



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Generative Fertigung von Bauteilen aus TCP

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs
unter der Leitung von

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

E308

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Gerald Mitteramskogler

0426502

Ulrichstraße 95
4442 Kleinraming

Wien, am 23. Mai 2011

Kurzbeschreibung

Bioabbaubare Keramiken bieten zahlreiche Vorteile für den Einsatz in der Medizin. Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen sind sie röntgentransparent und können im Körper im Zeitraum von 6-12 Monaten abgebaut werden. Durch ihre osteoinduktiven und osteokonduktiven Eigenschaften sind sie auch als Gerüstwerkstoffe für die regenerative Medizin interessant. Dieser neue Tissue-Engineering-Ansatz erfordert eine definierte poröse Gerüstarchitektur gepaart mit voraussagbaren physikalischen Eigenschaften. Um die Architektur gezielt einstellen zu können, sind innovative Fertigungsverfahren erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lithographiebasierte generative Fertigung hinsichtlich ihrer Eignung für die Strukturierung von Tricalciumphosphat untersucht.

Generative Fertigungsverfahren entwickeln sich immer häufiger weg von reiner Prototypenfertigung, hin zur Herstellung funktioneller Bauteile. Insbesondere eignet sich die generative Fertigung zur Formgebung keramische Werkstoffe für geometrisch anspruchsvolle Kleinserien. An der TU Wien wurde eigens dafür die „Blueprinter“ Reihe entwickelt. Die Flexibilität des Systems und die erzielbaren Produkteigenschaften legitimieren dabei den Vorzug gegenüber konventioneller Verfahren.

Die Ziele dieser Arbeit sind die Variation der verwendeten photoreaktiven Schlicker und die Optimierung der fertigungstechnischen Prozessparameter hinsichtlich einer fehlerfreien Herstellung dichter keramischer Strukturen mit guter Präzision und hoher Oberflächenqualität.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die ideale Zusammensetzung des bei der Verbauung verwendeten Stoffgemisches aus TCP-Pulver und fotosensitivem Harzsystem. Die Wechselwirkung der Komponenten untereinander und deren Auswirkung auf die Schlickereigenschaften (Rheologie, Reaktivität, Verarbeitbarkeit) und das finale Produkt (Oberflächenqualität, Rissfreiheit) werden untersucht. Im zweiten Teil wird das Endprodukt hinsichtlich der mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften charakterisiert.

Abstract

For their application in medicine, biodegradable ceramics offer many advantages. Unlike metallic materials, they are radiolucent and may degrade within the body in a period of 6-12 months. Due to their osteoinductive and osteoconductive properties they are also interesting for the use as scaffold materials for regenerative medicine. This new tissue-engineering approach requires a scaffold with defined porous architecture and predictable physical properties. Providing a specific architecture requires innovative manufacturing techniques. In the scope of this work, a lithography-based additive manufacturing technique was investigated for its suitability of structuring tricalciumphosphate.

Additivemanufacturing Technologies (AMT) are moving more and more away from the fabrication of prototypes to the manufacturing of functional components. AMTs are used for the shaping of geometrically demanding ceramic materials in a small batch series. At the Vienna University of Technology a novel AMT system („Blueprinter“) was developed specifically for this purpose. The flexibility of the system and the achieved product properties legitimize its use over conventional methods.

The objectives of this work are the variation of the used photoreactive slurry and the optimization of the manufacturing process parameters for the flawless production of dense ceramic structures with good precision and high surface quality.

The first part of this work deals with the ideal mixture of substances, namely the composition of the TCP powder and photosensitive resin. The interaction of the used components and their effect on the slurry properties (rheology, reactivity, processability) and the final product (surface quality, cracks) are examined in the second part. Finally, the end product is characterized in terms of mechanical and microstructural properties.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen meiner Diplomarbeit beigetragen haben. Allen voran danke ich meinen Betreuern Herrn Prof. Jürgen Stampfl und Frau Dipl.-Ing. Ruth Felzmann für ihre fachliche und persönliche Unterstützung. Weiteren Dank aussprechen möchte ich unseren Projektpartner der Firma Synthes AG. Dr. Brunners Interesse und die konstruktiven Rückmeldungen während unserer Zusammenarbeit waren immer eine zusätzliche Motivation.

Besonders möchte ich an dieser Stelle das produktive wie humorvolle Arbeitsklima an unserem Institut herausstreichen. Insbesondere in unserem stillen „Diplomandenkämmerlein“ wurde mir die Zeit nie lang.

Abschließend möchte ich mich bei all meine Freunden und meiner Familie aus tiefsten Herzen bedanken. Ihre langjährige Geduld und Unterstützung hat maßgeblich zum Erfolg meines Maschinenbaustudiums beigetragen.

Danke!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Generative Fertigung	3
2.2	Prinzip der DLP-Technologie	4
2.2.1	Prozesskette des DLP Verfahrens	4
2.2.2	Blueprinter-Technologie	5
2.2.3	Prozessführung	7
2.3	Schlicker	10
2.3.1	Radikalische Kettenpolymerisation	10
2.4	Sintern	12
2.4.1	Sintern von TCP	14
2.5	Prüfung keramischer Materialien	15
2.5.1	Einleitung	15
2.5.2	Weibullanalyse	16
2.5.3	Messung der Biegefestigkeit von Keramik	17
3	Materialien und Methoden	19
3.1	Prozesszeiten	19
3.2	Schlickermischung - Schlickeruntersuchung	20
3.2.1	Schlickermischung	20
3.2.2	Rheologie	20
3.3	Baujobs	21
3.4	DLP Vor- & Nachbearbeitung	25
3.5	Sintern	26
3.6	Bestimmung der Biegefestigkeit	28
3.6.1	Drei-Punkt-Biegeversuch	28
3.6.2	Biaxiale Biegeprüfung	29
3.7	Dichtebestimmung	30
3.8	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	30
4	Ergebnisse	31
4.1	Generative Fertigung der Bauteile	31

4.2	Mechanische Eigenschaften	38
4.2.1	Vergleich mit Festigkeitswerten in Literatur	40
4.3	Dichtemessung	42
4.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	43
4.4.1	Pulver	43
4.4.2	Oberflächenbeschaffenheit der Grünteile	44
4.4.3	Bruchflächen der 3-Punkt-Biegeproben	45
4.5	Rheologische Untersuchung von GM1057/14K	47
5	Zusammenfassung und Ausblick	50
	Literaturverzeichnis	53
	Abbildungsverzeichnis	56
	Tabellenverzeichnis	58
.1	Verwendete Komponenten	59
.2	Schlickerformulierungen	61

1 Einleitung

Das Knochengewebe ist ein natürlicher Verbundwerkstoff der hauptsächlich aus einer kollagenhaltigen organischen Matrix (20 Gew. %) und einer mineralischen Phase (70 Gew. %) besteht. Die kollagene Matrix sorgt dabei für Zähigkeit und im Zusammenspiel mit Wasser (10 Gew. %) für die viskoelastischen Eigenschaften. Die mineralische Phase, hauptsächlich Hydroxylapatit, zeichnet für die resultierende Härte verantwortlich und besteht hauptsächlich aus den Elementen Calcium, Phosphor, Sauerstoff und Wasserstoff [Hen93].

Im Bereich der Therapie großer Knochendefekte stellen heutzutage autologe Knochenspenden den „Goldenen Standard“ dar. Die Nachteile wie die eingeschränkte Verfügbarkeit, Schmerzen an der Entnahmestelle oder die schwankende Qualität (zB. bei Osteoporose) verlangen nach Alternativen, bestenfalls mit vorhersagbaren Eigenschaften und uneingeschränkter Verfügbarkeit. Die regenerative Medizin verwendet hierzu Scaffold-basierende Methoden um zerstörte Zellen, Gewebe und Organe wiederherzustellen. Die Entwicklung dieser Scaffolds erfordert multidisziplinäres Zusammenspiel von Biologie, Ingenieurwissenschaft und Medizin. Der ingenieur- bzw. der materialwissenschaftliche Teil betrachtet dabei die Fertigung des porösen Grundgerüsts. Reine Calciumphosphat (CaP)-Scaffolds können einerseits über natürliche Ausgangsstoffe, wie präparierte Korallen und Knochenstrukturen, oder andererseits über synthetische Prozesse hergestellt werden. CNC Bearbeitung, Pressen, Aufschäumen, Sol-Gel-Prozesse und Schlickerguss sind nur einige Vertreter der künstlichen Formgebung [Hut07]. Zusätzlich zu ästhetischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten muss das Herstellungsverfahren folgende Punkte gewährleisten [Hen93]:

Biologische Aspekte

- Biokompatibilität: Das Scaffold-Material muss Zelladhäsion, Proliferation und Differenzierung zulassen.
- Kontrollierter Abbau: Der Abbau des Gerüsts muss in nicht-toxische Bestandteile erfolgen.
- Kontrollierte Abbaurate: Die Abbaurate des Scaffolds muss der Remodulierungsrate des Gewebes entsprechen. Zu rascher Abbau kann die mechanische Stabilität gefährden.

- Porosität: Eine entsprechende Makro- und Mikrostruktur ermöglichen das Einwachsen von Gewebe, sowie ausreichende Vaskularisation innerhalb des Gerüsts. Mit Zunahme der Porosität sinkt jedoch die mechanische Festigkeit.

Mechanische und physikalische Aspekte

- Festigkeit: Um Fraktur des Scaffolds im Wirtsgewebe zu vermeiden muss dieser eine ausreichende Festigkeit besitzen. Das Gerüst soll die strukturelle Stabilität der Verletzung sicherstellen und diese vor weiteren Schäden schützen.
- Oberflächengüte: Sie zeichnet für die biomechanische Kopplung zwischen dem Gerüst und dem Gewebe verantwortlich. Eine hohe spezifische Oberfläche begünstigt dabei das Anwachsen der Zellen.
- Sterilisierbarkeit: Die Einwirkung hoher Temperaturen oder das Eintauchen in ein Sterilisationsmittel darf das Gerüst nicht beeinflussen. Auch muss die chemische Zusammensetzung erhalten bleiben, da sonst die Bioaktivität, Biokompatibilität oder die Abbaubarkeit beeinträchtigt werden könnten.

Konventionell hergestellte Formkörper sind heute am Markt erhältlich. Jedoch besitzen diese Scaffolds eine undefinierte, nur unter Zuhilfenahme statistischer Methoden beschreibbare Makrostruktur. Gleichmäßige Zellmigration und Nährstoffversorgung über den gesamten Scaffold zusammen mit definierten mechanischen Eigenschaften sind daher nur bedingt möglich. Ist zusätzlich eine hohe Designflexibilität gefragt, stoßen diese Verfahren an ihre wirtschaftlichen Grenzen [Hol05].

Eine neueres Entwicklungsgebiet ist die Herstellung rein keramischer Scaffolds mittels generativer Fertigung (GF). Im Zuge dieser Arbeit wird ein an der TU Wien entwickeltes direktes GF Verfahren vorgestellt und auf die Eignung zur Herstellung reiner β -Tricalciumphosphat (β -TCP) basierender Scaffolds untersucht. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung der gesamten Prozesskette, beginnend bei der Materialherstellung über die Verarbeitung bis hin zum Postprocessing. Der Schwerpunkt liegt dabei im Bereich der Verarbeitung der β -TCP Keramik, d.h. der Erzeugung von definierten Strukturen mittels GF.

2 Grundlagen

2.1 Generative Fertigung

Additive Fertigungsverfahren, welche Bauteile element- oder schichtweise herstellen, bezeichnet der VDI als "Generative Fertigungsverfahren" (GF) [VDI09]. In der englischsprachigen Literatur wird hierfür der Begriff „Additive Manufacturing“ verwendet. Als erste Anwendung GF von Bauteilen gilt Rapid Prototyping (RP). Hier erfolgt die Herstellung von Bauteilen mit eingeschränkter Funktionalität (Prototypen, Versuchsteile). RP dient dabei als Hilfsmittel innerhalb der ersten Stadien der Produktentwicklung. Aus virtuellen Objekte können physikalischer Komponenten hergestellt und diese beurteilt werden. Dadurch lassen sich Designfehler in einem frühen Entwicklungsstadium schnell und kostengünstig aufzeigen und überarbeiten. Die daraus resultierenden Vorteile von Kostensenkung und Zeitersparnis ergeben, zusammen mit der Vielseitigkeit der RP Systeme, eine generelle Qualitätssteigerung während der Produktentwicklung. Die Zeitersparnis bei der Herstellung komplexer, maßgenauer Objekte legitimiert den Vorzug gegenüber spanenden oder abtragenden Fertigungsverfahren. Heutzutage befinden sich eine Vielzahl an unterschiedlichen RP Systemen mit systeminhärenten Vor- und Nachteilen am Markt. Entsprechend den Wünschen des Anwenders lässt sich ein passendes System zuordnen [Geb03].

Im Zuge der fortlaufenden Entwicklung im Bereich des RP entstanden neue Anwendungsgebiete. RP entwickelte sich weg von der bloßen Herstellung von Prototypen, hin zur Fertigung industriell einsetzbarer funktioneller Werkzeuge oder Bauteilkomponenten. Die neu entstandenen Verfahren ordnen sich dem bereits erwähnten Oberbegriff der Generativen Fertigung unter. Einige technisch wichtige werden an dieser Stelle angeführt [Sta09]:

- Rapid Tooling: Einsatzgebiet liegt hier hauptsächlich bei der Fertigung von Bauteilen für die Werkzeugindustrie. Verglichen zu konventionellen Verfahren liegt der Hauptvorteil in der Reduktion der Durchlaufzeit und der folglich geringeren Herstellungskosten. Abstriche bilden noch die limitierte Materialqualität, sowie die geringere Maßhaltigkeit.
- Rapid Prototyping: Komplexe Prototypen sind einfach und kostengünstig fertigbar.

Desktopgeräte erlauben eine permanente Überwachung des Designprozesses. Weiter schließt RP die Lücke zwischen Software orientiertem Produktdesign und der Optimierung der Abläufe hin zur Massenproduktion.

- Rapid Manufacturing (RM): Im Gegensatz zu traditionellen subtraktiven Verfahren (Fräsen, Drehen) werden die Bauteile additiv, Schicht für Schicht aufgebaut. Gegensätzlich zu den vorher beschriebenen Methoden erfolgt die Herstellung des Endproduktes direkt aus dem RM Prozess. Dieses Verfahren deckt den Bereich der Kleinserien, wo geringe Stückzahlen mit besonderer Produktvielfalt nachgefragt werden.

2.2 Prinzip der DLP-Technologie

2.2.1 Prozesskette des DLP Verfahrens

Abb. 2.1 beschreibt die Produktionskette zur Herstellung eines keramischen Bauteils mittels Digital Light Processing (DLP). In Schritt A erfolgt Generierung eines virtuellen Bauteils. Über bildgebende Verfahren können drei dimensionaler Strukturen direkt kopiert werden. Innerhalb der Medizintechnik haben sich dafür Computer- oder Magnetresonanztomografie als Goldener Standard etabliert. Ebenso eignen sich konventionelle CAD-Pakete zur Erzeugung gewünschter Strukturen. Endprodukt der Bauteilerstellung ist ein Flächenmodell des Objekts, ein sogenanntes STL (Standard Triangulation Language) File. Dieses Datenformat gilt als Standardschnittstelle von CAD Programmen mit stereolithographischen Anlagen.

Wie in Abb. 2.1 B angedeutet, verlangen komplexe Geometrien, wie Überhänge oder filigrane Strukturen einen geeigneten Support. Diese mechanische Stütze muss den Belastungen, hervorgerufen durch der prozessbedingten Ablösekräften, entsprechen. Diese resultieren aus dem entstehenden Unterdruck während des Ablösevorgangs der neu erzeugten Schicht. Beim Kippen der Wanne werden Zug- und Biegespannungen in den bereits gebauten Grünteil eingeleitet. Diese können innerhalb der Polymer-Keramik-Matrix Risse verursachen, oder schlimmstenfalls zum Abriss des Bauteils von der Bauplattform führen. Zusätzlich zum Support können weitere Modifikationen am Baujob vorgenommen werden. Mögliche Veränderungen der Geometrie, oder das Einfügen einer porösen Struktur durch Überlagerung eines Negativgitters, können dabei realisiert werden.

Nach Übertragen der Jobdaten erfolgt der in Kap. 2.2.3 beschriebene DLP Prozess. Die Strukturierung geschieht durch Photopolymerisation des gefüllten Harzes (Schlicker) und es entsteht der sogenannte „Grünling“. Um den Sinterschwund zu berücksichtigen, besitzt der Grünling eine maßstäblich vergrößerte Endkontur. Die Nachbearbeitung beinhaltet die Ablösung des Supports und Oberflächenbehandlung der Supportfläche durch Schleifen, ohne

dabei den Grünling zu beschädigen. Anschließend kann dieser mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels von nicht polymerisiertem Ausgangsmaterial im Ultraschallbad gereinigt werden. Das Lösungsmittel darf dabei die Polymermatrix nicht angreifen und den Grünling dadurch schädigen.

Die keramischen Materialeigenschaften erhält das Bauteil erst nach Abbrand der organischen Komponenten und Sintern. In 2.1 D sind Grünling und Sinterteil gegenübergestellt. Im Idealzustand besitzt das Bauteil ähnliche mechanische Eigenschaften wie eine konventionell erzeugte Keramik.

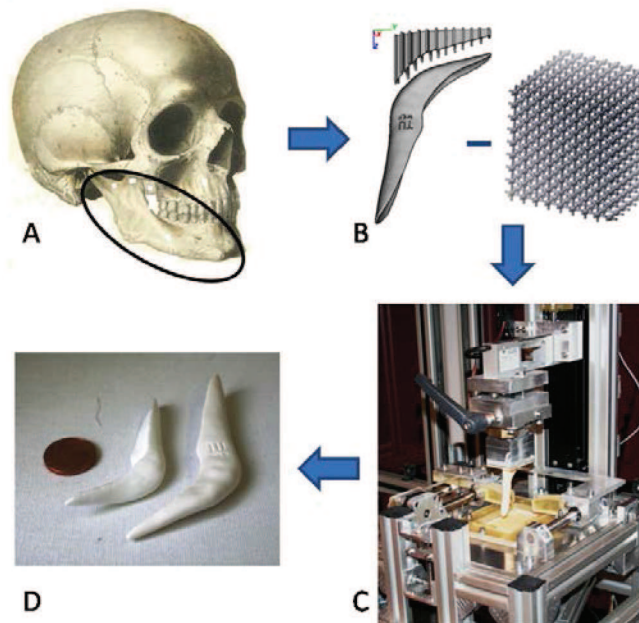


Abb. 2.1: Prozesskette des DLP Prozess

2.2.2 Blueprinter-Technologie

In diesem Abschnitt soll auf die an der TU Wien entwickelte Blueprinter-Technologie eingegangen werden. Der Blueprinter basiert auf der bereits vorhandenen Digital Light Processing (DLP) Technologie [env], und wurde speziell für die Verarbeitung von hochgefüllten keramischen Systemen angepasst [Pat11]. Abbildung 2.2 zeigt eine Prinzipskizze der Blueprinter-Technologie. Anhand dieser werden die Prozessschritte zur Herstellung eines Bauteils erörtert.

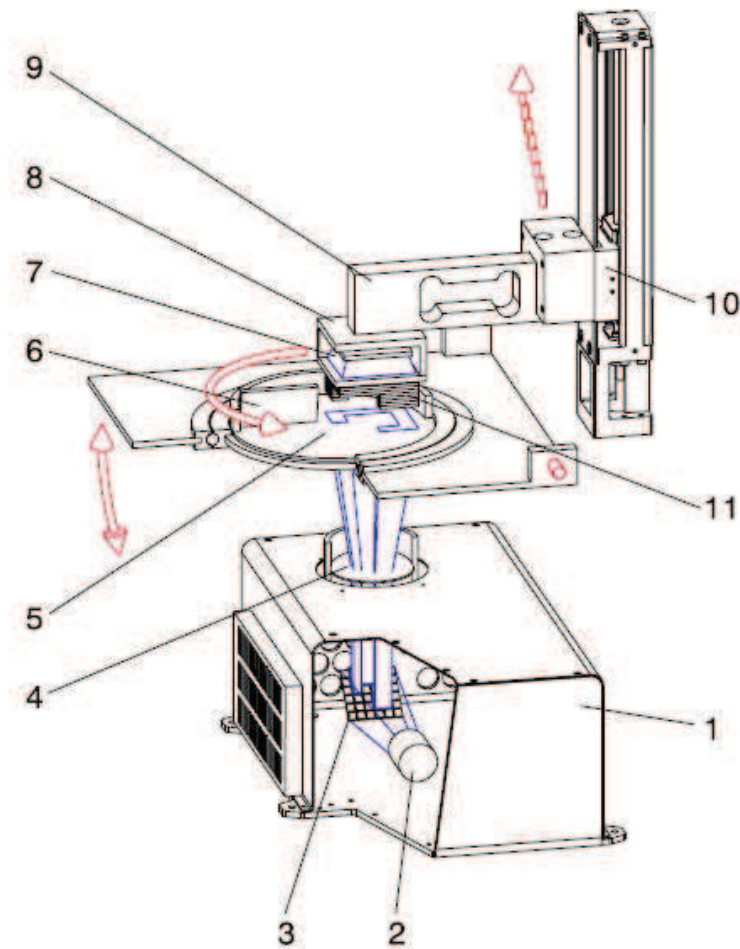


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des DLP-Prozesses [Pat11]

Tab. 2.1: Legende für Blueprinter Prinzipskizze

1	DLP-Projektor	5	Wanne	9	Kraftsensor
2	LED-Lichtquelle	6	Rakel	10	Linearachse
3	DMD Chip	7	Rückwärtsbelichtung	11	Bauteil
4	Optik	8	Bauplattform		

Im Zuge dieser Arbeit kommt der an der TU Wien entwickelte „Blueprinter“ der ersten Generation zum Einsatz (Abb. 2.3). Er basiert auf dem oben beschriebenen Prinzip der Belichtung von unten und befindet sich im Laborbetrieb an TU Wien. Die hohe Flexibilität und die offene Bauweise sprechen für dieses Gerät als Test- und Entwicklungsmaschine.

An dem Blueprinter I wurde eine Modifikation des Rakelmechanismus vorgenommen. Eine lineare Bodenrakel, bestehend aus einem Draht an der Wannenoberfläche, führt aktiv frischen Schlicker zum Baubereich. Es folgt eine permanenten Durchmischung des flüssigen Ausgangsmaterials, was den negativen Streulichteffect verringern soll.

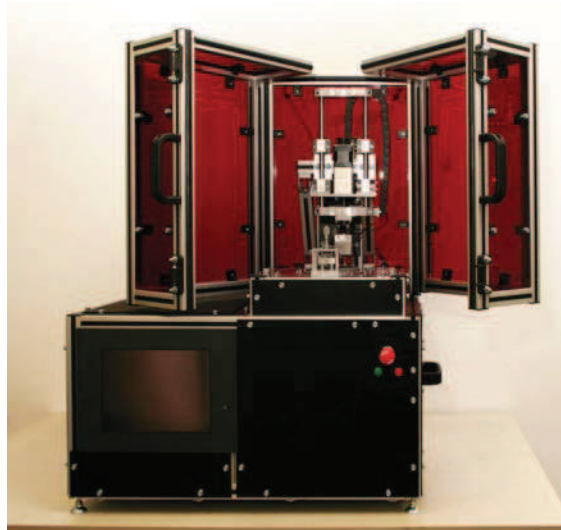


Abb. 2.3: Gesamtansicht Blueprinter I [Pat11]

2.2.3 Prozessführung

Vorbereitung der Maschine Als Vorbereitung wird zuerst die Wanne (5) mit dem flüssigen Ausgangsmaterial (Schlicker) befüllt und die Bauplattform (8) eingesetzt. Nach Auswahl des Baujobs und Einstellen der Systemparameter kann der Prozess mit Bestätigung der Play-Taste auf der Benutzeroberfläche gestartet werden. Der Blueprinter kann, im Gegensatz zu den meisten kommerziell erhältlichen RP-Anlagen, die Kalibrierung im Zuge des Startvorganges automatisch übernehmen. Dies führt zu einer Zeitersparnis und Ausschluss einer potentiellen Fehlerquelle. Nach der Kalibrierung erfolgt die Verteilung des Schlickers durch eine 360 Grad Drehung der Wanne (5). Mit einer feststehenden Rakel (6), in einem Abstand von $100\ \mu\text{m}$ bis $300\ \mu\text{m}$ oberhalb der Wannenoberfläche, entsteht eine definierte Schichtdicke.

Positionierung der Bauplattform

Anschließend erfolgt die Positionierung der Bauplattform an die Startposition. Dies geschieht kraftgesteuert über ein Kraftmesselement in Form eines Biegebalkens (9). Die Schrittgebung geschieht hierbei über eine Linearachse (10). Misst das Kraftelement einen definierten Widerstand, so stoppt die Software die Abwärtsbewegung. Dabei muss die

Referenzkraft höher als die resultierende Druckkraft bei Eintauchen der Bauplattform in den Schlickerfilm sein, um Kontakt mit der Wannenoberfläche herzustellen.

Erzeugung der 1. Schicht

Das Herzstück des Blueprinters bildet der DLP-Projektor (1). Er belichtet von unten, durch die transparente Wannengrundfläche, die Schichtinformation gemäß der Softwarevorgabe. Innerhalb des Projektors erzeugt ein DMD-Chip (3) (Digital Micromirror Device) ein maßstäblich verkleinertes, aus Mikrosiegeln bestehendes Abbild der Flächengeometrie. Diese Spiegel entsprechen $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ Pixeln und werden zur LED-Lichtquelle (2) hin (EIN) bzw. weg (AUS) geschwenkt. Somit bestimmen die Auflösung des DMD-Chips und die Projektionsoptik (4) die erzielte Auflösung in der Projektionsebene.

Das Aufschalten der Belichtung führt zu einer ortsselektiven Verfestigung des Schlickers infolge von Photopolymerisation. Die Belichtungszeit müssen der Reaktivität des Schlickers, der Lampenleistung und der geforderten Schichtdicke angepasst werden und kann zwischen 3,5 sec bis 15 sec betragen. Das Bauteil (11), mit einer Schichtdicke in der Regel von $25\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$, wird dabei vollständig durchgehärtet.

Um einen sicheren Halt des Bauteils auf der Bauplattform zu gewährleisten, kommt eine sogenannte Rückwärtsbelichtung (7) zum Einsatz. Diese besteht aus einem Leuchtdioden-Array innerhalb der Bauplattform. Durch Aktivierung erzeugt diese eine Basisschicht an der Glasplatte, mit der die folgende Schicht einen festen Verbund eingehen kann. Auch können anfängliche Kalibrierungsfehler somit korrigiert werden.

Ablösung der 1. Schicht

Nach Erzeugung einer ausgehärteten Schicht muss diese von der Wanne abgelöst werden. Um die entstehenden Trennkräfte klein zu halten wird nicht die Bauplattform linear abgehoben, sondern die gesamte Wanne samt Basisplatte nach unten geschwenkt. Diese Relativbewegung führt zu keiner abrupten Ablösung mit hohen Kräften, sondern zu einem kontinuierlichen, von der Vorderkante beginnenden Trennvorgang. Dieser Vorgang wiederholt sich zyklisch mit jeder neuen Schicht. Eine schonende Ablösung ist entscheidend für die Qualität des Bauteils, denn eine Beschädigung des Schichtverbundes im Grünzustand führt zu Delamination im gesinterten Bauteil.

Erstellen der 2. Schicht

Nach dem Abkippen bewegt sich die Bauplattform um einige Millimeter nach oben und im Anschluss kann die Basisplatte samt Wanne wieder zurück in die Bildebene geschwenkt werden. Infolge der Schichterzeugung verbleibt ein schlickerfreier Abdruck an der Wannenoberfläche. Da aufgrund der Schlickerrheologie kein selbstständiger Ausgleich erfolgt, muss diese Lücke vor dem nächsten Belichtungszyklus aktiv geschlossen werden.

Dies geschieht mit Hilfe der Rakel und einer kompletten Drehung der Wanne. Somit ist der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt und ein neuer Belichtungszyklus kann beginnen.

Ab Schicht Nr. 2 bis hin zur Endschicht erfolgt die weitere Positionierung weggesteuert über die Linearachse. Dabei wird die Bauplattform auf die jeweilige Schichtdicke zur Wanne positioniert. Nach der ersten Schicht wird keine Rückwärtsbelichtung aufgeschaltet.

Bauende

Am Ende des Baujobs erfolgt nach Beendigung des Belichtungszyklus der abschließende Trennvorgang. Das fertige Bauteil wird automatisch aus der Wanne heraus, bis zum oberen Ende der Linearachse bewegt. Die Bauplattform kann entnommen und der Grünteil abgelöst werden.

Der Vorteil zu anderen lithographischen Systemen liegt in der beschleunigten Prozesszeit. Anders als bei Laserstereolithographie, ermöglicht die DMD Technologie eine Schicht in einem Durchgang zu erzeugen. Nicht die Komplexität oder die Größe der Schichtfläche haben Einfluss auf die Bauzeit, sondern ausschließlich die Bauteilhöhe, sprich die notwendige Schichtanzahl.

Eine Zusammenfassung der Prozessschritte ist in Abb. 2.4 als Blockschaftbild dargestellt.

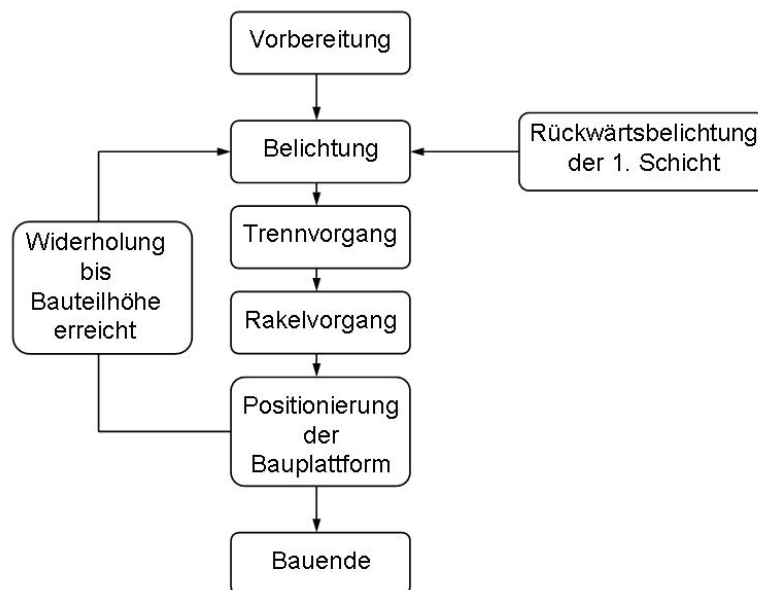


Abb. 2.4: Blockschaftbild des Bauprozesses [Pat11]

2.3 Schlicker

Die Herstellung von reinen Kunststoffbauteilen aus flüssiger Phase ist Stand der Technik [env]. Photopolymerisation bildet dabei das Grundgerüst des Bauteils. Durch Zugabe von keramischen Füllstoffen in das flüssige Harz entsteht der sogenannte „Schlicker“. Bei dem DLP Prozess dient das Polymer als Bindeglied zwischen den keramischen Partikeln und ermöglicht dadurch die Formgebung. Bei anschließender Wärmebehandlung, dem Sintern, erhält das Bauteil seine hochfeste, anorganische Struktur.

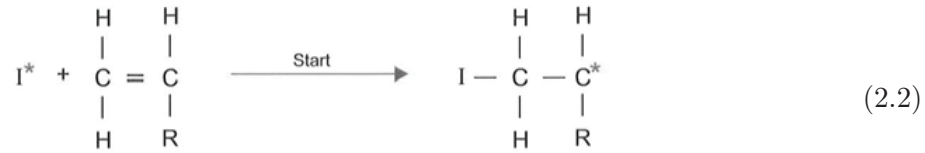
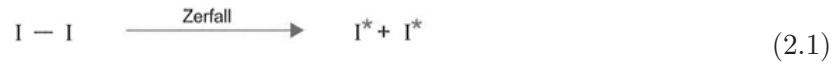
Der Schlicker besteht aus mehreren unterschiedlichen Komponenten mit unterschiedlichen Aufgaben. Hauptbestandteile sind dabei Monomere, Initiator, Dispersionsmittel, Lösungsmittel und das keramische Pulver. Unterschiedliche Keramiken verlangen eigens zueinander abgestimmte Komponenten. Auch die Massenanteile können dabei innerhalb der Formulierung variiert werden und somit ergeben sich nahezu beliebige Schlickerformulierungen. Die chemischen wie physikalischen Schlickereigenschaften, wie Reaktivität oder Viskosität, haben direkten Einfluss auf das erzielte Endprodukt und dessen Materialeigenschaften. In der Analyse der Wechselwirkungen der Bestandteile zueinander sind praktische Strukturierungsversuche unerlässlich. Diese Versuche und die Erprobung neuer Komponenten sind Thema einer gesonderten Dissertationsschrift [Fel11].

Innerhalb dieser Arbeit wird für ein gegebenes Keramikpulver, bestehend aus β -Tricalciumphosphat (β -TCP), eine optimale Schlickerformulierung für den DLP Prozess gesucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der praktischen Anwendung der vorhandenen Erkenntnisse und eine Bestimmung der spezifischen Verarbeitungsparameter, mit einem funktionellen Produkt als Endziel. In weiterer Folge wird daher das Ausgangsmaterial nur in den Grundzügen beschrieben.

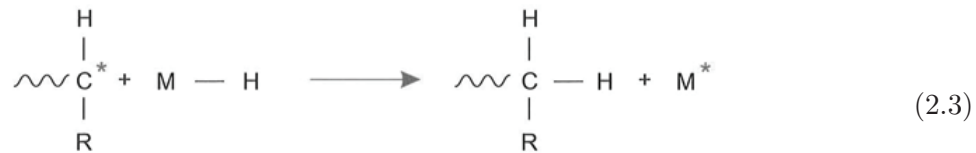
2.3.1 Radikalische Kettenpolymerisation

Nahezu alle technisch relevanten Kunststoffe werden durch Synthesereaktionen hergestellt. Die Rohmaterialien bilden niedermolekulare Verbindungen, die Monomere. Je nach Reaktionstyp unterscheidet man: Kettenpolymerisation (Polymerisation), Kondensationspolymerisation (Polykondensate) und Additionspolymerisation (Polyaddition). Das im Haus entwickelte DLP Verfahren basiert auf dem Prinzip der Photopolymerisation. Das grundlegende Reaktionsprinzip [Kai07] wird hier erläutert.

Dem Schlicker ist ein photosensitiver Initiator (PI) beigemischt, welcher die radikale Kettenpolymerisation infolge Lichteinwirkung initiiert. Das dabei entstehende Startradikal verbindet sich mit einem Monomer unter homolytischer Aufspaltung der C=C Doppelbindung und erneuter Radikalbildung.

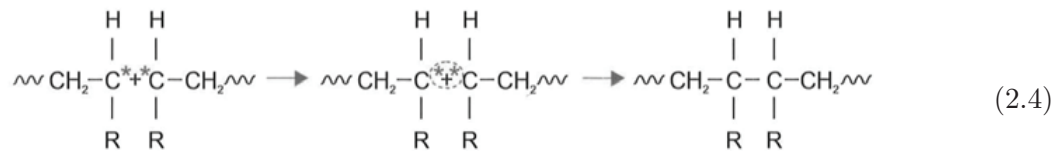


Die Kettenwachstumsreaktion läuft mit jedem neu hinzukommende Monomer weiter. Das bisher inaktive Molekül bindet sich an den reaktiven Kopf des Ausgangsradikals unter Spaltung seiner C=C Doppelbindung. Dabei wandert der reaktive Teil abermals an den Kopf der nun um eine Einheit gewachsenen Kette.

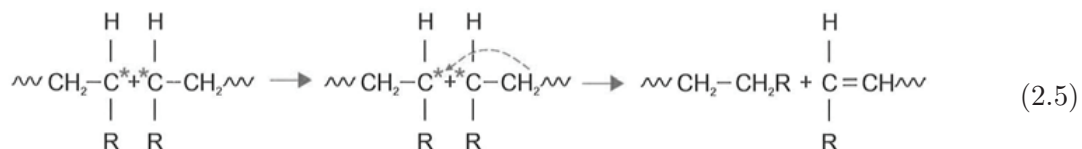


Das Kettenwachstum setzt sich fort bis die Kettenabbruchsreaktion einsetzt. Diese führen zu dem Verschwinden der reaktiven Köpfe der Ketten. Dabei lassen sich zwei Varianten unterscheiden:

- Rekombination: Zwei reaktiven Makromoleküle verknüpfen sich zu einem inerten Polymer.



- Disproportionierung: Treffen zwei reaktive Köpfe aufeinander, interagieren diese unter gleichzeitiger Übertragung eines H-Atoms zu einer gesättigten (zweifach) sowie ungesättigten (einfach) Bindung. Es kommt zu einem Abbruch der Kettenwachstumsreaktion. Im Gegensatz zur Rekombination entsteht hierbei nur ein Molekül in der Größe beider Radikale.



Die Art des Kettenabbruchs hängt dabei von dem Monomer sowie von der Reaktionstemperatur ab.

In der Schlickermischung werden mono- und polyfunktionale Monomere eingesetzt. Je höher ihre Reaktivität, umso höher auch die resultierende Verarbeitungsgeschwindigkeit. Die niedrigviskosen monofunktionalen Monomere wirken als Reaktivverdünner. Sie bewirken eine Verringerung der Schlickerviskosität, was generell zu einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit führt. Ihnen stehen, im Gegensatz zum Lösungsmittel, freie Doppelbindungen für die Kettenbildung zur Verfügung. Die höherviskosen polyfunktionalen Monomere arbeiten als Vernetzer der linearen Polymerketten. Dabei ist das Mischungsverhältnis von mono- zu polyfunktionellen Monomeren entscheidend für die Festigkeit und die Formstabilität der Polymermatrix. Die resultierende Polymerstruktur mit den enthaltenen Füllstoffen wird in Abb. 2.5 dargestellt. Dieses Ausgangsgerüst für das keramische Bauteil wird als Grünling bezeichnet und wird anschließend thermisch verdichtet.

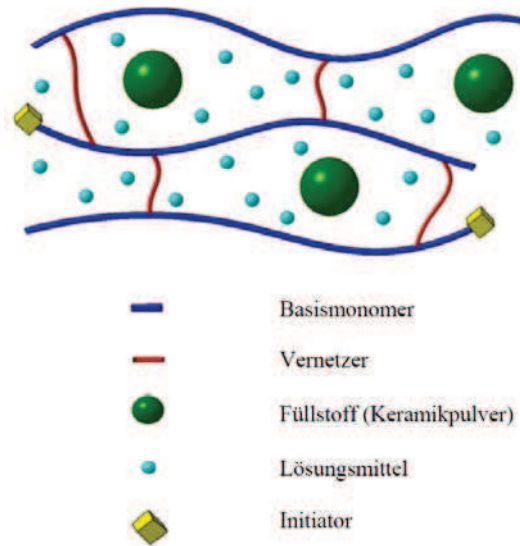


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Grünstruktur des ausgehärteten Photopolymers

2.4 Sintern

Der aus den oben beschriebenen Schritten erhaltene Grünling wird beim Sintern in ein dichtes keramisches Bauteil umgewandelt (Abb. 2.6). Ein wesentlicher Bestandteil des Grünteils bildet das Lösungsmittel. Während des Trocknungsvorgangs wird dieses ausgetrieben und es bleibt eine poröse Struktur, bestehend aus der Polymermatrix und dem keramischen Füllstoff, zurück.

Bei steigender Temperatur erfolgt das Entbindern, der Abbrand der organischen Komponenten. Die Porosität der Struktur ist für das Entbindern von entscheidender Bedeutung. Die Verbrennungsgase können entweichen, ohne den Gasdruck innerhalb des Bauteils zu erhöhen. Ein zu hoher Gasdruck könnte Risse oder gar ein Bersten des Bauteils verursachen. Um dem entgegenzuwirken, erfolgt die Auswahl des Sinterprofils entsprechend der Materialzusammensetzung. Basierend auf Thermogravimetriemessungen, können Erfahrungswerte für die Abbrandtemperaturen gewonnen werden. Bei den Punkten kritischer Temperaturen (größte Rate des Bauteilschwunds) können gezielte Haltephasen im Heizprofil rissfreien Abbrand der Bindekomponenten ermöglichen.

Das Bauteil besteht nun aus einem losen Verbund der in Form gebrachten Pulverpartikel. Dieses zeigt sich zwar formstabil, allerdings besitzt es noch nicht die gewünschten Festigkeitswerte. Im abschließenden Sinterschritt kommt es infolge der Erhitzung auf die spezifische Sintertemperatur zu einem Zusammenwachsen der Partikel. Der Stofftransport kann über den Mechanismus der Gas-, Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion erfolgen. Poren und offenen Kanälen zwischen den Pulverkörnern werden verringert und die oberflächenenergetische Unterschiede zwischen konvexen und konkaven Flächen ausgeglichen. In der Anfangsphase des Sinterns kommt es zur Ausbildung eines sogenannten Bottlenecks. Diese ersten Verbindungen zwischen den Partikeln wachsen unter stetigem Materialzufluss wodurch die Hohlräume zwischen den Teilchen verschwinden. Die Dichte des Bauteils wird erhöht, was zu einem Schrumpfen der Struktur führt. Um ein gewünschtes Endmaß zu erhalten, muss also das Grünteil um den Schrumpffaktor vergrößert gefertigt werden. Die Keramikeilchen sind nun eng miteinander verbunden, was die mechanische Festigkeit des gesinterten Objekt stark verbessert. Korngrenzendiffusion wurde für Calciumphosphate als dominierender Mechanismus zur Verdichtung identifiziert [He05].

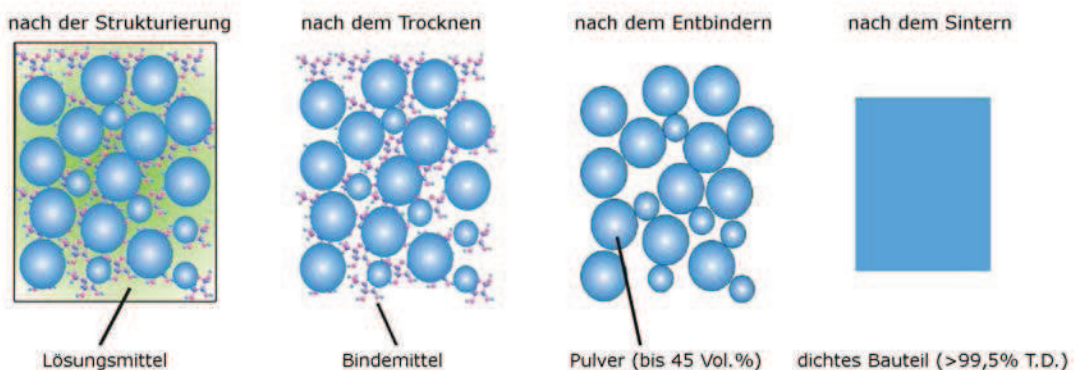


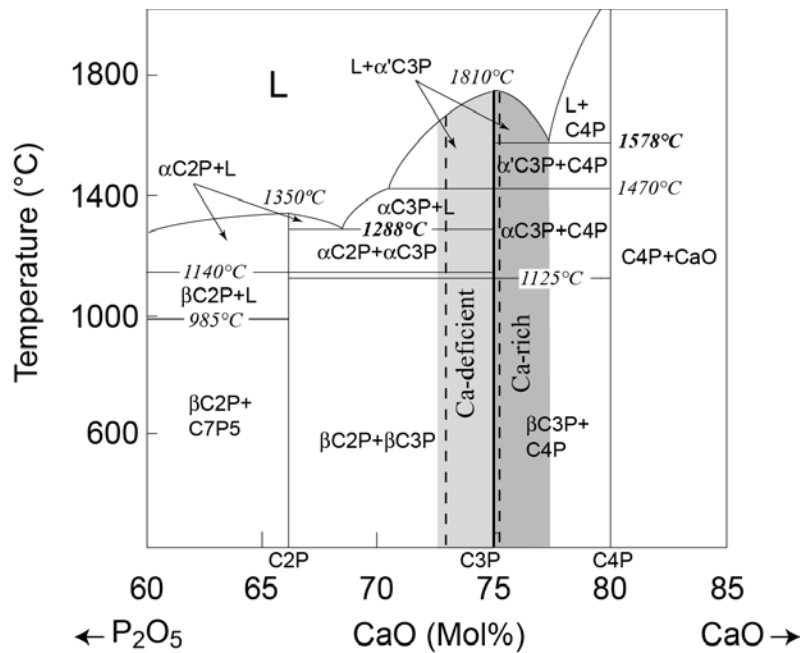
Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Partikelveränderungen während des Sintervorgangs [Sta09]

2.4.1 Sintern von TCP

TCP ist ein polymorphes Material mit drei Strukturmodifikationen, β , α und α' . Analog zu Metallen, lässt sich mit dem Phasendiagramm für TCP (Abb. 2.7) eine geeignete Wärmebehandlung finden. Das Calciumoxid (CaO) Verhältnis ist dabei von entscheidender Bedeutung und kann das Sinterergebnis erheblich beeinflussen. Unterstöchiometrisches Verhältnis ($\text{Ca/P} < 1.5$) führt bei ungefähr 1290°C zur Ausbildung einer flüssigen Phase. Darunter kann die Formstabilität des losen Pulverteils leiden. Bei Calciumüberschuss ($\text{Ca/P} > 1.5$) findet sich eine flüssige Phase erst bei 1580°C [Coo89]. Das in dieser Arbeit verwendete TCP Pulver besitzt ein molares Ca/P Verhältnis von ca. 1,5.

Um das Sinterverhalten genauer vorherzusagen, behilft man sich der dilatometrischen Analyse gekoppelt mit XRD (X-Ray Diffraction) Aufnahmen abgeschreckter Proben. Die Niedrigtemperaturkonfiguration β -TCP zeigt sich stabil bis 1125°C , darüber erfolgt die Umwandlung in die α Konfiguration. Diese ordnet sich bei einer Temperatur von 1470°C in die α' Konfiguration und ist bis zur Schmelztemperatur stabil [Coo89][CT97]. Bei der Abkühlung sind die Phasenumwandlungen nur teilweise reversibel [Tam97]. Versuche mit reinem β -TCP ergaben ausgeprägten Sinterschwund und hohe Schwundrate im Temperaturfenster von 850°C bis 1200°C . Über 1200°C nimmt die Schwundrate ab und es kommt zur Expansion der Keramik. Dieser Zuwachs (ca. 7%) korreliert mit der Bildung der α Konfiguration, da α -TCP eine niedrigere Dichte als β -TCP aufweist (β -TCP = 3.14 g/cm^3 und α -TCP = 2.86 g/cm^3). Diese Volumensvariation kann bei Aufheizen wie Abkühlung der Probe bei Sintertemperaturen um 1125°C zur Bildung von Mikrorissen führen. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch negativ beeinflusst [Tam97].

Beim Sintern von Calciumphosphatkeramiken ist ein komplexer Prozess und Thema eigener Studien. Ziel ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Sinterdichte, sowie kontrolliertes Phasendesign (Bioaktivität der Keramik) [CT97], [Qu06]. Additive sollen dabei die Niedertemperaturphase stabilisieren und höhere Sintertemperaturen ohne Phasenumwandlung erlauben.

Abb. 2.7: CaO-P₂O₅ Phasendiagramm [Coo89].

2.5 Prüfung keramischer Materialien

2.5.1 Einleitung

Im Allgemeinen weisen Keramiken bei Raumtemperatur ein sprödes Verhalten auf. Die geringe Zähigkeit, sowie andere physikalische Eigenschaften, wie ihre relativ hohe Härte, Steifigkeit, Druckfestigkeit, oder die geringe elektrische Leitfähigkeit sind auf die vorwiegend ionisch-kovalente Atombindung zurückzuführen [Hen93]. Das Werkstoffverhalten spiegelt sich auch in der Auswahl der Werkstoffprüfungsverfahren wieder. Es genügt nicht die für Metalle entwickelten Verfahren zu kopieren. Der bei duktilen Werkstoffen bewährte „klassische“ Zugversuch eignet sich zum Beispiel nur bedingt für den Einsatz an Keramiken. Ein hoher maschineller Aufwand (Klemmsystem) ist nötig um unerwünscht auftretende Biegespannungen einzudämmen. Diese resultieren aus kleinsten Abweichungen von Prüf- zur normierten Sollgeometrie und können das Prüfergebnis erheblich verfälschen [Mun99]. Da die Zugfestigkeit den limitierenden Faktor für den lasttragenden Einsatz von Keramiken darstellt, hat sich in der Werkstoffprüfung die Bestimmung der Biegefestigkeit etabliert [DIN08]. Der Versuchsaufbau, sowie Probenherstellung und Durchführung, sind dabei verhältnismäßig unkompliziert.

Die technische Biegetheorie erlaubt das einwirkende Biegemoment in eine innere Zug-

sowie Druckspannung zu zerlegen. Die Randfasern tragen hierbei die Hauptlast. Das Überschreiten der Elastizitätsgrenze führt zu Materialversagen. Ausgangspunkt für das Versagen sind Fehlstellen im Material. Sie können als Poren, Einschlüsse oder Risse auftreten und wirken als Spannungskonzentratoren. Solche Defekte können während jeder Phase der Prozessierung auftreten, z.B. als Grünteilfehler oder Sinterrisse. Treten diese nun inhomogen verteilt im Prüfkörper auf, so zeigen auch die erreichten Festigkeitswerte dementsprechende Schwankungen [Mun99], [Mil99], [Fra10], [Mic94]. Eine statistische Auswertung der Zusammenhänge ist daher unerlässlich. Die Bruchmechanik bedient sich hierzu der von Weibull formulierten Verteilung.

2.5.2 Weibullanalyse

Die Weibullanalyse hat sich als Werkzeug der Festigkeitsanalyse bewährt, bedingt aber eine gewisse Anzahl an Prüfkörpern (30 in [DIN09]) um eine hinreichend fundierte Aussage zu treffen. Sie basiert auf dem „weakest link“-Prinzip und stellt einen Zusammenhang von Abmessung, Geometrie, Belastungsart, sowie der Verteilung der Materialdefekte und der Bruchwahrscheinlichkeit her. Ähnlich einer Kette, führt das Versagen des schwächsten Gliedes in der Keramik Struktur zum Versagen der Gesamtheit. Die Bruchwahrscheinlichkeit P_σ lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$P_{(\sigma)} = 1 - \exp \left(- \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \right) \quad (2.6)$$

σ_0 bezeichnet den charakteristischen Festigkeitswert bei dem 63,2% aller Bauteile versagen. Der Exponent m steht für den Weibull-Modul. Je höher m ist, desto näher liegen die gemessenen Festigkeitswerte der Probengesamtheit beinander. Typische Werte für m liege bei Metallen bei 20. Das auftretende Volumens-Integral vertritt das beanspruchte Prüfvolumen. Je größer das effektive Volumen, desto höher die Wahrscheinlichkeit einer Fehlstelle im Material. Beim Vergleich der im Zuge dieser Arbeit verwendeten Methoden ergeben sich ähnliche Prüfvolumen von 100 mm^3 und 135 mm^3 (3-Punkt-Biege- bzw. Biaxial-Biegeversuch). Ohne Berücksichtigung der Volumeneffekte erfolgt die geometrische Ermittlung der beiden Weibullparameter σ_0 und m . Auf der Abszisse werden die logarithmierten Festigkeitswerte und auf der Ordinate $\ln \ln(1/(1 - P_\sigma))$ aufgetragen. P_σ stellt dabei eine Schätzfunktion der Wahrscheinlichkeit dar. Über lineare Regression legt man eine Ausgleichsgerade durch die Punktwolke und schließlich ergibt sich m aus der Steigung der Geraden. σ_0 ist dabei der Wert der Geraden beim Punkt $\ln \ln(1/(1 - P_\sigma)) = 0$. In Abbildung 2.8 ist der Vorgang zur Errechnung der beiden Weibullparameter graphisch dargestellt.

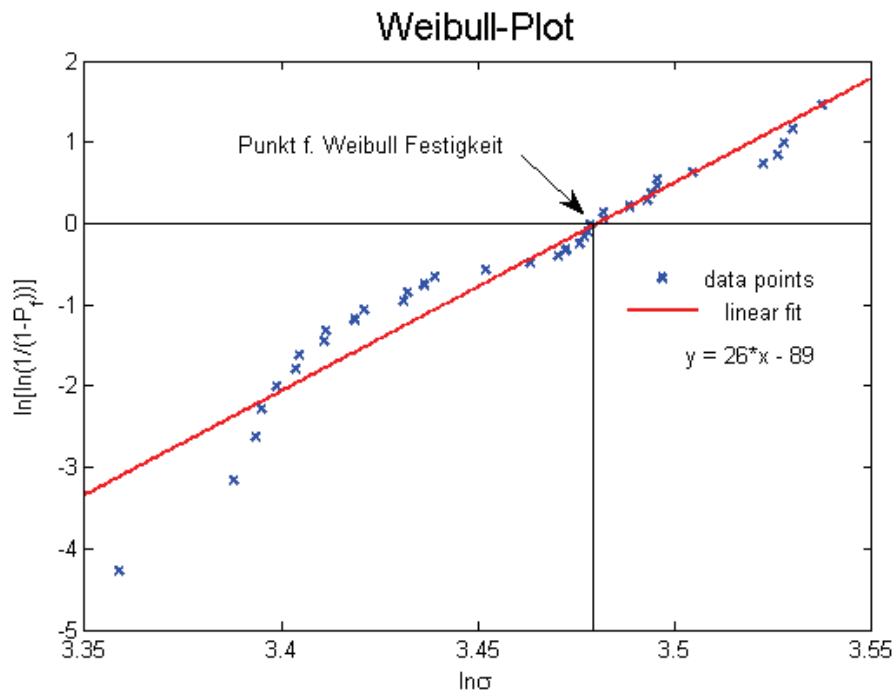


Abb. 2.8: Weibull Plot der Biaxial Testreihe

2.5.3 Messung der Biegefestigkeit von Keramik

Zur Messung der Biegefestigkeit von Keramiken existieren verschiedene Verfahren: Grundsätzlich lassen sich uniaxiale und biaxiale Biegetests unterscheiden.

Uniaxiale Tests

Zu den uniaxialen Tests zählen die in [DIN08] beschriebenen Drei- bzw. Vier-Punkt-Biegung. Hierzu werden quaderförmige Proben mit den Abmessungen $30 \times 2,5 \times 2$ (L×B×H) verwendet (Ausführungsform A). Auf zwei Rollenlagern mittig positioniert, wird nun über eine dritte Rolle die Belastung bis zum Bauteilversagen eingeleitet. Man spricht hier vom Drei-Punkt-Biegetest. Werden alternativ dazu zwei Krafteinleitungen angedacht, entspricht dies dem sogenannten Vier-Punkt-Biegeversuch. Material- oder Oberflächendefekte im Zugbereich des Prüfkörpers spielen bei uniaxialen Tests eine große Rolle, da diese als Sollbruch oder Kerbstellen wirken. Wie oben beschrieben, äußern sich diese in Schwankungen im Messergebnis.

Der biaxiale Biegetest

Zu einem Vertreter der biaxialen Biegetest zählt der in [DIN09] beschriebene 4-Kugel-Test. Dieser eignet sich vor allem zur Prüfung von scheiben- und plattenförmigen Objekten. Der Prüfling liegt an seiner Peripherie auf drei kugelförmigen Auflagern. Sie sind äquidistant vom Laststempel entfernt und bilden ein gleichseitiges Dreieck. Eventuelle Lagefehler des Probekörpers werden dadurch kompensiert. Ein weiterer Unterschied zum 3-Punkt Biegeversuch liegt darin, dass Bauteilfehler an den Kanten nicht ins Gewicht fallen, da die maximale Spannung, als 2-achsiger Spannungszustand, in der Proben mitte liegt.

3 Materialien und Methoden

3.1 Prozesszeiten

Um die Maschinenproduktivität zu steigern, liegt das Hauptaugenmerk bei der Fertigung der Bauteile auf der Minimierung der gesamten Prozesszeit. Diese ergibt sich aus $(\text{Maschinenzeit} + \text{Belichtungszeit}) \times \text{Schichtanzahl}$. Die Maschinenzeit beträgt ca. 13 sec und beinhaltet dabei folgende Schritte:

- Abkippen der Schlickerwanne zur Ablösung der zuvor ausgehärteten Schicht.
- Anheben der Bauplattform um Rakelbewegung zu ermöglichen.
- Vor- und Zurückwärtsbewegung des Linear-Rakelsystems.
- Ankippen der Wanne auf planparallele Ausgangslage.
- Positionieren der Bauplattform ($50\mu\text{m}$ über Wannenebene) für eine neue Schicht \rightarrow Nächster Belichtungszyklus.

Die Belichtungszeit einer Schichtfläche wird bestimmt durch die Aushärtungskinetik der lichtinduzierten radikalischen Polymerisation des Photopolymers. Dieser Vorgang muss vollständig stattfinden, durch Bestrahlung mit einer Belichtungsdosis D ausgesetzt werden. Diese ergibt sich mit der Intensität I der Lichtquelle und der Belichtungszeit t zu:

$$D \left[\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} \right] = I \left[\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right] \times t [\text{s}] \quad (3.1)$$

Aufgrund von Absorptions-, Streuungs- und Reflexionseffekten bei unterschiedlichen Harzmischungen und Füllgraden ist der fundamentale Zusammenhang zwischen Belichtungsdosis und Bauergebnis komplex und Forschungsgebiet gesonderter Arbeiten [Hal10], [Tom10]. In Anlehnung an Formel 3.1 wird in dieser Arbeit die maschinenbedingte maximale Belichtungsintensität ausgewählt, da diese eine Minimierung der Belichtungsdauer ermöglichen soll. Werte für die daraus resultierenden Bauzeiten finden sich im Kapitel 3.3.

3.2 Schlickermischung - Schlickeruntersuchung

Im Zuge dieser Arbeit werden unterschiedliche Harz-Keramikpulver-Suspensionen auf ihre DLP-Eignung hin untersucht. Dies geschieht zunächst anhand einer einfachen Geometrie (Abb. 3.1) und variablen Belichtungszeiten. Stellt sich dabei die Qualität der Bauresultate als unzureichend heraus, erfolgt eine Überarbeitung der Rezeptur. Am Ende dieser Untersuchung sollen anspruchsvolle Baujobs wie Zygoma (Abb. 3.4), Mandible (Abb. 3.3) und chronOS Blöcke (Abb. 3.5, 3.6) baubar und deren Sinterergebnisse zufriedenstellend sein.

3.2.1 Schlickermischung

Der Ablauf der Schlickerzubereitung erfolgt dabei auf dieselbe Weise. Die im Anhang angeführten Schlickerkomponenten (Tab. .1) werden je nach Formulierung gewogen und in einen lichtundurchlässigen Laborbecher gefüllt. Das Auflösen des Photoinitiators erfolgt dabei in der flüssigen Phase (Harz) noch ohne Zugabe des Pulvers. Eine Umwälzung, hervorgerufen mittels eines magnetischen Rührers in Kombination mit einem magnetischen Stäbchen, fördert diesen Prozess. Nach optischer Kontrolle auf K69 Rückstände erfolgt die Beimengung des zuvor abgewogenen Pulvers. Im SpeedMixerTM (Hauschild & Co KG, Deutschland), einer dualen asymmetrischen Zentrifuge, geschieht die Endmischung. Etwaige Agglomerate, entstanden bei der Pulverbeimengung, müssen manuell aufgeteilt werden. Eine geringe Viskosität unterstützt dabei fehlerfreies Bauen und sorgt für längere Standfestigkeit der Schlickerwanne.

3.2.2 Rheologie

Die rheologischen Messungen werden an einem Physica MCR 300 Rheometer (Anton Paar, Deutschland) mit Kegel und Platten Geometrie (CP25-1) durchgeführt. Dies geschieht bei ansteigender und anschließend absteigender Scherrate. Die Rampe ist logarithmisch mit 40 Messpunkten und einem Maximalwert von 250. Bei den Thixotropieversuchen wird eine konstante Scherrate von 10 1/s mit einer Messdauer von 12 min verwendet. Die Rate wird in Anlehnung der im Betrieb entstehenden Schlickerbewegungen (z.B. durch Rackeln) gewählt. Um Temperatureinfluss auszuschließen, wird das System konstant auf 20 °C gehalten. Die Lagerbeständigkeit ergibt sich aus der Rampenantwort an einem frischen, sowie gelagerten Schlicker.

3.3 Baujobs

Die mit CATIA V5 (Dassault Systems, Frankreich) generierten oder vom Projektpartner bereitgestellten Flächenmodelle (stl-Files) werden mit der Software Magics (Materialise, Belgien) bearbeitet. Erste Sintertests ergaben einen isotropen Sinterschwund von 20%. Diesem muss konstruktiv oder innerhalb der Magics Software durch Skalieren $\times 1,2$ Rechnung getragen werden. Weiters ist je nach Baujob ein Support nötig, welcher durch ein Tool innerhalb der Magics-Umgebung generiert werden kann. Zusätzlich lassen sich eventuelle Oberflächenfehler, entstanden beim Tessellieren des Bauteils in Dreiecksfacetten, ausbessern. Letztlich erfolgt mit Hilfe des Perfactory® Softwarepakets(envisionTEC, Deutschland) die Erzeugung des eigentlichen job-Files. Jobdetails wie Hauptabmessungen (HA), maximale Belichtungsfläche (maxBel), Schichtanzahl und Bauzeit sind an dieser Stelle angegeben. Die Bauzeiten resultieren aus einer gewählten Belichtungsdauer von 8 sec und entsprechen 8,5 mm/h Baugeschwindigkeit (optimal für Rezeptur 1057/14K). Die angeführten Grafiken stellen die Endversionen der fortwährend für den DLP-Prozess optimierten Baujobs dar.

Zylinder	
HA [mm]	ø 10 H 10
maxBel [mm ²]	78,5
Schichten	200
Bauzeit	1 h 10 min

Diese einfache Geometrie ermöglicht erste Bau- und Sintereigenschaften der jeweiligen Schlicker Rezeptur zu testen. Wie auch die nachfolgenden Baujobs ist der Zylinder mittig auf der Bauplattform positioniert.



Abb. 3.1: Baujob Zylinder

Scatter_test

HA [mm]	$\varnothing 20$ H 8
maxBel [mm ²]	300
Schichten	160
Bauzeit	56 min

Diese Testgeometrie besteht aus vertikalen und horizontalen Durchgangslöchern von $\varnothing 1$ mm bis $\varnothing 0,3$ mm und einem kegelförmigen Ausschnitt in der Kreismitte. Anhand dieser Details soll das streulichtbedingte Aufmaß, welches ein Zuwachsen der Durchgangslöcher bewirkt, untersucht und der Schlicker darauf abgestimmt werden. Dieses Teil dient als Vorstufe zu den anschließend beschriebenen offenporigen chronOS Blöcken.

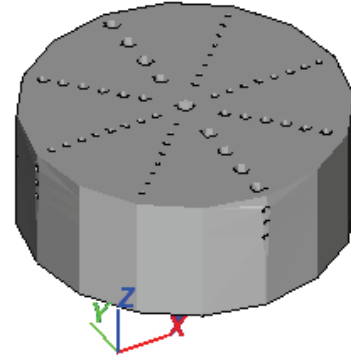


Abb. 3.2: Baujob Scatter_test

Mandible

HA [mm]	L×B×H 40×11×62
maxBel [mm ²]	80
Schichten	1241
Bauzeit	7 h 15 min

Die relativ geringe Belichtungsfläche resultiert in einer geringen Abzugskraft. Deshalb reicht der abgebildete Liniensupport (Dicke = 0,4 mm) mit Seitverstreben für den Bauprozess aus.

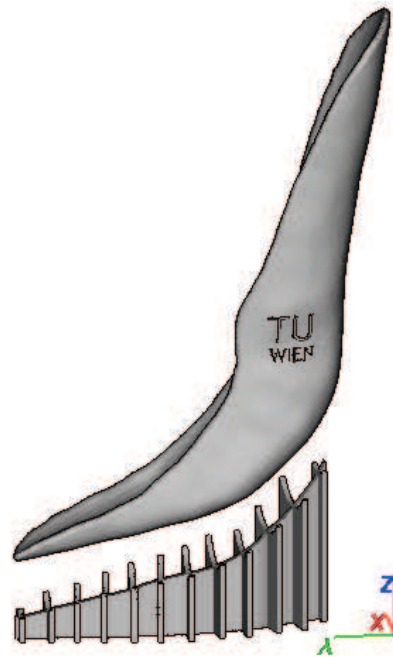


Abb. 3.3: Baujob Mandible

Zygoma

HA [mm]	L×B×H 55×43×72
maxBel [mm ²]	350
Schichten	1440
Bauzeit	8 h 24 min

Die Abziehkräfte verlangen netzartigen Support (Dicke = 0,5 mm), um die nötige Versteifung zu gewährleisten. Eine an die Supportgrundfläche angepasste Basisplatte mit 0,2 mm Höhe sorgt für zusätzliche Verankerung an der Bauplattform (hier nicht skizziert). Dieser Baujob stellt in Breite und Höhe das technologische Maximum des verwendeten Blueprinters dar.

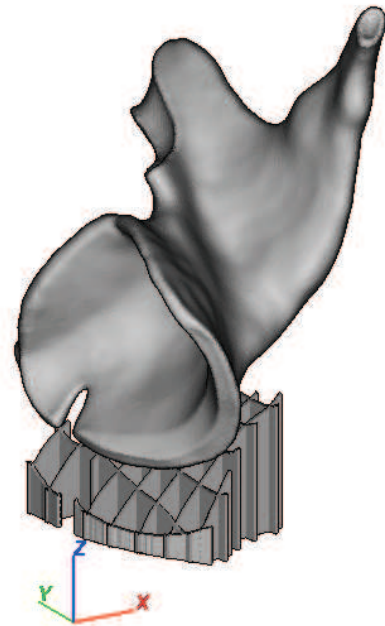


Abb. 3.4: Baujob Zygoma

chronOS_1

HA [mm]	L×B×H 23×15×30
maxBel [mm ²]	260
Schichten	600
Bauzeit	3 h 30 min

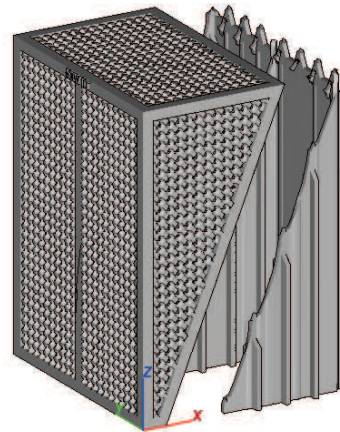


Abb. 3.5: Baujob chronOS_1

chronOS_4

HA [mm]	ø 8 H 12
maxBel [mm ²]	26
Schichten	260
Bauzeit	1 h 30 min

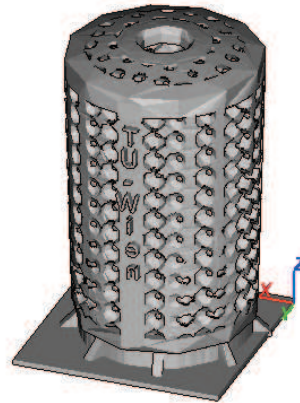


Abb. 3.6: Baujob chronOS_4

Abb. 3.7 verdeutlicht den makroskopischen Aufbau, der sich aus gitterweise Aneinanderreihung des abgebildeten Elementes zusammensetzt. Zusätzlich zum Basissteg sorgen Verstrebungen mit 1×1 mm für höhere Bauteilsteifigkeit. Das Negativ dazu bildet die innere Struktur. Sie besteht aus Poren mit $\varnothing 1$ mm und Verbindungskanälen mit $\varnothing 0,4$ mm. Die Hauptabmaße der chronOS Blöcke sind an den Produkten der Firma Synthes angelehnt.

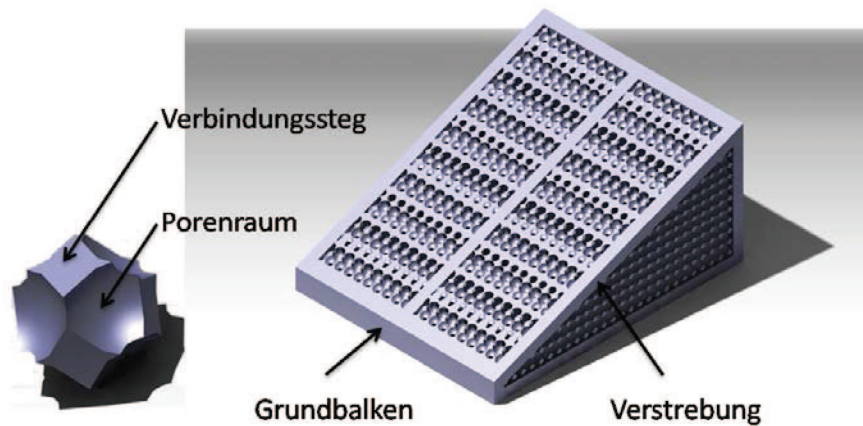


Abb. 3.7: Innere Struktur der chronOS Blöcke. CAD Zeichnung von Volumselement (links) und Gesamblock mit Verstrebungen (rechts).

Mechanische Prüfkörper

Drei-Punkt-Biegeteile (X-Lage)

HA L×B×H [mm]	30×3×2,5
maxBel [mm ²]	260
Schichten	70
Bauzeit	25 min

Biaxversuch Körper

HA [mm]	∅ 16 H 2,5
maxBel [mm ²]	32
Schichten	340
Bauzeit	2 h

Um eventuelle Anisotropie der mechanischen Eigenschaften im gesinterten Zustand aufzuzeigen, werden die Biegeteile in den unterschiedlichen Hauptachsenrichtungen des Blueprinters gebaut. Um vergleichbare Messergebnisse zu erhalten, kommt jeweils unverbraucher Frischschlicker zum Einsatz.

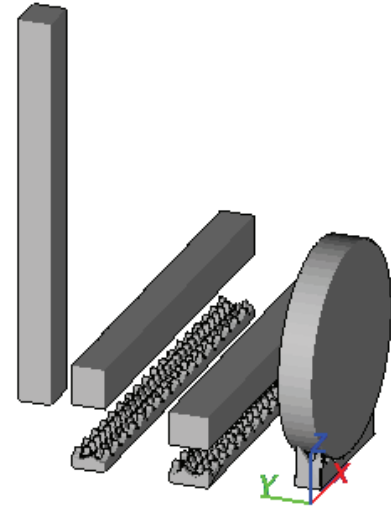


Abb. 3.8: Baujobs Prüfkörper

3.4 DLP Vor- & Nachbearbeitung

Die speziell im Haus angefertigte Wanne wird mit Schlicker befüllt in den Blueprinter eingelegt. Anschließend erfolgt die Montage des linearen Rakelsystems. Optional kann die Glasfläche der Bauplattform mit R11 (envisionTEC, Germany) bestrichen werden, um eine bessere Haftung zwischen Grünteil und Bauplattform zu gewährleisten. Nach Auswahl und Start des Baujobs erfolgt in den ersten zwei Schichten die manuell aktivierte Rückwärtsbelichtung. Sie dient zur Erzeugung einer ca. 50 μm dicken Trägerschicht auf der Bauplattform, entstanden durch Aushärten von R11 und Bauschlicker.

Nach dem Bauprozess muss das Grünteil von der Plattform abgelöst werden. Als geeignete Werkzeuge haben sich dabei Nagelschere, Skalpell oder Rasierklinge bewährt. Der anhaftende, nicht polymerisierte Schlicker, in Lösungsmittel getaucht, kann im Ultraschallreinigungsgesetz gelöst werden. Druckluft und Pinsel eignen sich weiter für die Reinigung feinerer Strukturen wie der Makroporen der Knochenkeile. Je nach aufweisender Schlicker-viskosität kann die Reinigung zeitaufwändiger verglichen zu herkömmlichen ungefüllten Photopolymeren sein. Um die Grün-Supportfläche von Rückständen zu befreien dient Schleifpapier der Körnung P240.

3.5 Sintern

Das Sintern von Grünkörpern erfordert eine Optimierung der Heizraten und der Haltepunkte. Für den Temperaturbereich bis 300 °C wurde dazu ein Probekörper (Zylinder) einer thermomechanischen Analyse (TMA) unterzogen. Bei der TMA wird der Zylinder bei konstanter Vorspannung erwärmt und die sich einstellende Dimensionsänderung erfasst. Anhand der TMA-Kurve können Temperaturbereiche mit großen Dimensionsänderungen aufgezeigt werden. Um rissfreie Bauteile zu erhalten, erfolgt die Abstimmung der Haltepunkte im Sinterprofil auf diese Temperaturbereiche.

Das sich einstellende Ergebnis für einen Zylinder mit Schlicker GM1068 bei einer Erwärmung von 1 K/min wird in Abb. 3.9 dargestellt. Nach einer ersten Längenausdehnung, bewirkt der Austrieb des Lösungsmittels bei ca. 120 °C (Trocknungsvorgang) ein Schrumpfen des Bauteils. Im Sinterprofil wird darum bei 120 °C ein erster Haltepunkt festgelegt.

Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt der Abbrand der organischen Komponenten. Die TMA-Kurve zeigt dabei unterschiedliche Dimensionsänderungsraten. Diese Unterschiede entstehen durch den Abbrand der unterschiedlichen Komponenten. Im Sinterprofil wird in diesem Temperaturbereich eine Heizrate von 0,25 K/min verwendet. Gemäß den Erfahrungswerten, ist der Abbrand der organischen Komponenten bei 400 °C abgeschlossen. Im Sinterprofil wird daher bei 400 °C ein weiterer Haltepunkt festgelegt. Die niedrige Heizrate und der Haltepunkt sind nötig, um den Verbrennungsgasen ausreichend Zeit zum Entweichen aus der porösen Struktur des Bauteils zu geben. Ein zu hoher Gasdruck im Bauteil könnte zu einer Schädigung des Bauteils führen.

Das weitere Sinterprofil (ab 400 °C) wurde anhand Erfahrungs- und Literaturwerten optimiert. In der Literatur wird bei ca. 850 °C ein Schrumpfen von TCP Bauteilen berichtet [Tam97]. Der Abbau von Hydroxygruppen zeichnet dafür verantwortlich. Im Sinterprofil wird dies mit einem weiteren Haltepunkt bei 850 °C berücksichtigt. Die Endtemperatur des Sinterprofils wird durch die in Kap. 2.4 beschriebenen Sintereigenschaften von TCP vorgegeben. In Anlehnung an die Literatur wird dabei 1250 °C mit einer Haltezeit von 4 h verwendet.

Das letztlich verwendete Sinterprofil wird in Abb. 3.10 dargestellt. Da die Schamottaauflager im Sinterofen (Nabertherm, Deutschland) keine Längenänderung erfahren, kommt es an den Grünteil-Schamott Auflagerflächen durch Reibung zu einer Behinderung des Bauteilschwunds. Um dadurch entstehende Sinterrisse zu vermeiden, werden geeignete Grün-Auflagerstäbchen mit einem zum Bauteil ähnlichen Dimensionsänderungsverhalten verwendet.

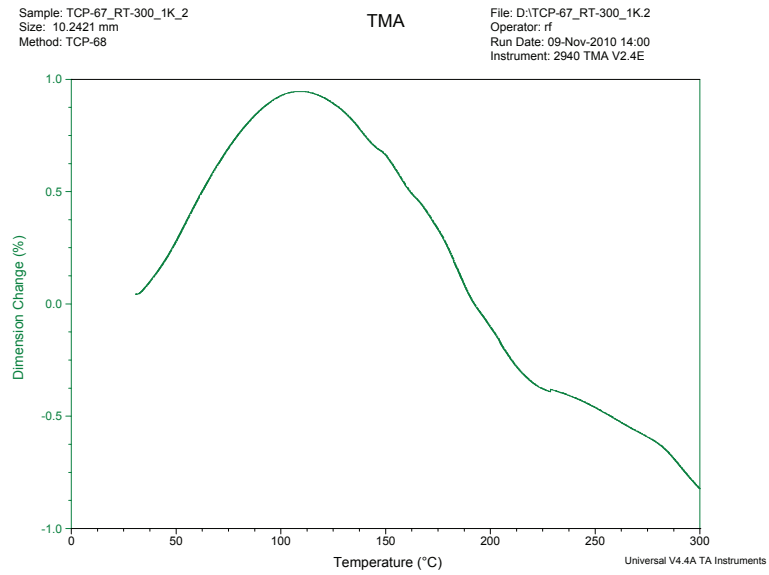


Abb. 3.9: TMA-Kurve für GM1068

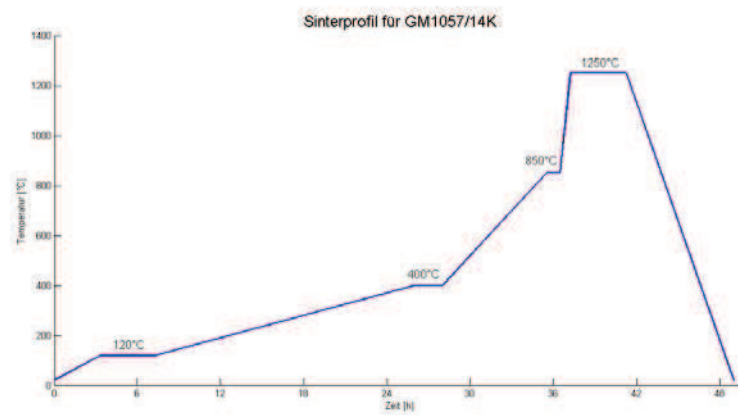


Abb. 3.10: Sinterprofil für Schlickermischung GM1057/14K

3.6 Bestimmung der Biegefestigkeit

3.6.1 Drei-Punkt-Biegeversuch

Die Prüfstäbe werden gemäß [DIN08] gefertigt. Im Grünzustand betragen die Abmaße ca. $3,1 \times 2,6 \times 30$ mm ($B \times H \times L$). Durch den Sintervorgang schrumpfen die Stäbe auf das genormte Abmaß von $2,5 \times 2 \times 26$ mm. Die Toleranz beträgt dabei $\pm 0,2$ mm. Um Festigkeitswerte entsprechend dem realen Endzustand zu erhalten, werden die Probekörper im Oberflächenzustand „As-fired“ getestet. Unverbrauchter Schlicker, konstante Maschineparameter sowie eine abnützungsfreie Wanne minimieren systematisch auftretende Fehler. Der mögliche Einfluss der Baulage, sprich die durch die Maschine bedingte Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften, wird ebenfalls untersucht. Die Grundgesamtheit an Prüfstäben wird wie folgt aufgeteilt: Eine Prüfcharge besteht aus 15 Probekörpern, genannt X, Y oder Z (Abb. 3.8 u. 4.7). Um ein zerstörungsfreies Ablösen der Grünlings von der Bauplattform zu gewährleisten, wird ein Support für die Lage X und Y angedacht. Nach Abtrennen des Supports mit einer Rasierklinge, erfolgt manuelles Schleifen der Supportfläche mit Schleifpapier der Körnung P240. Da sich Riefen zugseitig negativ auswirken, wird die geschliffene Oberfläche druckseitig in den Versuchsaufbau eingelegt.

Die mechanischen Eigenschaften der Prüfstäbe werden an einer statischen Universalprüfmaschine Zwick 1440 (Fa. Zwick, Deutschland) mit einer 1 kN Kraftmessdose bestimmt. Der Backenabstand beträgt 20 mm und die Krafteinleitung erfolgt zentral (Abb. 3.11). Eine Vorkraft wird mit 0,1 N vorgegeben und mit 1 mm/min Vorschub appliziert. Nach Erreichen dieser erfolgt das zerstörende Prüfen mit einer Geschwindigkeit 1 mm/min. Die Rückrechnung auf die Biegefestigkeit geschieht nach [DIN08].



Abb. 3.11: Versuchsaufbau für 3-Punkt-Biegetest an Prüfstäbchen

3.6.2 Biaxiale Biegeprüfung

Die Norm für Hochleistungskeramiken [DIN08] beschreibt keine standardisierte biaxiale Biegeprüfung. Darum wird die Norm für keramische Werkstoffe in der Zahnheilkunde [DIN09] herangezogen. Im Grünzustand betragen die Abmaße der Prüfkörper (Plättchen) ca. 16 mm im Durchmesser, sowie 2,4 mm in der Dicke. Nach Ablösen des Supports und Sintern werden die Prüfkörper mit Wachs (Ocon-200, Logitech, UK) auf einem Probenträger befestigt. Der Probenträger wird zunächst erwärmt, was zu einer Verflüssigung des zuvor aufgetragenen Wachses führt. Nach Anordnen der Proben erfolgt die Abkühlung des Probenträgers. Durch die Verfestigung des Wachses werden die Prüfkörper fixiert. Eine gleichmäßige Prüfkörperverteilung sorgt dabei für gleichmäßige Druckverteilung während des Schleifprozesses. Als Schleifmaschine kommt eine Struers TegraPol zum Einsatz. Der Schliff erfolgt beidseitig mit manueller Anpresskraft und gegenläufiger Drehbewegung der Halterung. Der Schruppschliff wird mit einer Nennkörnung von $30\mu\text{m}$ bis $40\mu\text{m}$ ausgeführt. Für die Endbearbeitung kommt ein Diamantpoliermittel mit einer Körnung von $15\mu\text{m}$ zum Einsatz. Jeder Prüfkörper wird dabei auf eine Dicke von $1,2 \pm 0,2$ mm geschliffen. Der Durchmesser der Prüfkörper ergibt sich aus dem Sinterschwund und beträgt ca. 12 mm.

Eine Verflüssigung des Wachses, durch Erhitzen des Probenträgers, ermöglicht Ablösung der Prüfkörper vom Probenträger. Entstandene Wachsrückstände werden mit „Orange Solvent“ und 70%-igem Ethanol entfernt. Die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper werden an einer statischen Universalprüfmaschine Zwick 1440 (Fa. Zwick, Ulm) mit einer 1 kN Kraftmessdose bestimmt. Die Prüfkörper werden konzentrisch auf drei Stahlkugeln von 3,0 mm Durchmesser positioniert, welche die Form eines gleichseitigen Dreiecks mit 12 mm Kantenlänge bilden. Der Stempel von 1,6 mm Durchmesser wirkt zentral auf die Probenmitte. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.12 dargestellt.



Abb. 3.12: Vorrichtung für biaxiale Biegeprüfung

3.7 Dichtebestimmung

Zur einfachen Messung der Bauteildichte eignet sich das Archimedische Prinzip. Die gesinterten Prüfkörper, bestehend aus Frakturstücken aus Mandible- und 3 Punkt Biegestest Teile, werden zuerst imprägniert. Dies erfolgt um oberflächliche Porenkanäle zu schließen. Anschließend werden die Prüfkörper in Luft und Wasser gewogen. Mit dem errechneten Auftrieb und der bestimmten Dichte der Prüfflüssigkeit (destilliertes Wasser) wurde die Sinterdichte bestimmt. Diese bezieht die Masse der Keramik auf das Gesamtvolumen, also einschließlich aller Poren. Als Referenzmarke für die prozentuelle Bestimmung wird $3,14\text{ g/cm}^3$ theoretische Dichte von TCP herangezogen.

3.8 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die angefertigten Abbildungen wird ein Rasterelektronenmikroskop (Philips XL-30) bei 10 kV Anodenspannung verwendet. Entsprechende Vergrößerungen zeigen Details der Bruchflächen auf der Zug- und Druckseite, sowie die Oberflächenbeschaffenheit im Grün- und Sinterzustand. Das nichtleitende Keramiksubstrat wird zuvor auf einen Probenhalter geklebt und mit Gold bedampft.

4 Ergebnisse

4.1 Generative Fertigung der Bauteile

Im Zuge der Versuche wurde auf die Optimierung des DLP-Prozesses, mit dem Ziel der Herstellung von Grünlingen gleichbleibender und reproduzierbarer Qualität, geachtet. Ein vollständiges Verstehen des Bauprozesses und der Wechselwirkung der einzelnen Einflussfaktoren, wie dem Ausgangsmaterial (Schlicker), der Bauparameter und den Bauteilgeometrien, ist dafür nötig. Da der Schlicker hauptverantwortlich für die Baubarkeit zeichnet, werden in diesem Abschnitt die Versuchsergebnisse mit den in Tab. .2 aufgelisteten Schlickerrezepturen angeführt. Die erste Serie erhielt die Kennung GM-1068/11, die zweite Serie die Kennung GM-1057/14. Diese Kennungen sind in Anlehnung an jene der Arbeit [Fel11] gewählt.

Die Baubarkeit wurde anhand einer einfachen Geometrie (Zylinder) getestet und das Bauresultat bewertet. Eine Schichtstärke von $50\ \mu\text{m}$ wurde dabei für die Baujobs verwendet. Mit den aus den Bauversuchen gewonnenen Erkenntnissen, erfolgte die fortlaufende Optimierung der Schlickerrezeptur. Neben der Bauteilqualität stand weiter eine hohe Baugeschwindigkeit im Vordergrund. Gemäß Formel 3.1, kann mit der maschinenbedingten maximalen Belichtungsintensität von $1756\ \text{mW}/\text{dm}^2$ eine minimale Belichtungsdauer erreicht werden. Dabei wurde die Vereinfachung getroffen, dass nur die resultierende Belichtungs-dosis die Aushärtung des Photopolymers beeinflusst.

- 1068/11A: Mit dieser Rezeptur waren keine Bauergebnisse möglich, da sich diese als zu hochviskos herausstellte. Ein völliges Benetzen der Belichtungsfläche war nicht mehr gewährleistet. Im Laufe dieser Arbeit stellte sich eine dynamische Viskosität von ca. $20\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ als baubar heraus. Mit sinkender Viskosität, sinken zusätzlich die Ablösekräfte der Schichten von der Wannenoberfläche [Pat11]. Zu hohe Ablösekräfte können zu Rissen in der Grünstruktur, oder schlimmstenfalls zum Abriss des Bauteils von der Bauplattform führen.
- 1068/11B: Da ein Füllgrad von 45 Vol% als Ziel angestrebt wurden, kam es zu keiner Reduktion des Füllgrades, sondern zum Test eines weiteren Dispergiermittels. Anstelle von Solplus wurde nun A1 verwendet. Die Viskosität konnte dadurch auf ein baubares Maß reduziert werden. Als baubare Belichtungszeit stellt sich 3 sec heraus.

Der resultierende Zylinder ist in Abb. 4.1a dargestellt. Die Bauteiloberfläche, sowie das Sinterergebnis stellten sich jedoch noch als unzureichend heraus. Ebenso kam es zu Klumpenbildung in der Schlickerwanne infolge ungewollter Schlickeraushärtung. Der Grund dafür ist das Auftreten von Streulicht. Das Streulicht bewirkt eine deutlich sichtbare Aufhellung rund um den zu strukturierenden Querschnitt. Das Auftreten von Streulicht in einem Schlickerbad ist bereits bei der Verarbeitung von partikelgefüllten Suspensionen mittels Laser-Stereolithografie bekannt [Hal10]. Der Grund dafür ist die Ablenkung des einfallenden Lichtstrahls an den keramischen Partikeln. Mit einer verringerten Belichtungszeit, um die Belichtungs-dosis des Streulichts zu minimieren, konnten keine Ergebnisse erzielt werden. Der Schlicker zeigte keinerlei Aushärtung bei 2 sec, da die Minimale Belichtungsdauer für die vollständige Photopolymerisation unterschritten wurde.

- 1068/11D: Durch Verringerung des Füllgrades von 45 Vol% auf 40 Vol% TCP konnte das Bauergebnis verbessert werden. Bei Belichtungszeiten von 3 sec zeigte sich eine gute Mantelfläche und wenig Klumpenbildung. Jedoch traten während des Sintervorgangs Risse und Absplitterungen am Zylinder auf (Abb. 4.1b).
- 1068/11E: Eine Veränderung der Zusammensetzung resultierte bei 3 sec Belichtungszeit in einer guten Bauteilqualität (Abb. 4.1c). Jedoch konnte aufgrund von Streulicht keine offene torusförmige Endloshelix (Abb. 4.1d) hergestellt werden. Eine neue Strategie zur Minimierung der Streulichte effekte war die Beigabe von Farbstoff, dem sogenannten Absorber.
- 1068/11F: Der Schlicker wurde mit 0,01 g Absorber versetzt. Die Färbung des Schlickers zeigte sehr gute Ergebnisse (Abb. 4.1e, Abb. 4.1f) und keinerlei Klumpenbildung in der Schlickerwanne. Ein gegenläufiger Effekt war jedoch die Erhöhung der Belichtungszeit von 3 sec auf 15 sec, was einer Verlangsamung der Prozessgeschwindigkeit von 11 mm/h auf 6 mm/h entspricht.

Aufgrund begrenzter Vorräte des Basismonomers konnten weitere Tests nur durch den Austausch von SR480 mit PA4 erfolgen. Die Schlickerrezeptur erhielt die Kennung GM1057/14. Die Voruntersuchungen ergaben keinen Unterschied zu der ausgangs Rezeptur GM1068/11.

Nach den ersten einfachen Zylinder-Tests erfolgten Bauversuche an anspruchsvolleren Geometrien. Von unserem Projektpartner wurden uns dafür freundlicherweise stl-Files von Mandible und Zygoma Knochenteilen zur Verfügung gestellt. Da diese keine definierte Mikrostruktur aufweisen, wurde für die ersten Versuche die Schlickermischung GM1057/14G ohne Absorber verwendet. Die Grünteile konnten daher mit einer Baugeschwindigkeit von 11 mm/h hergestellt werden. Die Grünteile von Zygoma und Mandible sind in Abb. 4.3 und Abb. 4.2 dargestellt. Ohne Absorber konnte die Baugeschwindigkeit zwar erhöht werden, jedoch kam es zu Aushärtungen außerhalb der Rakelfläche. Während des Bauprozesses

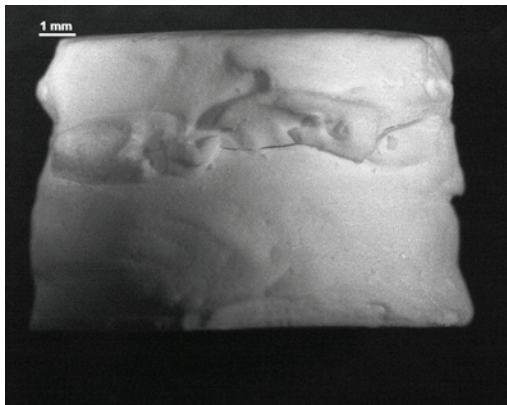
mussten diese aus der Wanne entfernt werden. Eine spontane Ablösung der streulichtbedingten Aushärtungen führt zu Klumpenbildung. Diese können den Grünling, oder die Wannenoberfläche beschädigen. Befindet sich ein Klumpen $< 50 \mu\text{m}$ in dem auszuhärtenden $50 \mu\text{m}$ Spalt, so wird dieser in den Grünteil eingebaut. Dieser in weiterer Folge als Keim für die Rissbildung dienen. Ein Klumpen $> 50 \mu\text{m}$ wird, aufgrund der Wegsteuerung der Bauplattform, in die Schlickerwanne gepresst. Dabei können Wannenoberflächenfehler, die als kleine Vertiefungen auftreten, entstehen. Diese Vertiefungen können die Ablösung der Schicht von der Wannenoberfläche beeinflussen und erzeugen eine unebene Schichtfläche.

Versuche mit höheren Füllgraden von 53 vol.% (GM1057/14H) und 50 vol.% TCP (GM1057/14I) führten aufgrund der zu hohen Viskosität zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Die hohen Abzugskräfte führten zu vorzeitigem Abriss des Bauteils von der Bauplattform. Als Mittelweg zwischen Bauresultat und Füllgrad wurde dabei die Schlickerrezepitur GM1057/14G gewählt und diese als Basis für weitere Untersuchungen verwendet.

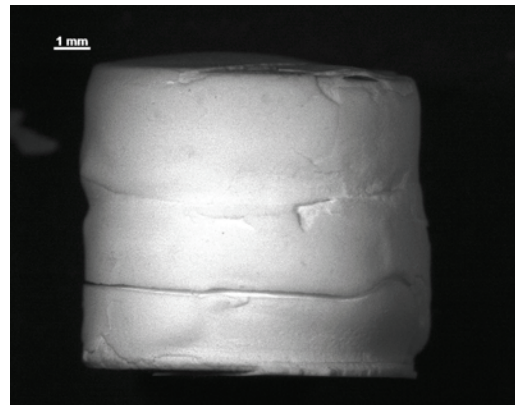
In weiter Folge dieser Abreit, ließ uns unser Projektpartner ein Datenblatt von chronOS Formkörpern zukommen. Diese wurden mit einer definierten Mikrostruktur versehen und für den DLP-Prozess optimiert. Die stl-Files sind in Abb. 3.7 dargestellt. Stand bei den verhältnismäßig großen Abmessungen der Mandible und Zygoma Jobs eine kurze Gesamtprozesszeit im Vordergrund, so musste bei den chronOS Blöcken auf die Genauigkeit des DLP-Prozesses geachtet werden. Die Verbindungskanäle der porösen Struktur ($\varnothing 0,4 \text{ mm}$ im Grünzustand) stellten hierbei das Hauptkriterium dar. Die Rezeptur GM1057/14G ohne Absorber war dafür ungeeignet. Das Problem stellte das streulichtbedingte Aufmaß dar, welches zum Zuwachsen der Kanäle führte (Abb. (a)).

Als Lösungsansatz wurde die geeignete Menge an Absorber im Schlicker GM1057/14G mit dem Baujob Scatter_Test lt. Kap. 3.3 bestimmt. Die Bilderserie 4.4 zeigt dabei die Ergebnisse mit 0,03 g (d), 0,06 g (e) und 0,09 g (f) Sudan Gelb pro 100 g Lösungsmittel. Mit steigendem Absorber Anteil kam es zu einer Verbesserung der Bauteilqualität. Der gegenläufige Effekt war aber eine Erhöhung Belichtungszeit auf 8 sec ($\cong 8,5 \text{ mm/h}$ Baugeschwindigkeit). Die erzeugten Grün- und Sinterteile der chronOS Formkörper sind in den Abb. 4.6 und 4.6 dargestellt. Abb. 4.4b zeigt die offene Struktur eines gesinterten chronOS-Formkörper. In der Aufnahme sind die vertikalen Kanäle gut zu erkennen, was zeigt dass, im Gegensatz zum Ausgangszustand (Abb. 4.4a), die vertikalen Kanäle nun geöffnet sind. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, kam es zur Anfertigung eines Master Batches. Aus den vorigen Ergebnissen abgeleitet, wurde dafür das Massenverhältnis mit 0,09 g Sudan Gelb pro 100 g L3 gewählt.

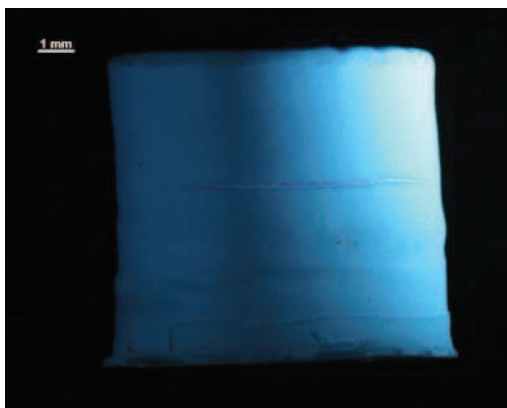
Als Endergebnis dieser Bauversuche wurde die Rezeptur GM1057/14K, mit einem Absorberanteil von 0,03 Gew% im Verhältnis zum Lösungsmittel, verwendet. Eine Baugeschwindigkeit von $8,5 \text{ mm/h}$ konnte dabei erreicht werden. Fehlerfreies Sintern war dabei möglich.



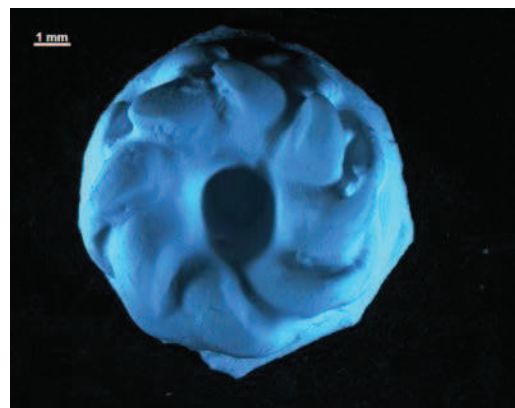
(a)



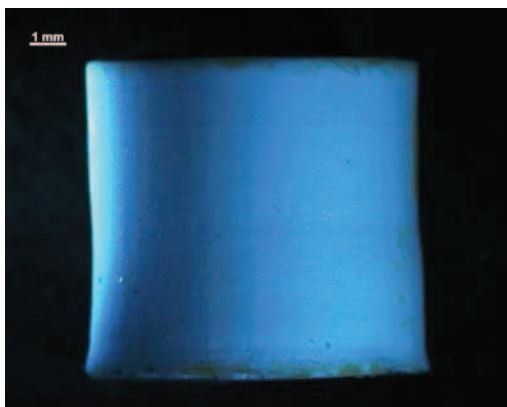
(b)



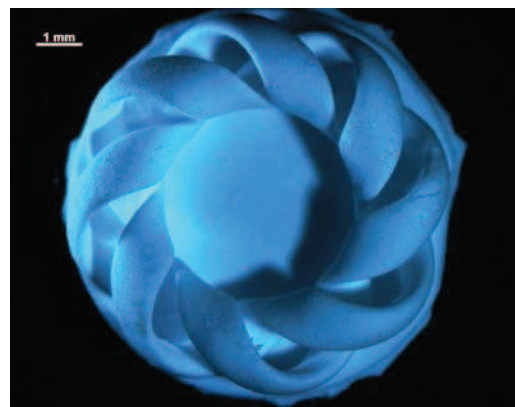
(c)



(d)



(e)



(f)

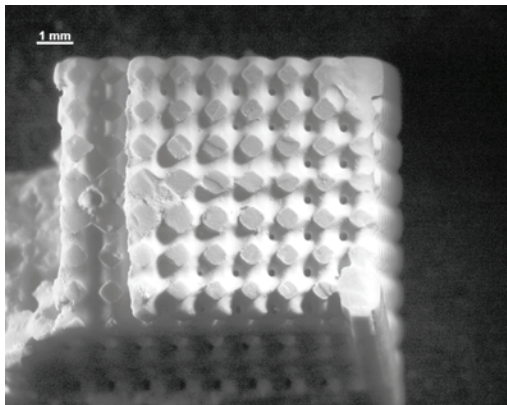
Abb. 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Versuchskörper unterschiedlicher Schlicker-rezepturen.



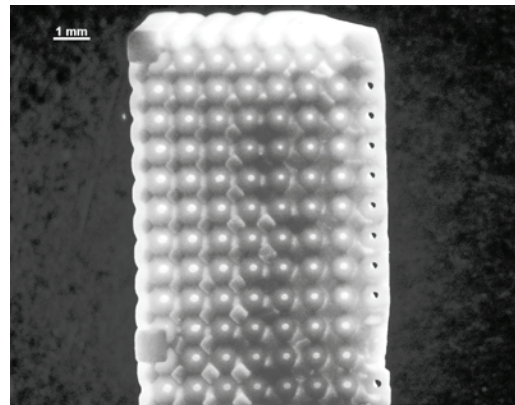
Abb. 4.2: Aufnahme von Grün- (rechts) und Sinterteil (links) des Baujobs Mandible



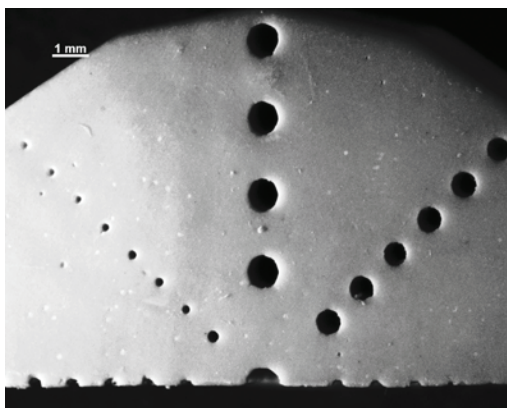
Abb. 4.3: Aufnahme von Grün- (links) und Sinterteil (rechts) des Baujobs Zygoma



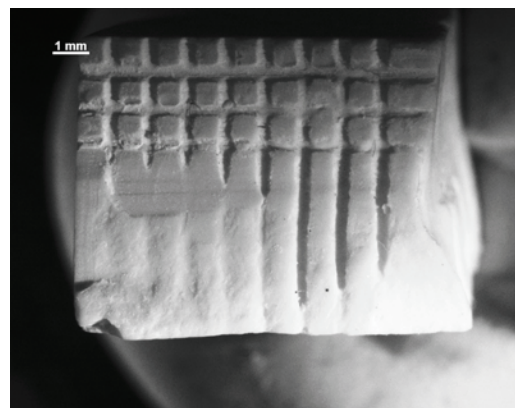
(a)



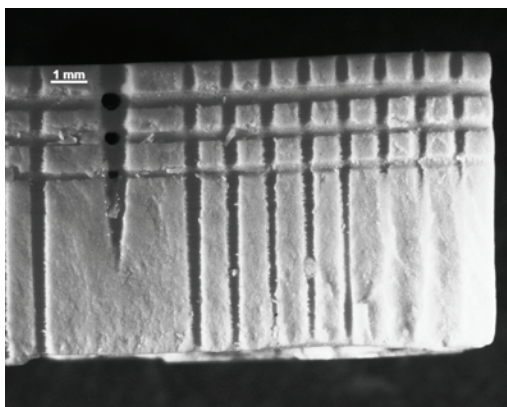
(b)



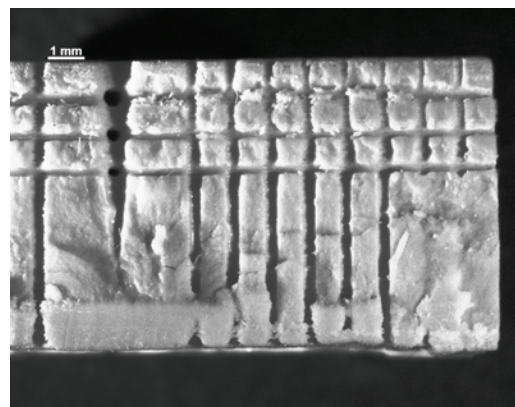
(c)



(d)



(e)



(f)

Abb. 4.4: Streulichtproblem beim DLP Prozess an den Beispielen chronOS1 und Scatter Test.

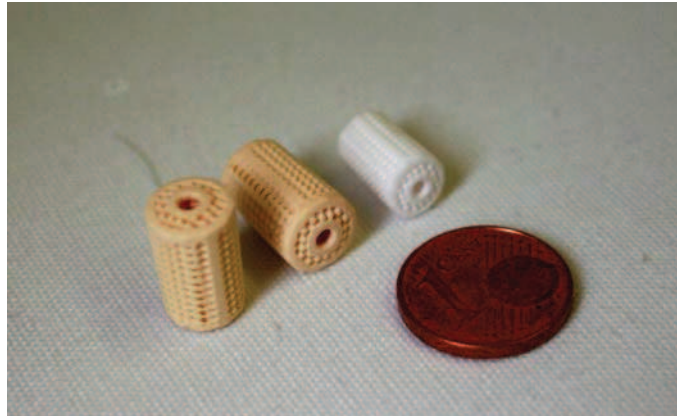


Abb. 4.5: Grün- (links) und Sinterversion (rechts) des Bauteils chronOS4.

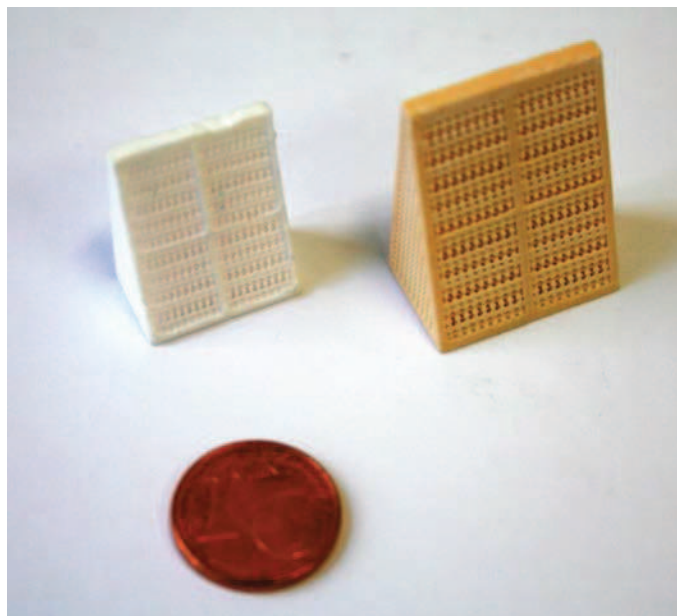


Abb. 4.6: Grün- (rechts) und Sinterversion (links) des Bauteils chronOS1.

4.2 Mechanische Eigenschaften

Die in Abb. 4.7 dargestellten 3-Punkt-Biegestäbe und die biaxial Biegeplättchen wurden mit der Schlickerrezepitur GM1057/14K angefertigt. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurde auf eine fehlerfreie Wannenoberfläche, besonders bei der Fertigung der mechanischen Prüfteile, geachtet. Bei den biaxial Biegeplättchen und den 3-Punkt-Biegestäben, in den jeweiligen Baulagen, kam es sowohl bei der Grünteilherstellung, als auch beim Sintervorgang zu keinen Probenausfällen. Alle biaxial Biegeplättchen konnten plangeschliffen und mit den 3-Punkt-Biegestäben der zerstörenden Materialprüfung zugeführt werden. Die aus drei Messwerten gemittelten Abmaße jedes einzelnen Prüfkörpers wurden aufgezeichnet. Die Messung der Bruchlast beim Versagen der Probe erfolgte über die Universalprüfmaschine. Die arithmetischen Mittelwerte mit den dazugehörigen Standardabweichungen und die gruppeninhärenten Weibullparameter σ_0 und m sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Alle Prüfkörper („As-fired“ oder geschliffen) folgten der Maßtoleranz von $\pm 0,2$ mm vom Sollwert. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte in Matlab R2008b und wird in Abb. 4.8 dargestellt.

Die Werte der Biegefestigkeiten in Tab. 4.1 zeigen ähnliche Ergebnisse für die Lagen X, Y, Z. Dies lässt auf einen guten Sinterverlauf mit optimaler Enbinderung schließen. Gemäß den Ergebnissen in Tab. 4.1, kann von einer ähnlichen interlaminaeren Haftung in X, Y und Z Lage ausgegangen werden. Die mechanischen Eigenschaften sind daher isotropen.

Wie zu erwarten, ist der Weibullparameter σ_0 für biaxial Biegeprüfung höher als bei der 3-Punkt-Biegeprüfung. Grund dafür ist die zusätzliche Reduktion von Oberflächendefekten durch Schleifen der Oberfläche der biaxialen Biegeplättchen. Der Weibullparameter m ist höher in der biaxialen Biegeprüfung ($m=26$) und in der Lage X der 3-Punkt-Biegung ($m=18$). In der Literatur werden Werte zwischen 10 bis 20 berichtet [Meg05]. Bei dem biaxial Biegeversuch lässt sich der hohe Wert für m ebenfalls durch die Schleifbehandlung erklären. Nicht die Oberflächendefekte, sondern die Plättchenporosität ist der festigkeitslimitierende Faktor. Die REM-Aufnahmen in Kap.4.4.3 veranschaulichen die Porosität. Die Poren sind homogen im Sintergefüge verteilt, was die erhaltenen Wert für m erklären könnte.

Für die X Lage der 3-Punkt-Biegeprüfung können die Werte für m durch die geringe Probenanzahl ($n=15$), oder der Baurichtung erklärt werden. Wie in Abb. 4.10 zu erkennen, können bei der Erzeugung der Bauteiloberflächen durch die Schlickerwanne bessere Oberflächenbeschaffenheiten, verglichen zur Seitenflächen, erzielt werden. Die Oberfläche der X Lage (Abb. 4.10a) wird durch die Schlickerwannenoberfläche erzeugt. Die Seitenflächen (Abb. 4.10b) entstehen durch den schichtweisen Aufbau der Grünteile und können eine Baumartige Struktur aufweisen [Geb03]. Da der 3-Punkt-Biegeversuch in der X Lage durchgeführt wurde, wurde im Biegetest die optimale Oberfläche der Biegeteile getestet. Die bessere Oberflächenbeschaffenheit kann sich in den Werten für m widerspiegeln.

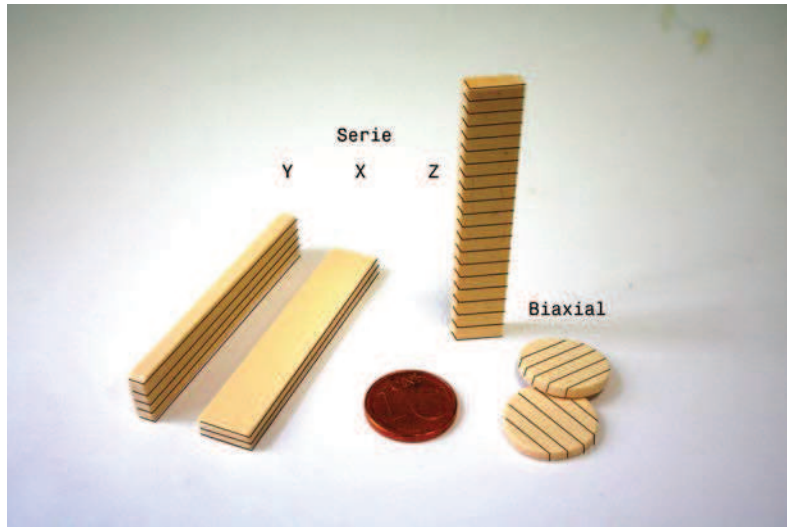


Abb. 4.7: Grün-Prüfkörper mit angedeuteten Baulagen

Tab. 4.1: Mechanische Eigenschaften von TCP nach Sintern bei 1250 °C

Orientierung	Biaxialprüfung		3-Punkt-Biegung	
		X	Y	Z
Biegefestigkeit [MPa]	31,78 ± 1,5	20,46 ± 1,3	19,60 ± 1,9	21,07 ± 1,9
Weibullparameter: m [-]	26,00	18,00	9,52	12,45
σ_0 [MPa]	32,10	21,11	22,19	21,64

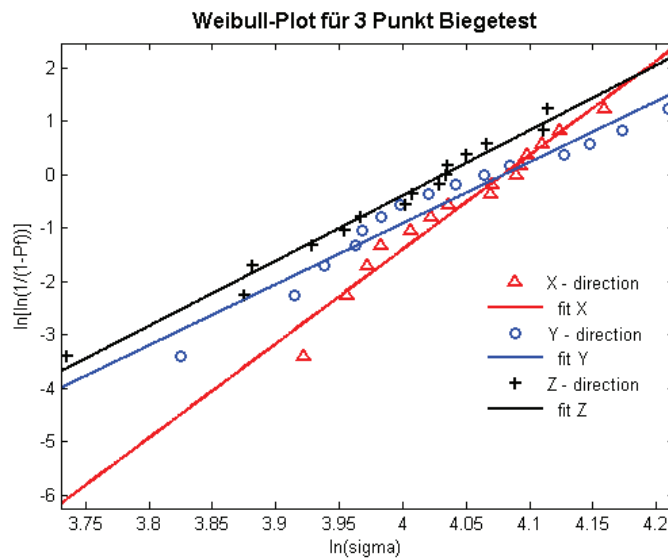


Abb. 4.8: Bestimmung der Weibull-Parameter

4.2.1 Vergleich mit Festigkeitswerten in Literatur

Dieser Abschnitt veranschaulicht die resultierenden Festigkeitswerte für β -Tricalciumphosphat- und Hydroxylapatit (HAp)-Keramiken aus der Literatur. Zwar gibt es Berichte über die Herstellung von Bauteilen mit direkten additiven Systemen [Fra10], [HER10], [3DC], dennoch finden diese bisher keinen Einsatz bei der Prüfkörperherstellung. Vielfach wird für diesen Arbeitsschritt Druckgießen (DG) oder uniaxiales Pressen (UP) eingesetzt. In Tab. 4.2 werden die Herstellungsprozesse mit z.B. „UP 7“ beschrieben. UP bezieht sich auf die Prozessart, hier uniaxiales Pressen, die Ziffer auf den Pressdruck im MPa. Häufigstes Verfahren zu Bestimmung der Festigkeitswerte sind biaxiale Biegetests mit ungeschliffenen Probepfättchen. Tab. 4.2 zeigt eine Auflistung von biaxialen Biegefestigkeiten in der Literatur. Die erzielten Biegefestigkeiten (σ_b) von β -TCP- und HAp-Probekörpern werden zusätzlich zur Biegefestigkeit von Knochengewebe verglichen.

Die im Zuge dieser Arbeit erzielten Dichten betragen rund 88% (d_{theor}). Die biaxial Biegefestigkeitswerte beträgt 32 MPa. Als Referenzwert für die Biegefestigkeit für 99%ig dichtes β -TCP findet sich ca. 90 MPa ([Kal07], [Fra10]). Unsere biaxial Biegefestigkeitswerte stimmen, in Anbetracht von $d_{theor} = 88\%$, gut mit jenen Werten für TCP in Tab. 4.2 überein.

Tab. 4.2 zeigt auch den Streubereich der Biegefestigkeiten innerhalb der angeführten Literatur. Das verwendete Ausgangspulver, das Sinterprofil, die Sinterdichte, die weitere Probekörper Verarbeitung haben dabei maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeitswerte. Für die generative Fertigung von Bauteilen aus TCP lässt sich ableiten, dass höhere Festigkeitswerte mit höherer Gründichte und somit höherer theoretische Sinterdichte erzielt werden können. Weiter Arbeiten in diese Richtung sollten darauf abzielen.

Tab. 4.2: Mechanische Eigenschaften von β -TCP- und HAp-Keramiken im Vergleich zum menschlichen Knochen.

Probe	Prozess [MPa]	d_{theor} %	Temp. °C	σ_b [MPa]	Ref.
Knochen					
Kompakta (Femur)		-	-	100 - 180	[REI74]
Spongiosa		-	-	10 - 20	[Hen93]
Monolithische Keramik					
β -TCP	UP 7	64	1200	24	[Meg05]
	IP 100	91	1220	75	[Tam97]
	UP 38	99	1250	90	[Kal08]
HAp	UP -	90	1200	38	[Pat07]
	UP 80	85	1300	40	[Qu06]
	UP 150	92	1200	57	[Kot04]
	IP 100	97,5	1250	130	[Tam97]

σ_b - Biegefestigkeit, d_{theor} - theoretische Dichte, UP - uniaxiales Pressen, IP - isostatisches Pressen

4.3 Dichtemessung

In folgender Tabelle sind die gemessenen Gewichte und die dazugehörigen errechneten Dichten der Prüfkörper aufgelistet. Die theoretische Dichte (d_{theor}) bezieht sich auf $3,14 \text{ g/mm}^3$.

Tab. 4.3: Mess- und Rechenergebnisse der Dichtebestimmung

Proben Nr.	Gewicht in Medium [g]		Dichte	
	Luft	Wasser	absolut [g/mm^3]	% theor. Dichte
1	2,44	1,54	2,71	86,31
2	1,23	0,77	2,66	84,80
3	1,84	1,18	2,79	88,82
4	1,83	1,18	2,79	88,87
5	2,17	1,41	2,83	89,99
6	2,13	1,37	2,80	89,33
7	2,20	1,42	2,80	89,02
8	1,85	1,18	2,77	88,15
9	3,55	2,25	2,72	86,62
			Mittelwert:	87,99

4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

4.4.1 Pulver

Die Abb. 4.9 zeigt eine REM Aufnahme des verwendeten β -Tricalciumphosphats ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) Fluka 21218. Die Pulverpartikel zeigen unregelmäßige Geometrien und die Mehrheit der Partikel beträgt ca. 2 bis 5 μm mit wenigen Partikeln von ca. 10 bis 15 μm .

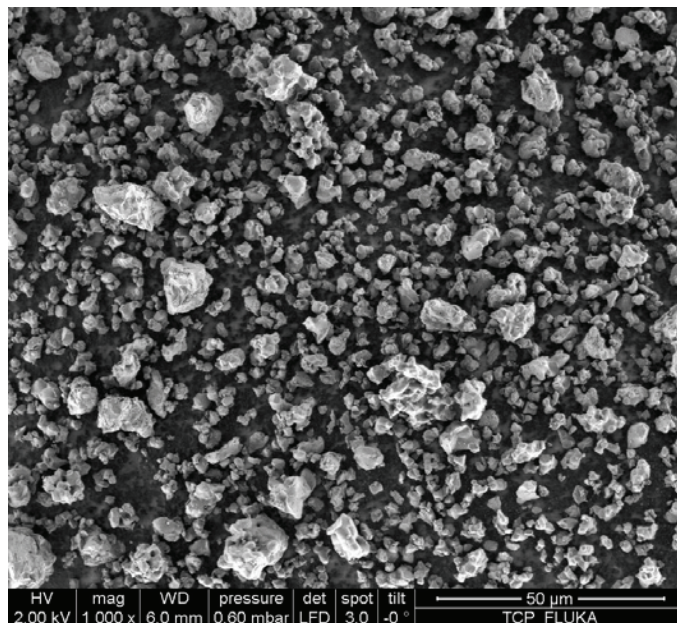


Abb. 4.9: REM Aufnahme des verwendeten β -Tricalciumphosphats. Kennung: Sigma Aldrich Fluka 21218

4.4.2 Oberflächenbeschaffenheit der Grünteile

Die REM-Aufnahmen veranschaulichen die Oberflächenbeschaffenheit und die Mikrostruktur der Grünkörper bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Abb. 4.10 zeigt die Grund- und Seitenfläche eines 3-Punkt Biegebalken der Baulage X. Die Grundfläche (a) wurde durch die Schlickerwannenoberfläche erzeugt und zeigt eine glatte Oberfläche. Die Seitenfläche (b) wurde über die schichtweise Strukturierung erzeugt. Der $50\ \mu\text{m}$ Schichtaufbau ist erkennbar. Abb. (c) zeigt das Keramik-Photopolymer-Gefüge. Einzelne Keramikpartikel sind in der Polymermatrix sichtbar.

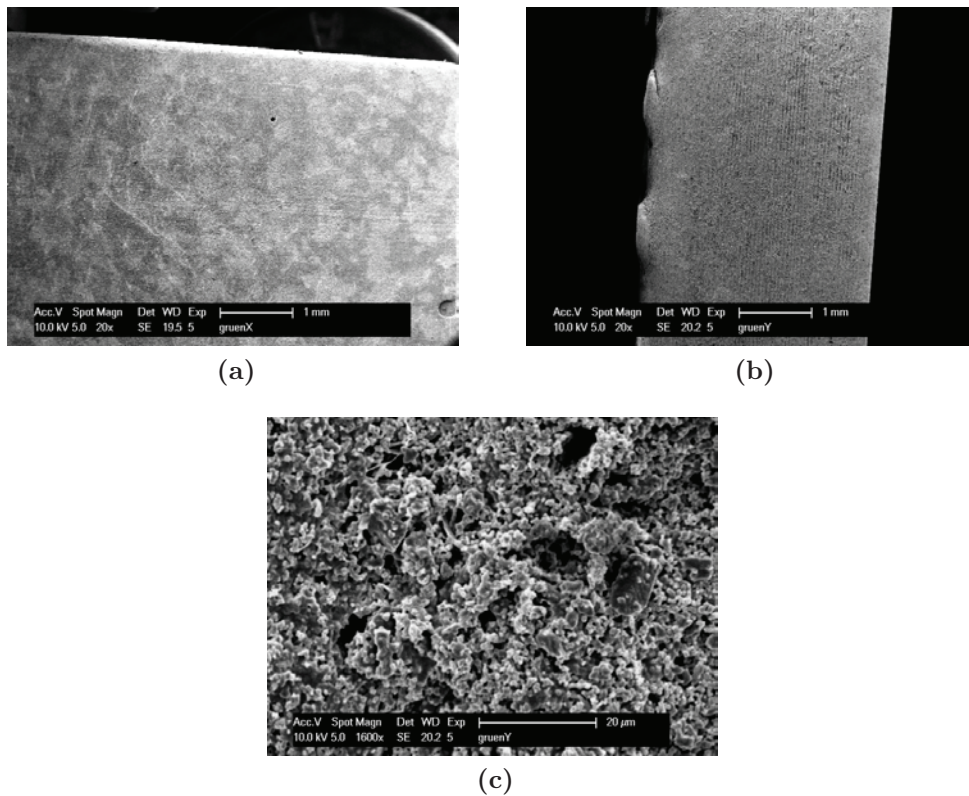


Abb. 4.10: REM-Aufnahmen der schichtweise aufgebauten Grünkörper. Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) und (b) 1 mm, in (c) $20\ \mu\text{m}$.

4.4.3 Bruchflächen der 3-Punkt-Biegeproben

Da die auftretende Zugbeanspruchung bei der Biegeprüfung das Hauptkriterium der Schädigung an Keramiken darstellt, werden in diesem Abschnitt ausschließlich die zugseitigen Flächen der gesinterten X-, Y- und Z-Prüfteile betrachtet. Die jeweiligen Zugseiten schließen dabei einander an, die Druckseiten sind gegenüberliegend (Überblicks-Ansichten 4.11a, 4.12a, 4.13a). Die Bruchflächen ähneln einander morphologisch und keinerlei Ablagerungen sind festzustellen. Der Mittelwert der Poren beträgt 3 bis 5 μm . Diese sind gleichmäßig verteilt und begründen die Dichte von 88% der theoretischen Dichte. Die homogene Porenverteilung spiegelt sich in der Isotropie der mechanischen Eigenschaften wider. Die Struktur sowie die Festigkeitswerte sind unabhängig von der Baulage.

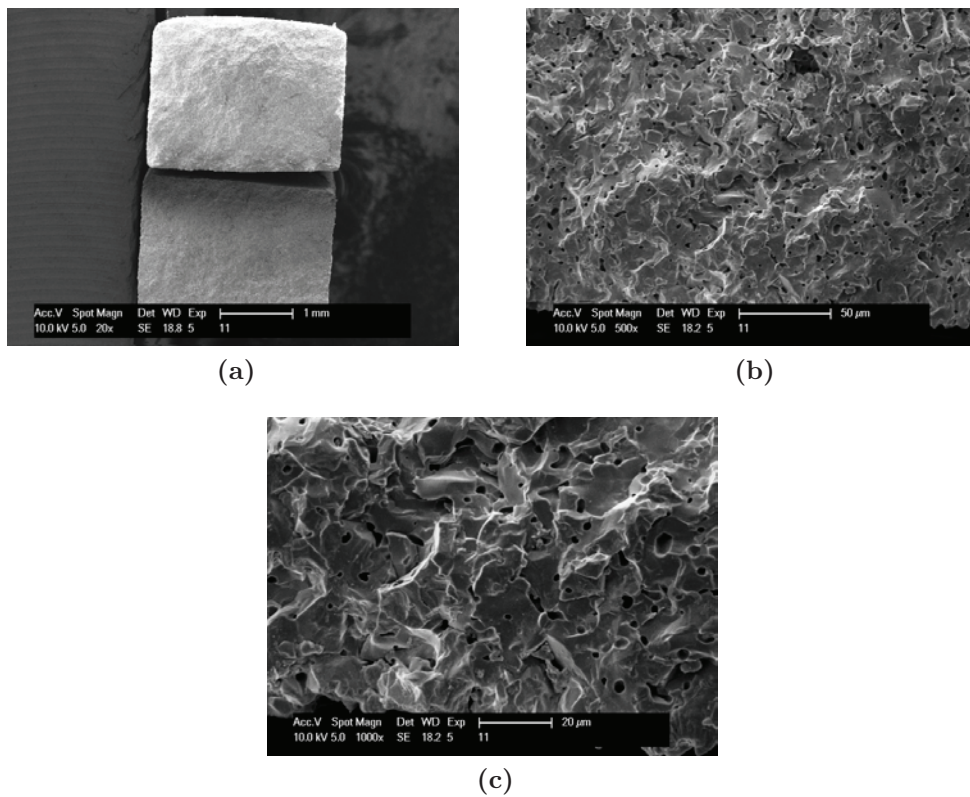


Abb. 4.11: Zugseitige Bruchfläche der Baurichtung X: Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) 1 mm, in (b) 50 μm und in (c) 20 μm .

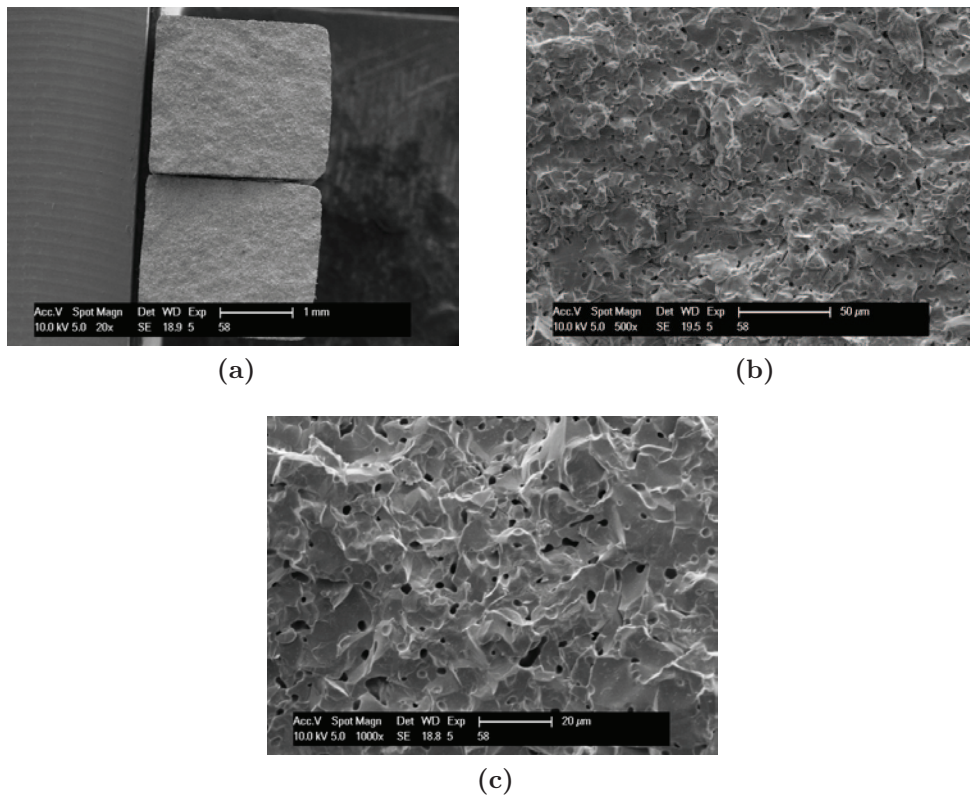


Abb. 4.12: Zugseitige Bruchfläche der Baurichtung Y: Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) 1 mm, in (b) $50\ \mu\text{m}$ und in (c) $20\ \mu\text{m}$.

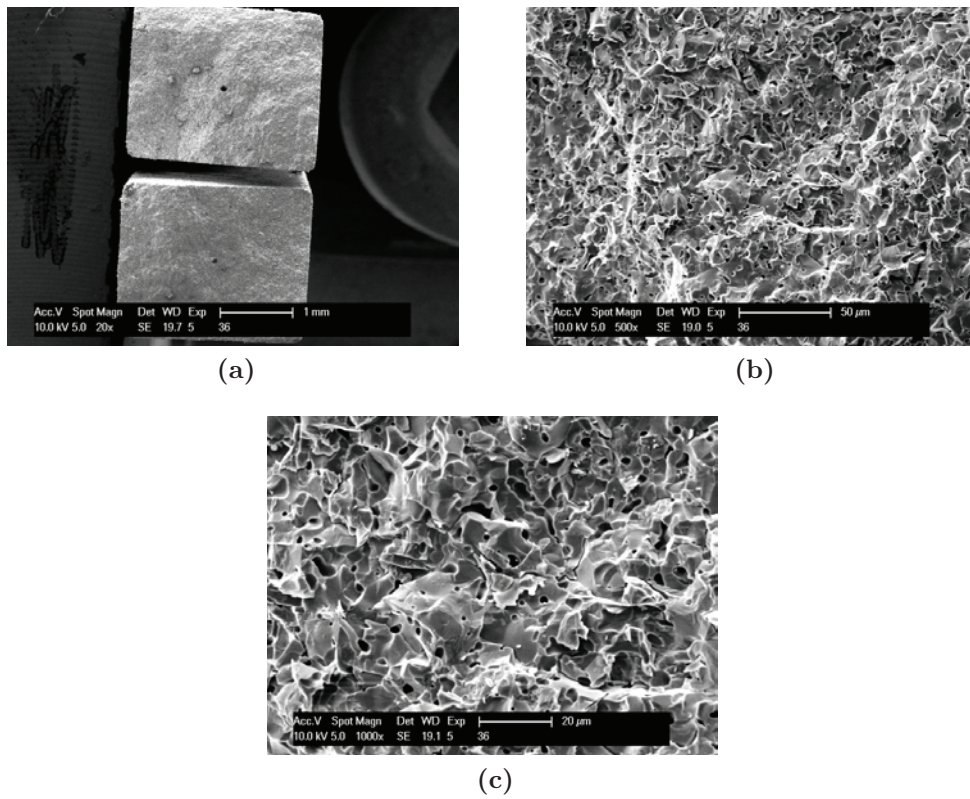


Abb. 4.13: Zugseitige Bruchfläche der Baurichtung Z: Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) 1 mm, in (b) 50 μm und in (c) 20 μm .

4.5 Rheologische Untersuchung von GM1057/14K

Hier erfolgt die Charakterisierung des Schlickers hinsichtlich des Fließverhaltens, der Viskosität und der Lagerstabilität. Der rote Graph repräsentiert dabei den Frischschlicker während der dynamischen Viskositätsmessung (Abb. 4.14), sowie der Thixotropie-Untersuchung (Abb. 4.15). Bezüglich der Lagerstabilität wurde ein ungefähr 1 Monat lang gelagerter Schlicker selbiger Rezeptur im SpeedmixerTM neu aufgemischt. Die schwarze Fließkurve zeigt den ursprünglichen und die blaue den aufgemischten Zustand. Das Aufmischen wurde solange ausgeführt bis keine Ablagerungen mehr vorhanden waren.

In den folgenden Abbildungen lässt sich pseudoplastisches Fließen beobachten. Das heißt, dass mit zunehmender Scherbeanspruchung die Steigung der Fließkurve fällt und man eine Scherverdünnung erhält. Die sich einstellende Viskosität bei maximaler Scherrate von 250 1/s liegt dabei bei ca. 21 Pa·s beim Frischschlicker und 17 Pa·s im wieder aufgerührten

System.

Alle Fließkurven weisen Hysteresefflächen auf. Diese kennzeichnen hauptsächlich den Strukturabbau innerhalb des Schlickers durch Auflösung kleinerer Pulveragglomerate oder Molekülketten. Die Hysterese zeigt sich im Frischzustand ausgeprägter als im gealterten Zustand. Die Sedimentation der größeren Keramik-Partikel resultiert in einer verringerten Partikelkonzentration mit gleichzeitig weniger großen Partikeln in der flüssigen Phase. Der lokal entstehende, niedrig gefüllte Schlicker wurde im Rheometer getestet. Die geringere Menge und Größe der Partikel bewirkt niedrigere Strukturabbauereffekte. Die sich einstellende Hysterese kann auch anhand des Thixotropieversuchs veranschaulicht werden. Bei konstanter Scherrate kam es zu einer fortlaufenden Abnahme der Viskosität. Durch das Aufmischen konnte der rheologische Frischzustand nur noch angenähert werden. Das Bauen und rissfreie Sintern war jedoch möglich.

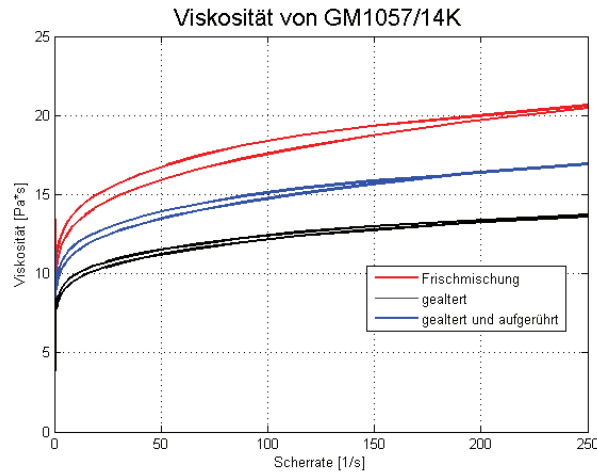


Abb. 4.14: Fließkurven von Frisch- und Altschlickern der Serie GM1057/14K mit 45% TCP

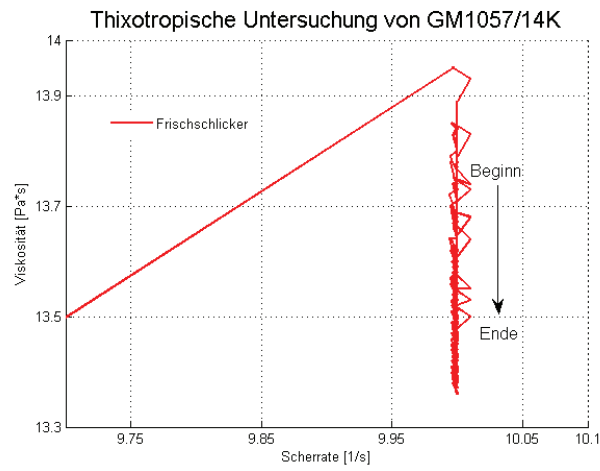


Abb. 4.15: Thixotropiemessung von GM1057/14K mit 45% TCP

5 Zusammenfassung und Ausblick

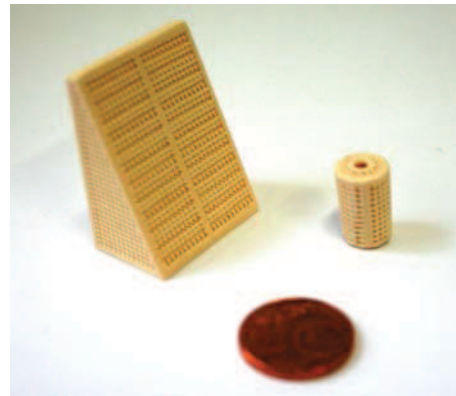
Erstmalig in der Literatur kann ein direktes generatives Fertigungsverfahren vorgestellt werden, welches die Fertigung komplexer und hochvoluminöser Bauteile aus Tricalciumphosphat ermöglicht. Das schichtweise Strukturieren der Grünstrukturen erfolgt dabei mit dem an der TU entwickelten Blueprinter, welcher auf dem DLP-Prinzip basiert. Die Optimierung der gesamten Prozesskette erlaubt fehlerfreies Fertigen (Abb. 5.1) von Bauteilen mit kontrollierter Porosität.

Innerhalb der Versuche mit den unterschiedlichen Schlicker Rezepturen hat sich die Mischung GM1057/14K als am besten geeignet herausgestellt. Bei einem Füllgrad von 45 Vol% TCP konnte eine Baugeschwindigkeit von 8,5 mm/h erreicht werden. Gesintert wurde mit einem optimierten Temperaturprofil bei 1250°C Endtemperatur. Der gewählte Verlauf des Sinterprofils erlaubte rissfreies Trocknen, Entbindern und Sintern (Abb. 5.2). Eine Dichte von 88% der theoretischen Dichte konnte dabei erreicht werden.

Die charakteristische Weibullfestigkeit von 30MPa ist vergleichbar mit Biegefestigkeiten in der Literatur. Im Zuge der Untersuchung konnte Isotropie der Biegefestigkeit gezeigt werden. Weiterführende Untersuchungen mit möglichen Sinteradditiven oder anderen Ausgangsrohstoffen könnten das Thema der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften aufgreifen.



(a)



(b)



(c)

Abb. 5.1: Weitere Grünkörper: Domkirche St. Stephan zu Wien (a), chronOS Formkörper (b), Skelett „Jim“ (c)

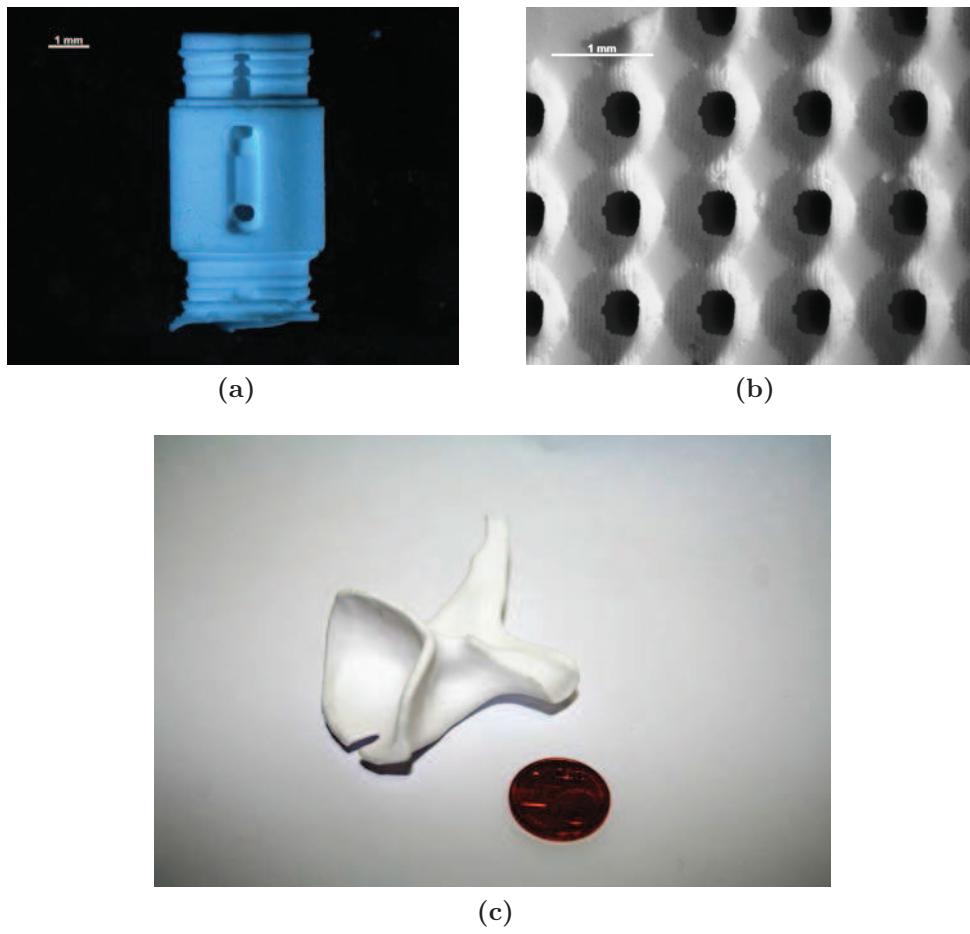


Abb. 5.2: Weitere Sinterkörper: Kleinteil (a), Seitenansicht von chronOS1 (b), Zygoma (c)

Literaturverzeichnis

- [3DC] 3DCERAM: *Fast Ceramic Production*, <http://3dceram.com/de/category/solutions/fcp>, retrieved at 4.5.2011
- [Coo89] COOK, L.P. und McMURDIE, H.F.: Phase Diagrams for Ceramists, Vol. VII (1989)
- [CT97] CUNEY T AS, A.; KORKUSUZ, F.; TIMUCIN, M. und AKKAS, N.: An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (1997), Bd. 8(2): S. 91–96
- [DIN08] DIN EN 843 Hochleistungskeramik Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur (2008)
- [DIN09] DIN EN ISO 6872 Zahnheilkunde Keramische Werkstoffe (2009)
- [env] ENVISIONTEC: *Technology*, <http://www.envisiontec.com.au/technology.html>, retrieved at 4.5.2011
- [Fel11] FELZMANN, R.: *Dissertation (in Arbeit)*., Dissertation, Technischen Universitaet Wien (2011)
- [Fra10] FRANCO, J.; HUNGER, P.; LAUNEY, ME; TOMSIA, AP und SAIZ, E.: Direct write assembly of calcium phosphate scaffolds using a water-based hydrogel. *Acta Biomaterialia* (2010), Bd. 6(1): S. 218–228
- [Geb03] GEBHARDT, A.: *Rapid prototyping*, Hanser Gardner Publications (2003)
- [Hal10] HALLORAN, J.W.; TOMECKOVA, V.; GENTRY, S.; DAS, S.; CILINO, P.; YUAN, D.; GUO, R.; RUDRARAJU, A.; SHAO, P.; WU, T. ET AL.: Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* (2010)
- [He05] HE, Z.; MA, J. und WANG, C.: Constitutive modeling of the densification and the grain growth of hydroxyapatite ceramics. *Biomaterials* (2005), Bd. 26(14): S. 1613–1621
- [Hen93] HENCH, LL und WILSON, J.: *An introduction to bioceramics*, World Scientific Pub Co Inc (1993)
- [HER10] HERSCHLER, B.A.: *The influence of microporosity on the mechanical properties of bulk, scaffold, and composite scaffold biphasic calcium phosphate*, Dissertation, University of Illinois (2010)
- [Hol05] HOLLISTER, S.J.: Porous scaffold design for tissue engineering. *Nature materials* (2005), Bd. 4(7): S. 518–524

- [Hut07] HUTMACHER, D.W.; SCHANTZ, J.T.; LAM, C.X.F.; TAN, K.C. und LIM, T.C.: State of the art and future directions of scaffold-based bone engineering from a biomaterials perspective. *Journal of tissue engineering and regenerative medicine* (2007), Bd. 1(4): S. 245–260
- [Kai07] KAISER, W.: *Kunststoffchemie fuer Ingenieure*, Hanser Verlag (2007)
- [Kal07] KALITA, S.J.; BHARDWAJ, A. und BHATT, H.A.: Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: C* (2007), Bd. 27(3): S. 441–449
- [Kal08] KALITA, S.J.; FLEMING, R.; BHATT, H.; SCHANEN, B. und CHAKRABARTI, R.: Development of controlled strength-loss resorbable beta-tricalcium phosphate bioceramic structures. *Materials Science and Engineering: C* (2008), Bd. 28(3): S. 392–398
- [Kot04] KOTHAPALLI, C.; WEI, M.; VASILIEV, A. und SHAW, MT: Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite. *Acta materialia* (2004), Bd. 52(19): S. 5655–5663
- [Meg05] MEGANCK, J.A.; BAUMANN, M.J.; CASE, E.D.; MCCABE, L.R. und ALLAR, J.N.: Biaxial flexure testing of calcium phosphate bioceramics for use in tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (2005), Bd. 72(1): S. 115–126
- [Mic94] MICHALOWSKY, L. und HERMANN, M.: *Neue keramische Werkstoffe*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1994)
- [Mil99] MILOSEVSKI, M.; BOSSERT, J.; MILOSEVSKI, D. und GRUEVSKA, N.: Preparation and properties of dense and porous calcium phosphate. *Ceramics International* (1999), Bd. 25(8): S. 693–696
- [Mun99] MUNZ, D. und FETT, T.: *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, Springer Verlag (1999)
- [Pat07] PATTANAYAK, D.K.; DASH, R.; PRASAD, RC; RAO, BT und RAMA MOHAN, TR: Synthesis and sintered properties evaluation of calcium phosphate ceramics. *Materials Science and Engineering: C* (2007), Bd. 27(4): S. 684–690
- [Pat11] PATZER, J.F.: *Generative Fertigung von keramischen Bauteilen fuer dentale Anwendungen*, Dissertation, Technischen Universität Wien (2011)
- [Qu06] QU, H. und WEI, M.: Effect of fluorine content on mechanical properties of sintered fluoridated hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C* (2006), Bd. 26(1): S. 46–53
- [REI74] REILLY, D.T. und BURSTEIN, A.H.: The mechanical properties of cortical bone. *The Journal of bone and joint surgery* (1974), Bd. 56(5): S. 1001
- [Sta09] STAMPFL, JÄ¼rgen: *Solid Freeform Fabrication* (2009)
- [Tam97] TAMPIERI, A.; CELOTTI, G.; SZONTAGH, F. und LANDI, E.: Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (1997), Bd. 8(1): S. 29–37

-
- [Tom10] TOMECKOVA, V. und HALLORAN, J.W.: Predictive models for the photopolymerization of ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* (2010), Bd. 30(14): S. 2833–2840
- [VDI09] VDI 3404 Generative Fertigungsverfahren (2009)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prozesskette des DLP Prozess	5
2.2	Schematische Darstellung des DLP-Prozesses [Pat11]	6
2.3	Gesamtansicht Blueprinter I [Pat11]	7
2.4	Blockschaltbild des Bauprozesses [Pat11]	9
2.5	Schematische Darstellung der Grünstruktur des ausgehärteten Photopolymers	12
2.6	Schematische Darstellung der Partikelveränderungen während des Sinter- vorgangs [Sta09]	13
2.7	CaO-P ₂ O ₅ Phasendiagramm [Coo89].	15
2.8	Weibull Plot der Biaxial Testreihe	17
3.1	Baujob Zylinder	21
3.2	Baujob Scatter_test	22
3.3	Baujob Mandible	22
3.4	Baujob Zygoma	23
3.5	Baujob chronOS_1	23
3.6	Baujob chronOS_4	24
3.7	Innere Struktur der chronOS Blöcke. CAD Zeichnung von Volumselement (links) und Gesamblock mit Verstrebungen (rechts).	24
3.8	Baujobs Prüfkörper	25
3.9	TMA-Kurve für GM1068	27
3.10	Sinterprofil für Schlickermischung GM1057/14K	27
3.11	Versuchsaufbau für 3-Punkt-Biegetest an Prüfstäbchen	28
3.12	Vorrichtung für biaxiale Biegeprüfung	30
4.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Versuchskörper unterschiedlicher Schlicker- rezepturen.	34
4.2	Aufnahme von Grün- (rechts) und Sinterteil (links) des Baujobs Mandible	35
4.3	Aufnahme von Grün- (links) und Sinterteil (rechts) des Baujobs Zygoma .	35
4.4	Streulichtproblem beim DLP Prozess an den Beispielen chronOS1 und Scatter Test.	36
4.5	Grün- (links) und Sinterversion (rechts) des Bauteils chronOS4.	37
4.6	Grün- (rechts) und Sinterversion (links) des Bauteils chronOS1.	37
4.7	Grün-Prüfkörper mit angedeuteten Baulagen	39
4.8	Bestimmung der Weibull-Parameter	39

4.9	REM Aufnahme des verwendeten β -Tricalciumphosphats. Kennung: Sigma Aldrich Fluka 21218	43
4.10	REM-Aufnahmen der schichtweise aufgebauten Grünkörper. Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) und (b) 1 mm, in (c) 20 μm	44
4.11	Zugseitige Bruchfläche der Baurichtung X: Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) 1 mm, in (b) 50 μm und in (c) 20 μm	45
4.12	Zugseitige Bruchfläche der Baurichtung Y: Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) 1 mm, in (b) 50 μm und in (c) 20 μm	46
4.13	Zugseitige Bruchfläche der Baurichtung Z: Der Maßstabsbalken repräsentiert in (a) 1 mm, in (b) 50 μm und in (c) 20 μm	47
4.14	Fließkurven von Frisch- und Altschlickern der Serie GM1057/14K mit 45% TCP	48
4.15	Thixotropiemessung von GM1057/14K mit 45% TCP	49
5.1	Weitere Grünkörper: Domkirche St. Stephan zu Wien (a), chronOS Formkörper (b), Skelett „Jim“ (c)	51
5.2	Weitere Sinterkörper: Kleinteil (a), Seitenansicht von chronOS1 (b), Zygoma (c)	52
.3	Struktur SR492	60
.4	Struktur SR480	60

Tabellenverzeichnis

2.1	Legende für Blueprinter Prinzipskizze	6
4.1	Mechanische Eigenschaften von TCP nach Sintern bei 1250 °C	39
4.2	Mechanische Eigenschaften von β -TCP- und HAp-Keramiken im Vergleich zum menschlichen Knochen.	41
4.3	Mess- und Rechenergebnisse der Dichtebestimmung	42
.1	Verwendete Komponenten	59
.2	Schlickerrezepturen	61