. 1611–1617, Aug. 2011.
- [27] B. Su, S. Dhara, und L. Wang, „Green ceramic machining: A top-down approach for the rapid fabrication of complex-shaped ceramics“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 28, Nr. 11, S. 2109–2115, 2008.
- [28] A. N. Samant und N. B. Dahotre, „Laser machining of structural ceramics—A review“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 29, Nr. 6, S. 969–993, Apr. 2009.
- [29] F. Gischer und M. Klare, „Grundlagen des Rapid Prototyping für Dental-Applikationen“. [Online]. Verfügbar unter: www.ddn-online.net/uploads/smartsection/501_ddn_1109_klare_2.pdf. [Zugegriffen: 09-Feb-2014].
- [30] M. R. Douglass, „Dmd reliability: A mems success story“, in *in proceedings of SPIE*, 2003, S. 1–11.
- [31] J.-P. Kruth, P. Mercelis, J. V. Vaerenbergh, L. Froyen, und M. Rombouts, „Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 11, Nr. 1, S. 26–36, 2005.
- [32] M. A. Jafari, W. Han, F. Mohammadi, A. Safari, S. C. Danforth, und N. Langrana, „A novel system for fused deposition of advanced multiple ceramics“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 6, Nr. 3, S. 161–175, Sep. 2000.
- [33] S. J. Kalita, S. Bose, H. L. Hosick, und A. Bandyopadhyay, „Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling“, *Mater. Sci. Eng. C*, Bd. 23, Nr. 5, S. 611–620, Okt. 2003.
- [34] H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, und C. Tille, „Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering“, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, Bd. 74B, Nr. 2, S. 782–788, 2005.
- [35] J. Helbig und U. Schönholzer, „Grundzüge der Keramik, Professur für nichtmetallische Werkstoffe, ETH Zürich“. 2001.
- [36] B. Syed, „Silicon Carbide Synthesis from Agricultural Waste“, US 20130272947 A1.
- [37] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*. IET, 1995.
- [38] S. Prochazka, „Sintered dense silicon carbide“, CA 1237449 A1.
- [39] Saint-Gobain Ceramics, „Hexoloy Silicon Carbide, Ceramic Materials for High Performance Applications“. 06-Feb-2014.
- [40] Y.-W. Kim, J.-S. Song, S.-W. Park, und J.-G. Lee, „Nicalon-fibre-reinforced silicon-carbide composites via polymer solution infiltration and chemical vapour infiltration“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 28, Nr. 14, S. 3866–3868, Jan. 1993.
- [41] M. Takeda, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai, und H. Ichikawa, „Strength of a Hi-Nicalon™/Silicon-Carbide-Matrix Composite Fabricated by the Multiple Polymer Infiltration-Pyrolysis Process“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 82, Nr. 6, S. 1579–1581, 1999.
- [42] H. Li, H. Jin, Q. Zhang, J. Yang, und Z. Jin, „SiC/C machinable ceramics surface hardening by silicon infiltration“, *Scr. Mater.*, Bd. 63, Nr. 12, S. 1177–1180, Dez. 2010.
- [43] J. C. Margiotta, D. Zhang, und D. C. Nagle, „Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy“, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Bd. 28, Nr. 2, S. 191–197, März 2010.

- [44] F. H. Gern und R. Kochendörfer, „Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation“, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, Bd. 28, Nr. 4, S. 355–364, 1997.
- [45] Fraunhofer IKTS Dresden und Hochschule Mittweida, „Selektives Lasersintern als innovatives Herstellungsverfahren für komplexe Bauteile aus technischer Keramik“. 2008.
- [46] R. Lenk, H.-J. Richter, und E. Miosge, „Lasersintern von Siliciumcarbid: Makrobauteile mit Mikrostrukturen“, *Fraunhofer IKTS Jahresber.*, 2007.
- [47] N. P. Bansal, J. P. Singh, und W. M. Kriven, *Advances in Ceramic Matrix Composites XI: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore, Maryland, USA 2005, Ceramic Transactions*. John Wiley & Sons, 2012.
- [48] M. Mott und J. R. G. Evans, „Solid Freeforming of Silicon Carbide by Inkjet Printing Using a Polymeric Precursor“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 84, Nr. 2, S. 307–13, 2001.
- [49] S. Suyama, „Silicon carbide matrix composite material, process for producing the same and process for producing part of silicon carbide matrix composite material“, US 8568650 B2.
- [50] L. Danchukova, „Method of manufacturing a diamond-silicon carbide-silicon composite and a composite produced by this method“, EP 1019337 A119-Juli-2000.
- [51] J. Adler, „Open-celled silicon carbide foam ceramic and method for production thereof“, EP 1341739 B1.
- [52] J. Beaman, „Method for fabricating siliconized silicon carbide parts“, WO 2002055451 A1.
- [53] D. Bourell, „Method for fabricating siliconized silicon carbide parts“, CA 2429960 A1.
- [54] R. Booth, „Binder compositions for selective laser sintering processes“, WO 1995030503 A1.
- [55] S. Hövel, „Method to apply multiple materials with selective laser melting on a 3D particle“, EP 2319641 A1.
- [56] „Making method of high-toughness porous SiC ceramic complex part“, CN 103130525 A.
- [57] H. Yves-Christian, W. Jan, M. Wilhelm, W. Konrad, und P. Reinhart, „Net shaped high performance oxide ceramic parts by selective laser melting“, *Phys. Procedia*, Bd. 5, Part B, S. 587–594, 2010.
- [58] J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, und L. Froyen, „Lasers and materials in selective laser sintering“, *Assem. Autom.*, Bd. 23, Nr. 4, S. 357–371, 2003.
- [59] *Mathematische Formelsammlung - für Ingenieure und Naturwissenschaftler.*
- [60] „phox.at - Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit“. [Online]. Verfügbar unter: http://www.phox.at/thphch_wlf_main.html. [Zugegriffen: 13-Feb-2014].
- [61] „HORIBA - Explore the future“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.horiba.com/at/>. [Zugegriffen: 13-Feb-2014].
- [62] „Ivoclar Vivadent“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.ivoclarvivadent.com/de/produkte/vollkeramik/ips-emax-zahnarzt/ips-emax-lithium-disilikat>. [Zugegriffen: 10-Feb-2014].
- [63] SCHOTT AG, „SCHOTT Vitryxx Bioactive Glass Material Data“. 20-Nov-2012.
- [64] J. Ihle, „Phasenausbildungen im System Al₂O₃-Y₂O₃-SiC und elektrische Eigenschaften von porösem flüssigphasengesinterten Siliziumcarbid“, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2004.
- [65] „VITA Zahnfabrik ECMS“, *VITA Zahnfabrik ECMS*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.vita-zahnfabrik.com/>. [Zugegriffen: 13-Feb-2014].
- [66] „Eigenschaften Polyamid 12 (PA 12) - Ein Datenblatt der Kern GmbH“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=1176&lng=1>. [Zugegriffen: 10-Feb-2014].
- [67] K. Renap und J. P. Kruth, „Recoating issues in stereolithography“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 1, Nr. 3, S. 4–16, Sep. 1995.
- [68] I. Shishkovsky, I. Yadroitsev, P. Bertrand, und I. Smurov, „Alumina–zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 254, Nr. 4, S. 966–970, Dez. 2007.

- [69] C. Gierl-Mayer, „Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe I, Vorlesungsskriptum“. Technische Universität Wien, WS-2013.
- [70] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*. Wiley, 1996.
- [71] W. W. Seidel und F. Hahn, *Werkstofftechnik: Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.
- [72] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: von der Synthese bis zur Anwendung*. Hanser, 2007.
- [73] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, und M. Loiseau, „Stereolithography of structural complex ceramic parts“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 37, Nr. 15, S. 3141–3147, Aug. 2002.
- [74] M. L. Griffith und J. W. Halloran, „Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 79, Nr. 10, S. 2601–2608, 1996.
- [75] J. Patzer, „Generative Fertigung keramischer Bauteile für dentale Anwendungen“, Dissertation, Technische Universität Wien, Österreich.
- [76] „Austria“, *Sigma-Aldrich*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/austria.html>. [Zugegriffen: 13-Feb-2014].
- [77] „Saint-Gobain Ceramic Materials“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.ceramicmaterials.saint-gobain.com/>. [Zugegriffen: 13-Feb-2014].
- [78] G. Ganteför, *Alles NANO - oder was: Nanotechnologie für Neugierige*. John Wiley & Sons, 2013.
- [79] C. Sun und X. Zhang, „The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography“, *Sens. Actuators Phys.*, Bd. 101, Nr. 3, S. 364–370, Okt. 2002.
- [80] O. Ivanova, C. Williams, und T. Campbell, „Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 19, Nr. 5, S. 353–364, 2013.
- [81] M. Grüne, R. Kernchen, und J. Kohlhoff, *Nanotechnologie - Grundlagen und Anwendungen*. Fraunhofer IRB, 2005.
- [82] C. Hinczewski, S. Corbel, und T. Chartier, „Ceramic suspensions suitable for stereolithography“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 18, Nr. 6, S. 583–590, 1998.
- [83] Deutsches Institut für Normung e.V., „Hochleistungskeramik; Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität; DIN EN 623-2“. 1993.
- [84] K. Subramanian, N. Vail, J. Barlow, und H. Marcus, „Selective laser sintering of alumina with polymer binders“, *Rapid Prototyp. J.*, Bd. 1, Nr. 2, S. 24–35, Juni 1995.

Lebenslauf



Markus Hatzenbichler, MSc.

ANGABEN ZUR PERSON

Name	Markus Hatzenbichler, MSc.
Geburtsdatum und -ort	21.02.1985, Klagenfurt
Anschrift	Benedikt-Schellinger-Gasse 18/25, 1150 Wien, Österreich
Staatsbürgerschaft	Österreich

STUDIUM

02/2011 bis 03/2014	Technische Universität Wien Institut für Werkstoffwissenschaft und -technologie
Studium	Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften (Maschinenbau) <u>Dissertation</u>
Titel	Selektives Laserschmelzen zur generativen Herstellung von Bauteilen aus Hochleistungswerkstoffen
Betreuer	Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Stampfl
09/2005 bis 06/2010	Fachhochschule Technikum Wien Institut für Mechatronik/Robotik
Studium	Bachelor/Master Studium für Mechatronik/Robotik

