



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Lithographiebasierte Herstellung metallischer Bauteile

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Ao.Univ.-Prof. Dr. Jürgen STAMPFL

E308

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

Bereich Nichtmetallische Werkstoffe

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Peter Dorfinger

Matrikelnummer: 0526325

Röergasse 5/404

1090 Wien

Wien, im Jänner 2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen meiner Diplomarbeit beigetragen haben.

Allen voran danke ich Herrn Prof. Jürgen Stampfl und Herrn Dr. Johannes Homa von der Firma Lithoz GmbH, die mir die Möglichkeit gegeben haben an diesem Projekt, mit einem zuvor nicht verwendeten Material, an der Anlage, zu forschen. Auch für zahlreiche Ideen und die Antworten auf viele Fragen bin ich sehr dankbar.

Für die Beantwortung sämtlicher chemischer Fragen bin ich Frau Dr. Ruth Felzmann, Herrn Prof. Robert Liska und Herrn Dr. Martin Schwentenwein, und allen maschinellen Fragen bin ich Herrn Dipl.-Ing. Gerald Mitteramskogler und Herrn Manfred Spitzbart, sehr verbunden.

Bei meinen Freunden will ich mich ganz besonders bei Florian Ovsenk, der mich vor Jahren zum Verfahrenstechnik Studium überzeugen konnte, bedanken. Mein Dank geht weiter an Antonia Rom und an meine Vorarlberger Studienkollegen, mit denen ich die ersten Studienjahre souverän, dank langer Lernrunden, gemeistert habe.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Luisa und meiner Familie für ihre Unterstützung herzlichst bedanken.

Kurzfassung

Diese Diplomarbeit widmet sich der Frage, ob es möglich ist metallische Bauteile mittels lithographiebasierter generativer Fertigung herzustellen. Mit dem an der Technischen Universität Wien entwickelten Blueprinter, der auf der Digital Light Processing Technologie beruht, ist eine schnelle schichtweise Fertigung eines dreidimensionalen Baukörpers möglich. Der sogenannte Schlicker, eine Suspension aus einem lichtempfindlichen Harz und einem feinen Metallpulver, ist das Ausgangsmaterial. Das gewünschte Bauteil muss als CAD-Datei vorliegen, das softwareunterstützt in einzelne Schichten zerlegt wird, welche im Anschluss Schicht für Schicht belichtet werden. Der Blueprinter belichtet eine gesamte Maske in einem Schritt und startet somit die Photopolymerisation, die den Schlicker an der beleuchtenden Fläche aushärten lässt. Mit dünnen Schichten sind auch sehr detaillierte Strukturen in der z-Richtung möglich. Der sogenannte Grünling ist dann erstellt, wenn alle Schichten aneinander haften und der Bauteil noch das Harz beinhaltet. Um zu einem rein metallischen Gefüge zu kommen, muss das Harz aus dem System entfernt werden. Dies geschieht beim Entbindern. Nach dem Entbindern besitzt das Bauteil noch keine Festigkeit, diese wird erst beim Sintern erreicht. Dies geschieht durch Erhitzen über 1100°C, aber unter dem Schmelzpunkt des Metalls.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist eine Schlickerformulierung zu entwickeln, die im Blueprinter verbaut werden kann. Des Weiteren wird ein passendes Entbinderungs- und Sinterprogramm gesucht. Die Annäherung an so ein Programm erfolgt mit thermoanalytischen Methoden.

Abstract

This master thesis addresses the question if it is possible to generate metallic components using lithography based additive manufacturing. The “blueprinter” developed by the Vienna University of Technology is based on the Digital Light Processing technology and makes it possible to build three-dimensional structures by a layerwise approach. The so-called slurry, a suspension of a light-sensitive resin and a fine metal powder, is the starting material. The design of the structure to be manufactured must be available as a CAD-file, which is sliced into thin layers by an appropriate software. These individual layers that are then exposed layer by layer. The blueprinter exposes an entire mask in one single step and thus starts the photopolymerization, which allows the slurry to solidify on the illuminated surface. With thin layers very detailed structures in the z-direction are also possible. The green part is created when all the layers adhere to each other including the resin. To get a purely metallic part, the polymeric binder must be removed from the green part. This happens during the debinding process. After debinding the component has a very limited strength, which is only achieved during sintering. This is accomplished by heating above 1100°C but below the melting point of the metal.

The purpose of this work is to develop a formulation of the slurry that can be processed in the blueprinter. Furthermore a suitable debinding- and sintering- programme is required. Thermoanalytical methods are used to define such a program.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen	2
2.1	Generative Fertigungsverfahren.....	2
2.1.1	Grundprinzip der generativen Fertigungstechnik	2
2.1.2	Stereolithographie	3
2.1.3	Selektives Lasersintern.....	4
2.2	Digital Light Processing.....	5
2.2.1	Funktionsprinzip	5
2.3	Blueprinter	6
2.3.1	Funktionsprinzip	7
2.4	Bildungsreaktion für Makromoleküle – Polyreaktion	10
2.4.1	Radikalische Kettenpolymerisation.....	11
2.4.2	Photopolymere	13
2.5	Thermische Analyse.....	15
2.5.1	Thermomechanische Analyse (TMA)	15
2.5.2	Thermogravimetrie (TG)	16
2.6	Entbinderungsöfen	16
3	Materialien und Methoden.....	17
3.1	Metallpulver.....	17
3.1.1	EOS MaragingSteel MS1	20
3.1.2	316L von der Firma Osprey.....	20
3.1.3	316L von den deutschen Edelstahlwerken	20
3.1.4	316L µMIM Sandvik Osprey.....	21
3.1.5	316L von der Firma PMCtec	21
3.2	Lichthärtende Schlicker	23
3.3	Strukturierung eines Bauteils	24
3.4	Entbindern – Sintern	25
3.5	Rheologie.....	27
3.6	Baujobs	29
3.7	Organische Schlickerkomponenten.....	34
3.7.1	SR 492 PROPOXYLATED (3) TRIMETHYLOLPROPANE TRIACRYLATE	34
3.7.2	PPG Poly(propylene glycol) (L3)	34
3.7.3	HPMC Hydroxypropyl Methylzellulose	35
3.7.4	RM3 UDMA Urethandimethacrylat	36

3.7.5	K69 Photoinitiator	36
3.8	Wannenbau	37
4	Ergebnisse	39
4.1	Erste Messreihe mit EOS MS1 Pulver	39
4.2	Zweite Messreihe mit PMCtec <63µm Pulver	45
4.3	Dritte Messreihe mit dem-Pulver der Deutschen Edelstahlwerke	45
4.4	Vierte Messreihe mit dem Osprey-Pulver	48
4.5	Fünfte Messreihe mit µMIM-Pulver der Firma Sandvik-Osprey	49
4.6	Wanne	50
4.7	Entbindern	52
4.8	Zweiter Sinterversuch	62
5	Diskussion	65
	Abbildungsverzeichnis	68
	Tabellenverzeichnis	70

1 Einleitung

Die Fertigung von Prototypen und Kleinstserien war schon immer von großer Bedeutung im Produktentwicklungsprozess. Besonders geeignet für diesen Zweck sind generative Fertigungsverfahren (wie Z.B. Stereolithographie (SL), Selektiv Lasersintern (SLS), 3D Druck), die natürlich mittlerweile eine Vielzahl metallischer, polymerer und keramischer Werkstoffe verarbeiten können.

Die in dieser Arbeit verwendete Digital Light Processing Technologie (DLP), ist ein Verfahren der SL und ist im keramischen Anwendungsbereich Stand der Technik. Sie zeichnet sich im Vergleich zu Konkurrenzverfahren, wie z.B. dem Fräsen bei dem der anfallende Verschnitt teilweise erheblich sein kann, durch minimalen Materialverlust aus. Ein weiterer, einzigartiger Vorteil ist, dass auf einer Plattform, im selben Prozess, unterschiedliche Bauteile gleichzeitig fertigbar sind.

Diese Diplomarbeit widmet sich der Frage, ob diese DLP-Technologie auch bei Metallen anwendbar ist und noch weitere Vorteile mit sich bringt. Ganz speziell richtet sich die Suche nach einem Metall, das die Anwendung bei Einzelteilen und kleineren Bauteil hat, da die Bauteilgröße begrenzt ist. Sehr oft wird in diesen Bereichen mit rostfreien Edelstählen gearbeitet, und hier besonders häufig mit der Legierung 316L.

Die Frage stellt sich auch, ob es im Vergleich zu den bereits vorhanden generativen Fertigungsverfahren ein alternatives und für bestimmte Bereiche besseres Verfahren gibt. Edelstähle werden bereits im generativen Fertigungsbereich z.B. an Selektiv Lasersinteranlagen (SLS) verbaut. Die 316L Edelstahl Legierung kommt bereits an der SLS-Anlage der Firma Phenix Systems (Frankreich) zum Einsatz. Aber die Nachbearbeitung eines SLS erstellen Bauteils ist meist schwieriger als ein Grünling, der mit einem Blueprinter generiert wird. Auch eine glattere Oberfläche ist mit der DLP-Technologie erreichbar, die beim SLS-Prozess nur durch eine aufwendige Nachbereitung möglich ist.

Die Einsatzgebiete sind in der Fertigung von kleinen, komplexen Werkstücken in mehreren Industriezweigen. Speziell in Gebieten der:

- Medizintechnik,
- Werkzeugbau,
- Luft- und Raumfahrt,
- Robotertechnik,
- Automobilindustrie,

Ein großer Vorteil der generativen Fertigung ist, dass es eine schnelle Fertigung, von relativ billigen und geometrisch komplexen Prototypen, möglich ist. Mit diesen fällt eine Beurteilung des laufenden Designprozess leichter. Vor allem lässt sich Zeit und Geld sparen, wenn ein Designfehler in einem frühen Stadium entdeckt wird [1].

2 Grundlagen

2.1 Generative Fertigungsverfahren

2.1.1 Grundprinzip der generativen Fertigungstechnik

Bei den Fertigungsverfahren unterscheidet man zwischen subtraktiven-, formativen- und additiven Fertigungsverfahren. Additive Fertigungsverfahren erzeugen die gewünschte dreidimensionale Geometrie durch Aneinanderfügen von einzelnen Volumenelementen. Wenn die Geometrie aus einzelnen Schichten zusammengesetzt wird, nennt man sie Schichtbauverfahren. Generative Fertigungsverfahren (GF) automatisieren dieses Verfahren in dem sie die einzelnen Schichten erzeugen und in richtiger Reihenfolge aneinanderfügen. Die generativen Fertigungsverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass nicht nur die Geometrie, sondern simultan auch die Stoffeigenschaften während des Herstellprozesses entstehen. Generative Fertigungsverfahren gewährleisten die direkte Umsetzung der 3D-CAD-Daten in ein physikalisches Bauteil. Ein in der Literatur oft vorkommender Begriff ist „Additive Manufacturing“ und kommt aus dem Englischen. Es wird zwischen Rapid Prototyping (RP) und Rapid Manufacturing unterschieden. Bei RP steht die Fertigung von Konzeptmodellen im Vordergrund und bei Rapid Manufacturing wird an die Fertigung von Produkten gedacht. Die Fertigung von physischen Bauteilen erfolgt unmittelbar aus Computerdaten. Grundvoraussetzung ist ein Datensatz, der das 3D-Volumen vollständig und fehlerfrei beschreibt.

Die Herstellung von Bauteilen mittels GF erfolgt in zwei grundlegenden Verfahrensschritten (Abbildung 2-1):

- Erzeugung der geometrischen Schichtinformation,
- Generierung des physischen Bauteils (Schichtenmodells).

Die Erzeugung der geometrischen Schichtinformationen bestehen im Wesentlichen aus den folgenden Teilschritten. Der erste Teilschritt ist die Beschreibung der Geometrie durch einen 3D-Datensatz. Dieser entsteht bei den weitaus meisten industriellen Anwendungen durch Konstruktion mit Hilfe eines 3D-CAD-Programms. Im zweiten Schritt werden die geometrischen Schichtinformationen der Einzelschicht erzeugt. Das Volumenmodell muss in mathematisch gleiche Schichten zerlegt werden. Für jede dieser Schichten muss die Kontur definiert vorliegen, um in der Maschine physisch umgesetzt zu werden. Den Vorgang der Erzeugung nennt man *slicen*. Das Triangulationsverfahren führt auf das STL-Format, dabei wird die Oberfläche des Bauteils mit unterschiedlich großen ebenen Dreiecken überzogen und die tatsächliche Geometrie damit beliebig genau angenähert. Der dritte Schritt ist die Umsetzung der Schichtinformation der Einzelschicht zur Erzeugung der Schicht [2].

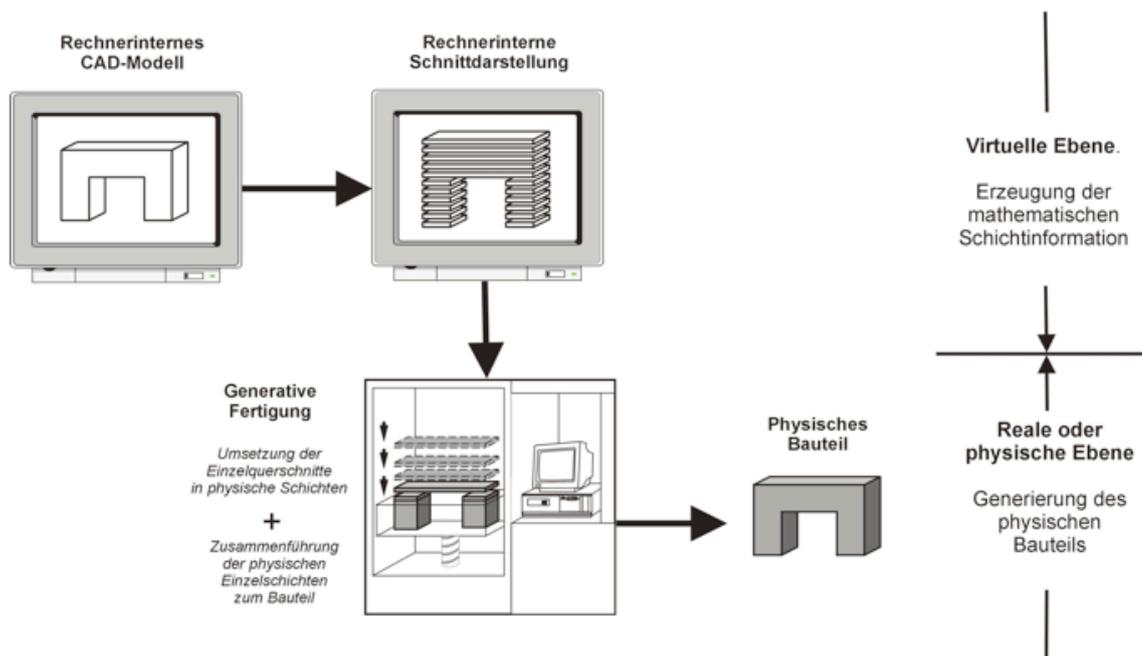


Abbildung 2-1 Prinzip der generativer Fertigung [1]

Die Konturierung jeder Schicht erfolgt in der Bauebene, der x-y-Ebene, also flächig. Die dritte Dimension entsteht nicht als kontinuierliche z-Koordinate sondern durch das Aneinanderfügen einzelner Schichten. Je kleiner die Schichthöhe gewählt wird, also die z-Stufung, desto präziser kann in diese Richtung gebaut werden. Derzeit sind die Treppenstufen-Effekte ein Charakteristikum der GF.

2.1.2 Stereolithographie

Einer der zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Diplomarbeit populärsten RP-Prozesse ist die Stereolithographie (SL). Die SL-Technologie macht es möglich dreidimensionale Freiformstrukturen zu fabrizieren. Aufgrund der hohen 3-D Auflösung haben viele Wissenschaftler ihre Aufmerksamkeit auf die SL gerichtet [3]. Dieser Prozess beruht auf einem photosensitiven Flüssigharz, welches ein festes Polymer bildet, wenn es Licht ausgesetzt wird [3]. Zum Einsatz kommen zähflüssige, un- oder niedrig vernetzte Monomere, die mit geeigneten Photo-Inhibitoren versetzt sind. Bei ultravioletter oder Laserbestrahlung wird der enthaltene Photoinitiator aktiviert, der die Polymerisation startet, in deren Folge das flüssige Monomer zu einem festen Polymer wird. Das Funktionsprinzip der am häufigsten verwendeten Systeme ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Eine Bauplattform wird in einen Behälter, mit flüssigem lichtempfindlichem Harz, eingetaucht. Durch Verwendung eines galvanischen Spiegelsystems wird ein Laserstrahl, auf ausgewählte Bereiche der Harzoberfläche, projiziert. Auf den Stellen, an denen der Laser das Harz trifft, härtet das Monomer durch eine photochemisch induzierte Reaktion aus. Nachdem der Laserstrahl alle ausgewählten Regionen der aktuellen Schicht abgetastet hat, die verfestigt werden müssen, wird dieser Bereich mit frischem flüssigen Harz beschichtet. Dies erfolgt typischerweise durch Absenken des bereits gebauten Bauteils und einer Wiederbeschichtung der Oberfläche durch ein Wischblatt oder einer Rakel. Nachdem eine neue

Schicht aus dem flüssigen Harz geformt worden ist, wird der obige Prozess solange wiederholt, bis der Bauteil vollendet ist [4].

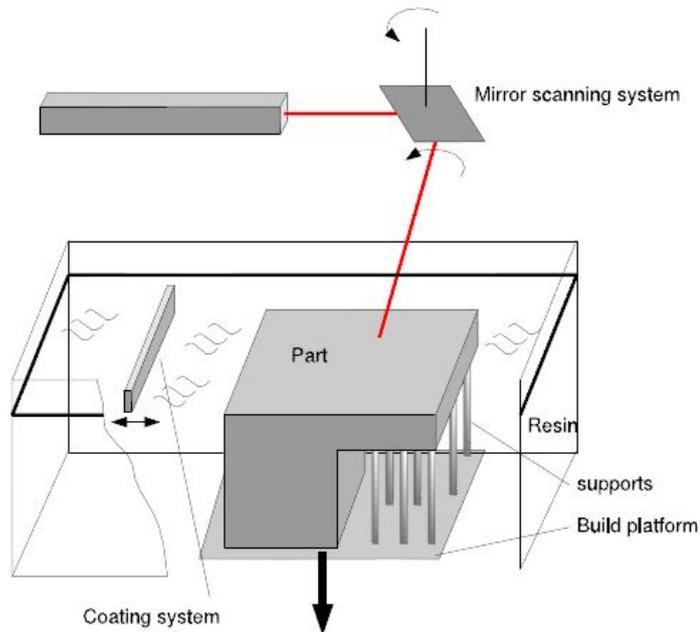


Abbildung 2-2 Prinzip der Stereolithographie [4]

2.1.3 Selektives Lasersintern

Selektives Lasersintern ist eine sehr wichtige RP-Methode, wegen der großen Auswahl an Materialien die eingesetzt werden können [5]. Ein sehr ähnliches Verfahren ist das Selektive Laserschmelzen (SLM). SLM wird eingesetzt wenn Dichten von über 99% gefordert sind. Beim Lasersintern wird der Bauteil aus der festen Phase generiert. Generell werden Pulver oder Granulate, typischerweise 20-50µm große Partikel, geschmolzen und verfestigt, durch einen Laserstrahl, der das Pulver lokal aufschmilzt und nach dem Abkühlen eine feste Schicht bildet. Diese Pulver oder Granulate, die in einem Pulverbett angeordnet sind, sind die Ausgangsstoffe für die Herstellung definierter Bauteile. Der Boden der Baukammer ist als beweglicher Kolben ausgelegt, sodass er in z-Richtung adjustiert werden kann. Die oberste Schicht des Pulverbetts ist die Bauebene, auf der die aktuelle Schicht gebaut wird. Die gesamte Baukammer ist vorgewärmt um die Laserleistung zu minimieren und vollständig mit Schutzgas geflutet zur Vermeidung von Oxidation. Der Laserstrahl umreißt jede Schicht. An den Stellen wo der Laserstrahl die Oberfläche berührt, werden die Pulverpartikel lokal aufgeschmolzen. Die Geometriegenauigkeit wird durch den Laserstrahldurchmesser und durch die Fahrgeschwindigkeit bestimmt. Nach dem Auftreffen des Lasers verfestigt sich das geschmolzene Material durch die thermische Leitfähigkeit mit dem umgebenen Pulver. Nachdem eine Schicht gefertigt worden ist, adjustiert sich der Kolben in z-Richtung um eine Schichthöhe nach unten. Mit einem Wischer wird neues Pulver aus einer zweiten Kammer aufgetragen (Abbildung 2-3).

Nach der Neubeschichtung startet der Bauprozess von neuem, bis der Bauteil fertiggestellt ist [6]

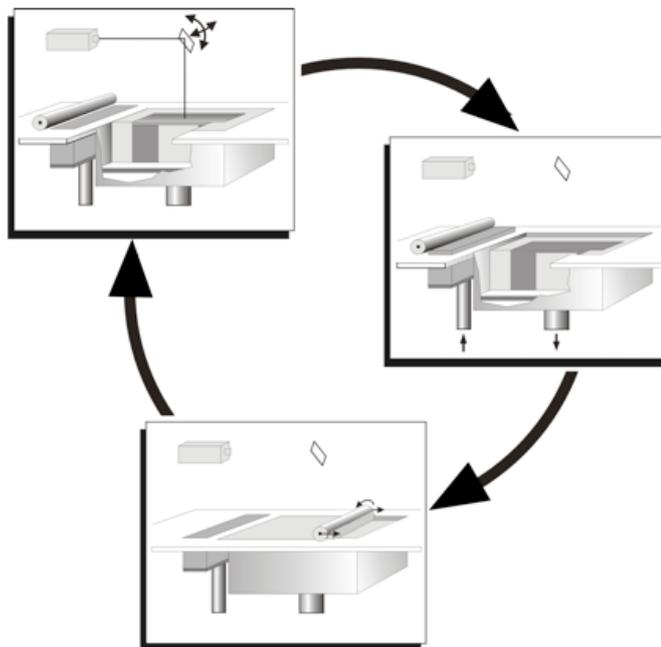


Abbildung 2-3 Lasersintern Schema [6]

2.2 Digital Light Processing

Eine Variante der Stereolithographie ist das Digital Light Processing Verfahren (DLP). Es handelt sich um ein Lampen-Masken-Verfahren. Der Unterschied zu der Laser Stereolithographie ist, dass bei dem DLP-Verfahren die gesamte zu belichtende Schicht in einem Arbeitsschritt belichtet wird und damit bei großen und komplexen Masken die Bauzeit massiv reduziert wird. Kernelement dieser Technologie ist eine Matrix aus zahlreichen Mikrosiegeln, die einzeln angesteuert werden können. Die von Texas Instruments entwickelte Technologie basiert auf der Mikrosystemtechnik. [6] [7].

2.2.1 Funktionsprinzip

Sehr kleine quadratische Mikrospiegel, mit einer Kantenlänge von ungefähr $10\mu\text{m}$, reflektieren das Licht von der Lichtquelle auf eine Projektionsfläche. Die maßstäblich verkleinerte Maske, welche die Schichtinformation der CAD-Datei beinhaltet, wird mit dem Projektor auf die Schichtoberfläche projiziert. Die Mikrospiegel (Abbildung 2-4) sind das Herzstück eines DLP-Projektors. Sie werden als Digital Micromirror Device Chip (DMD) bezeichnet. Der DMD-Chip kann mit einem sehr raffinierten Lichtschalter verglichen werden. Ein DMD Pixel

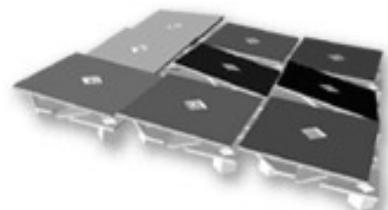


Abbildung 2-4 Mikrospiegel

ist ein elektro-mechanisches Element mit zwei stabilen Spiegelstellungen ($\pm 12^\circ$). Eine unter dem Mikrospiegel befindende Elektrode steuert die Neigung des Spiegels. Neigt sich der Spiegel zum Projektor wird ein heller Pixel projiziert. Ist der Spiegel jedoch vom Projektor abgeneigt, kann kein Bildpunkt auf die Projektionsebene projiziert werden (Abbildung 2-5). Das als Bitstrom codierte Bild schaltet jeden einzelnen Spiegel mehrere tausend Mal pro Sekunde ein oder aus. Dieses Bild liegt am DMD-Halbleiter an. Wird ein Spiegel länger ein als ausgeschalten, reflektiert er einen hellen Bildpunkt. Einen dunklen Bildpunkt erhält man indem der Spiegel länger deaktiviert, als aktiviert ist. Das DLP-Projektionssystem reflektiert bis zu 1024 Grautöne. Kombiniert man die Spiegel mit einer Optik und einer Lichtquelle, so ist es möglich ein digitales Bild mit hoher Auflösung auf eine Bildebene zu projizieren. Die maximale Auflösung die von Texas Instruments für industrielle Zwecke ausgebaut wird, ist 1920x1200 Pixel [8].

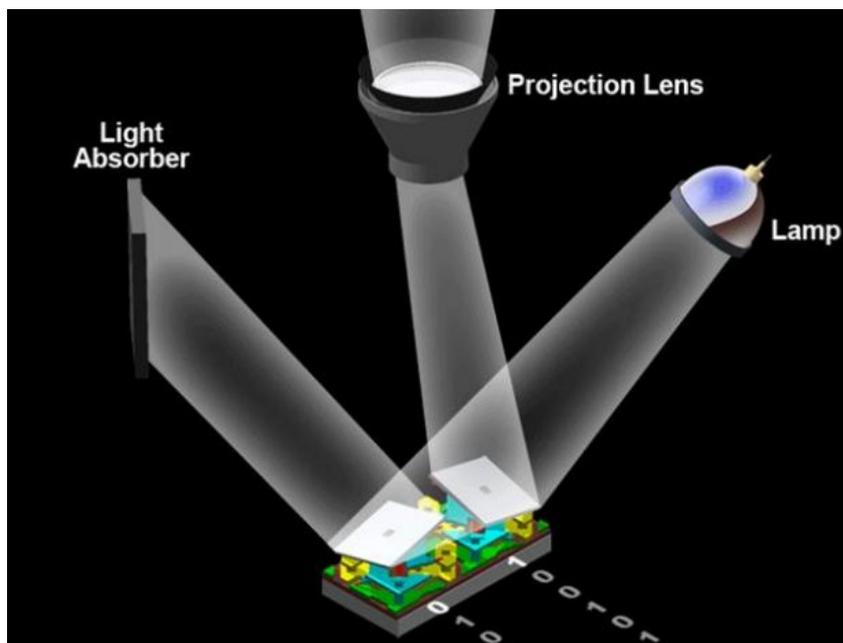


Abbildung 2-5 Spiegelstellungen

2.3 Blueprinter

Der Namen der Maschine leitet sich für die Strukturierung verwendetes blaues Licht ab. Der an der TU Wien entwickelte Blueprinter, basiert auf der DLP-Technologie, hat gegenüber herkömmlichen DLP-Modellen mehrere Unterschiede und Vorteile. Maschinelle und einige Steuerungsvorteile zeichnen diese Maschine aus. Der Blueprinter wurde für die Verarbeitung von keramikgefüllten Photopolymeren entwickelt. Er ermöglicht die Verarbeitung von viskosen Materialien und hochgefüllte Harzsystemen [7]. In der Abbildung 2-6 erkennt man das Schema des Blueprinters und in der Tabelle 2-1 sind die einzelnen Bauteilbezeichnungen zu entnehmen.

2.3.1 Funktionsprinzip

- Vorbereitung der Maschine

Als erstes ist darauf zu achten, dass die Parallelität zwischen der Bauplattform (7) und der Wanne (4) gegeben ist. Mittels eines Kugelgelenks, welches über der Bauplattform angebracht ist, kann die Parallelität eingestellt werden. Auf die Bauplattform wird ein transparentes Klebeband geklebt und mit einem feinen Schleifpapier angeraut. Dies fördert einerseits die Schichthaftung der ersten Schicht mit der Plattform und andererseits löst sich der Grünling, nach Vollendung des Baujobs, leichter ab. Bevor die Bauplattform eingesetzt wird, wird mit der Spatel eine sehr dünne Schlickerschicht auf das angeraute Klebeband aufgetragen. Nach der Auswahl des Baujobs und Einstellen der Systemparameter in der dazugehörigen Software, kann der Job gestartet werden. Im Gegensatz zu vielen kommerziell erhältlichen RP-Anlagen, übernimmt der Blueprinter, im Zuge des Startvorgangs, die Kalibrierung [7].

- Erzeugen der ersten Schicht

Nach dem Starten des Jobs, dreht sich die Wanne um 360° . Dieser Schritt ist derzeit beim Verbauen von metallischem Schlickern nicht notwendig, jedoch bei den Keramikschlickern. Da bei diesem Material vor Beginn des Baujobs die Wanne mit dem Keramikschlacker gefüllt wird und durch einer Aufstauung des Schlickers bei der Raket (5), das Material gleichmäßig verteilt wird. Mit der Raket ist es möglich eine definierte Schichthöhe des viskosen Materials einzustellen. Prinzipiell ist dieser Schritt auch das Ziel bei metallischem Schlickern. Der Grund des Weglassens dieses Schrittes ist ein besserer Eingriff und Kontrolle bei den ersten paar Schichten.

Bei langsamen Drehgeschwindigkeit der Wanne wird gewährleistet, dass der Schlacker manuell und punktuell aufgetragen werden kann und unerwünschte Rückstände entdeckt werden können. Nach Vollendung der ersten Wannenumdrehung erfolgt die Absenkung der Bauplattform auf die Startposition. Die Bauplattform ist über einen Kraftsensor mit einer Linearachse verbunden. Wird die in der Software eingegebene Kraft, welche auf die Bauplattform wirkt, erreicht, stoppt die Abwärtsbewegung. Ist die Bauplattform an der Startposition angekommen, erfolgt eine Wartezeit von einigen Sekunden, um den viskosen Schlacker genügend Zeit zu geben, dass sich eine gleichmäßig dünne Schicht zwischen Wanne und Bauplattform einstellt, aufgrund der Fließfähigkeit des Schlickers.

Nun beginnt die erste Belichtung. In der Bauplattform ist, nur durch eine Glasplatte getrennt, ein Leuchtdioden-Array angebracht. Bei dieser sogenannten Rückwärtsbelichtung (6) polymerisiert das gesamte Baufeld aus. Dies hat mehrere Vorteile. Einerseits wird die Aushärtung der ersten Schicht und ein guter Verbund mit den folgenden Schichten sichergestellt und andererseits erfolgt ein Winkelausgleich. Der Winkelausgleich ist notwendig da es, bei der manuellen Montage der Bauplattform sehr schwierig ist, die notwendige Parallelität zur Wanne einzustellen. Die Belichtungszeit ist Abhängig von der Reaktivität des Schlickers, der Lampenintensität und der gewünschten Schichtdicke.

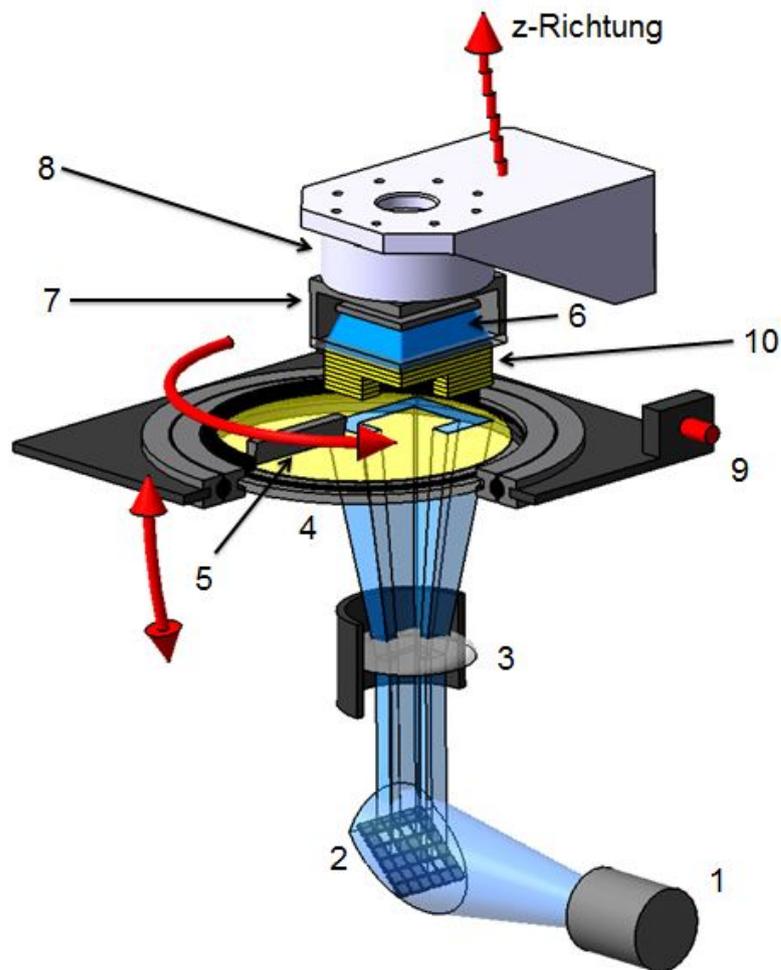


Abbildung 2-6 Schema Blueprinter [9]

Tabelle 2-1 Legende Blueprinter

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

- Trennvorgang

Nach erfolgter Belichtung muss die polymerisierte Schicht von der Wanne abgelöst werden und sie soll einen guten Verbund mit der Bauplattform eingehen. Gerade bei der ersten Ebene entstehen aufgrund der maximalen ausgehärteten Fläche recht große Abziehkräfte. Diese Kräfte können das Bauteil (10) beschädigen (Delamination) oder sogar während des Bauvorgangs von der Bauplattform abreißen. Um dem entgegen zu wirken, wird die gesamte Basisplatte inklusive Wanne mittels eines Kippmechanismus (9) nach unten, aus der Bildebene weggeschwenkt. Dies bewirkt, dass sich der Bauteil von der Vorderkante beginnend, stetig löst und somit die Kräfte verhältnismäßig klein bleiben. Anschließend fährt die Bauplattform in z-Richtung von der Wanne weg, und die Basisplatte stellt sich wieder auf ihre Ursprungsposition zurück.

- Beschichtung

Als nächstes muss die nicht benetzte Wannenoberfläche mit dem Schlicker von neuem beschichtet werden. Ist sichergestellt, dass kein Rückstand in der Wanne haftet, kann die für den Baujob nötige Schlickermenge eingefüllt werden. Die Rakel ist ca. 100-500 μ m oberhalb der Wanne montiert. Je dünner die Schicht aufgetragen wird, desto kleiner sind die Anpresskräfte, bei Pulvern mit größeren Partikeldurchmessern. Bei einer vollständigen Umdrehung, der Wanne, durchquert auch die Fehlstelle die Rakel und wird von neuem benetzt. Die oberste Schicht der Wanne ist eine PTFE-Folie, welche die Eigenschaft hat sich nur sehr schwer benetzen zu lassen. Aus diesem Grund muss die Fehlstelle mittels des Rakelsystems neu bedeckt werden.

- Erstellen der zweiten Schicht

Ab der zweiten Schicht fährt die Bauplattform auf die geforderte Schichtstärke, meist zwischen 15-50 μ m, herab. Nach einer kurzen Verweilzeit, um den Schlicker genügend Zeit zu geben sich verdrängen zu lassen, erfolgt die Belichtung von unten. Die LED-Lichtquelle, der DMD Chip und die Optik als Einheit, wird als Light Engine bezeichnet. Die Wellenlänge der LEDs beträgt 460nm und ist auf den verwendeten Photoinitiator abgestimmt. Ab der zweiten Schicht erfolgt keine automatische Rückwärtsbelichtung, welche jedoch, bei metallischem Schlicker, unbedingt notwendig ist. Diese kann aber jederzeit manuell dazu geschalte werden. Nach der Belichtung von der Light Engine erfolgen wieder ein Trennvorgang, die Drehung der Wanne und eine erneute Positionierung der Wanne.

- Bauende

Dieser Zyklus wiederholt sich so oft, bis alle für den Baujob benötigten Schichten erstellt worden sind. Nach der letzten Schicht erfolgt der letzte Trennvorgang, nach welchem die Bauplattform mit dem fertig generierten Bauteil, sogenannte Grünling, so hoch in z-Richtung fährt, dass die Bauplattform entnommen werden kann.

In Abbildung 2-7 ist ein Blockschaltbild der Funktion des Blueprinters abgebildet.

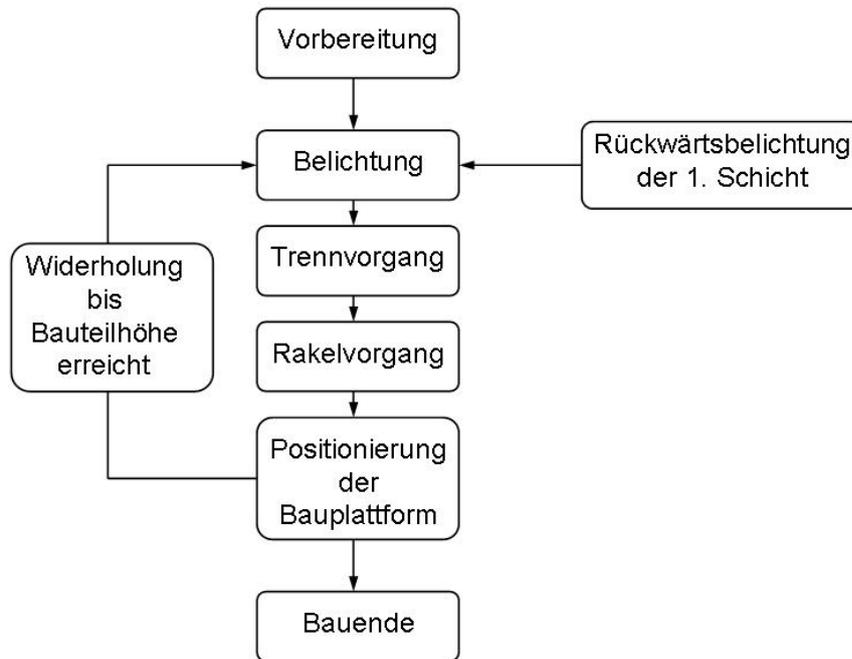


Abbildung 2-7 Blockschaltbild der Funktion des Blueprinter [7]

2.4 Bildungsreaktion für Makromoleküle – Polyreaktion

Die in der Technik bedeutenden Kunststoffe sind beinahe alle durch Synthesereaktionen entstanden. Kunststoffe entstehen bei Polyreaktionen, das sind Reaktionen bei denen niedermolekulare Verbindungen, sogenannte Monomere, zu Polymeren reagieren. Je nach Ablauf der chemischen Reaktion unterscheidet man drei verschiedene Klassen [10]:

- Polymerisation
- Polykondensation
- Polyaddition

Außerdem wird nach dem Mechanismus der ablaufenden Polyreaktion unterschieden:

- Stufenwachstumsreaktion
- Kettenwachstumsreaktion.

Das an der TU Wien entwickelte DLP-Verfahren basiert auf der Photopolymerisation mit einer Kettenwachstumsreaktion. Den in dieser Arbeit verwendeten Harzsystemen liegt die radikalische Kettenpolymerisation zu Grunde.

Bei der Kettenpolymerisation unterscheidet man nach Art des reaktiven Zentrums, welches den Kettenaufbau charakterisiert [11], zwischen:

- Radikalisch
- Kationisch
- Anionisch.

Bei der Synthesereaktion durch Photopolymerisation (radikalische Kettenpolymerisation), ist das Vorhandensein von reaktionsfähigen Monomeren notwendig, die sich unter Aufbrechen einer Doppelbindung (zwischen zwei C-Atomen) oder durch Ringspaltung zu Makromolekülen, aneinanderreihen (Abbildung 2-8), ohne dass irgendwelche Nebenprodukte abgespalten werden oder Atomwanderungen damit verbunden sind [10].

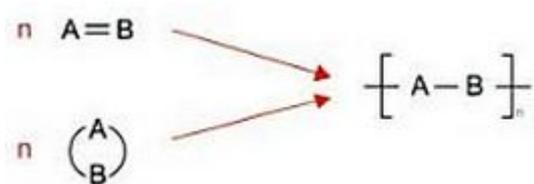


Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation [10]

Die Kettenpolymerisation lässt sich in vier Schritte (kinetische Einzelvorgänge) einteilen [12]:

- Initiierung/Startreaktion,
- Kettenwachstumsreaktion,
- Kettenübertragungsreaktion,
- Kettenabbruchsreaktion.

2.4.1 Radikalische Kettenpolymerisation

Teilchen die ungepaarte Elektronen besitzen werden als Radikale (Abbildung 2-9) bezeichnet, die sehr reaktiv sind. Bei der radikalischen Kettenpolymerisation reagieren diese Radikale. Die Radikalbildung kann durch thermische oder photochemische Anregung erfolgen.



Abbildung 2-9 Bildung der Radikale [10]

- Initiierung/Startreaktion

Für eine Initiierung einer Reaktion wird ein Starter benötigt, der Radikale liefert. Die Erzeugung von Radikalen kann durch energiereiche Strahlung und im Falle des Blueprinters auch durch sichtbares Licht erfolgen. Oft benötigt man Initiatoren. Für das System, das am Blueprinter verbaut wird, wird ein Photoinitiator (PI) eingesetzt. Sind nun im System die Radikale, versuchen sie mit ihrem ungepaarten Elektron, andere Elektronen zu finden, damit sich dieses Einzelne wieder paaren kann (Abbildung 2-10). Häufig sind C=C-Doppelbindungen die Elektronenlieferanten. Da aber ein weiteres ungepaartes Elektron (Radikal) überbleibt, welches wiederum reagieren kann, beginnt die Kettenreaktion.

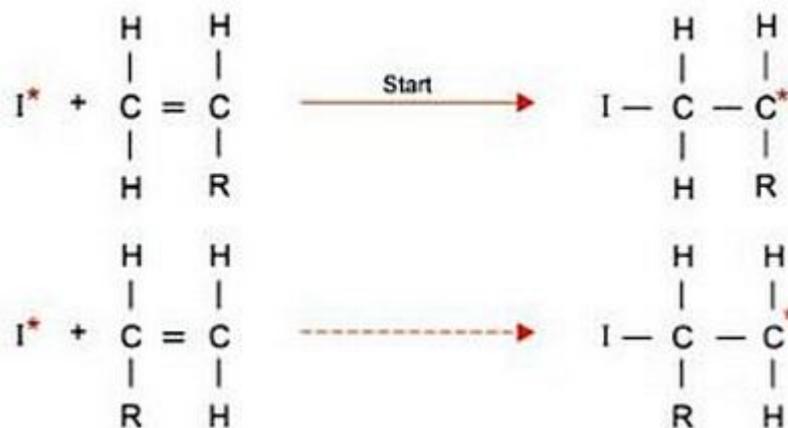


Abbildung 2-10 Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation [10]

- Kettenwachstumsreaktion

Reaktionen die von sich aus immer weitergehen, solange reaktionsfähige Teilchen vorhanden sind, werden als Kettenreaktionen bezeichnet [12]. Alle weiteren Monomere die im System vorhanden sind und einem Monomer-Radikal näher kommen binden sich unter Öffnung der Doppelbindung, bei fortlaufender Additionsreaktion.

- Kettenübertragungsreaktion

Bei der Kettenübertragungsreaktion wird das Ende mit dem aktiven Radikal des wachsenden Kettenmoleküls, auf ein bis dahin nicht aktives Molekül M-H übertragen (Abbildung 2-11). Dabei geht der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff eine stabile Bindung ein und es entsteht ein Radikal (M^*). M^* kann zum Ausgangspunkt einer neuen Kette werden [10].

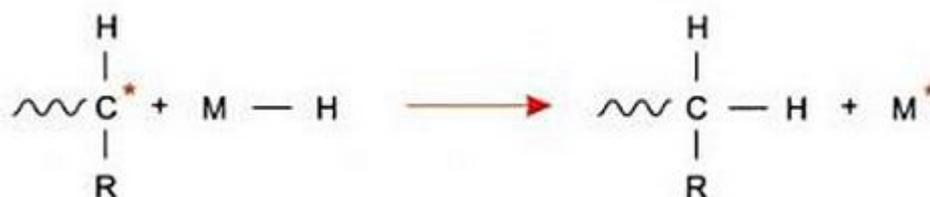


Abbildung 2-11 Kettenübertragungsfunktion [10]

- Kettenabbruchsreaktion.

Das Kettenwachstum endet mit der Kettenabbruchsreaktion. Sie führt zu dem Verschwinden der reaktiven Zentren und somit zum Wachstumsende. Bei einer radikalischen Kettenreaktion gibt es drei verschiedene Varianten. Am Häufigsten kommt die Rekombination und Disproportionierung vor. Die Initiatoraddition kommt selten zum Einsatz.

- Rekombination

Dabei bilden zwei Radikale aus ihren beiden ungepaarten Elektronen ein bindendes Elektronenpaar, somit entsteht ein Teilchen (Abbildung 2-12) [12]

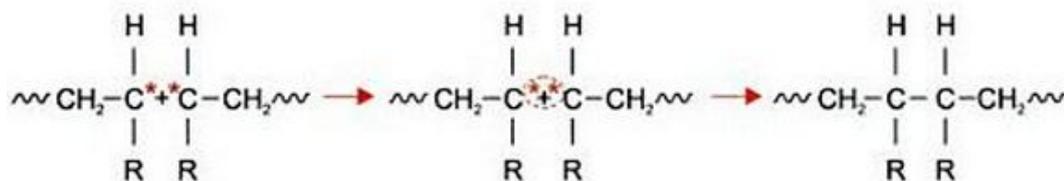


Abbildung 2-12 Rekombination

- Disproportionierung

Bei einer Disproportionierung (Abbildung 2-13) bindet sich ein Radikal nicht nur mit einem ungepaarten Elektron eines anderen Radikals, sondern nimmt sich auch ein Elektron inklusive Wasserstoffatom aus einer C-H-Bindung eines anderen Radikals. Das Radikal kann mit seinem eigenen ungepaarten Elektron und dem Wasserstoffatom nun selbst eine C-H-Bindung ausbilden und ist ab diesem Zeitpunkt kein Radikal mehr. Nun besitzt aber das andere Radikal noch zwei ungepaarte Elektronen, diese befinden sich jedoch an benachbarten C-Atomen, die sich zu einem Elektronenpaar zusammenfügen. Die Disproportionierung ähnelt der vorhin beschriebenen Kettenübertragung, jedoch unterscheidet es sich darin, dass sich das erste Radikal nicht dasjenige Wasserstoffatom mitsamt Elektron nimmt, das das C-Atom mit dem ungepaarten Elektron benachbart, sondern irgendein Wasserstoffatom mitten aus der Kette [12].

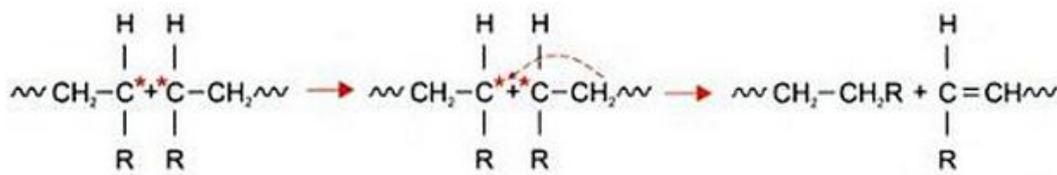


Abbildung 2-13 Disproportionierung [10]

2.4.2 Photopolymere

Eine Komponente, der Organik im Schlicker sind die Photopolymere, die für die Formgebung im Bauprozess wesentlich sind. Sie bilden ein Grundgerüst (Molekülketten). Das metallische Pulver dient im Herstellungsprozess nur als Füllstoff zwischen den einzelnen Polymerketten (Abbildung 2-14). Die Photopolymerisationszeit ist abhängig von der Reaktivität, der eingesetzten mono- und polyfunktionale Monomere. Je höher die Reaktivität desto höher auch die resultierende Verarbeitungsgeschwindigkeit. Flüssige, niedrig-viskosen monofunktionalen Monomere wirken als Reaktivverdünner und fördern die Verarbeitbarkeit. Diese monofunktionalen Monomere besitzen freie Doppelbindung, die für die radikalische Kettenpolymerisation (Kap. 2.4.1) notwendig sind. Die vorhin schon erwähnten polyfunktionalen Monomere dienen als Vernetzer zwischen den linearen Polymerketten. Der Vernetzer hat große Bedeutung für die Formstabilität der Polymermatrix. Unter Lichteinwirkung zerfällt der Initiator und startet die Polymerisation (Kap. 2.4.1 Initiierung/Startreaktion). Die letzte Komponente ist das Verdickungsmittel. Dieses steuert der Sedimentation der schweren Metallpartikel entgegen, da sich sonst die Partikel während des Bauprozess absetzen würden und gegen Ende eines Baujobs nicht mehr dasselbe

Mischungsverhältnis hätte wie zu Beginn. Das Lösungsmittel besitzt keine freien Doppelbindungen, aber niedersiedende Verbindungen, welche eine rissfreie Polymerisation der Polymatrix zulassen.

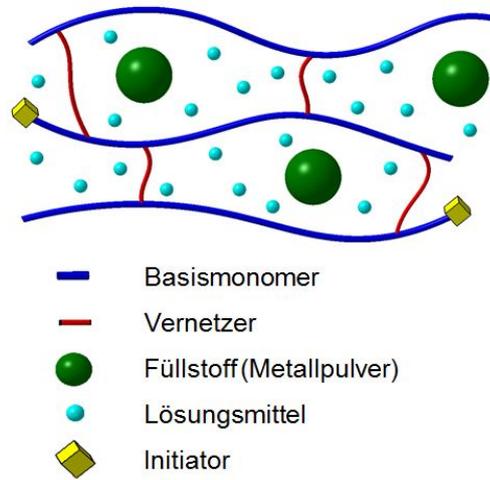


Abbildung 2-14 Grundsätzlicher Aufbau eines Photopolymers [9]

2.5 Thermische Analyse

„Thermische Analyse bezeichnet eine Gruppe von Verfahren, bei denen eine chemische oder physikalische Eigenschaft einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen wird. [13].

In dieser Arbeit erscheinen zwei thermische Analysen als zweckmäßig. Einerseits die Thermogravimetrische Analyse (TGA) und andererseits die Thermomechanische Analyse (TMA).

2.5.1 Thermomechanische Analyse (TMA)

„Hierbei werden mechanische Eigenschaften der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Dazu werden oftmals modifizierte Dilatometer verwendet, wobei die Probe einer statischen oder dynamischen Krafteinwirkung ausgesetzt wird“ [13]. Bei dem TMA-Gerät (Abbildung 2-15) am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie TMA 2940 (TA-Instruments, USA) wird die relative Längenänderung

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

gemessen.



Abbildung 2-15 TMA Anlage 2940 TA-Instruments

$l(T)$... Länge bei der jeweiligen Temperatur

$l(T_0)$... Länge bei der Ausgangstemperatur

l_0 ... Länge der Probe bei der Ausgangstemperatur

Mit der zugehörigen Software (TA Universal Analysis) sind in einem Zeit-Temperatur-Längen-Diagramm wertvolle Erkenntnisse zu entnehmen.

2.5.2 Thermogravimetrie (TG)

„Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung der Probe während des vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen“ [13]. Thermogravimetrische Untersuchungen sind nur dann möglich, wenn die Probe Materie an die Umgebung abgeben kann z.B. durch chemische Zersetzungen oder Verdampfen. Die Messgröße ist:

$$\Delta m = m(T) - m_0$$

m ... Masse der Probe

m₀ ... Anfangsmasse der Probe

T ... Temperatur

Wichtig bei dieser Untersuchung ist, dass dieselbe Atmosphäre herrscht wie beim Entbindern. Die von der Probe abgegebenen Reaktionsprodukte werden durch die Strömung des Gases von der Probe abgeführt, sodass es zu keinen Rückreaktionen kommen kann.

Die Durchführung sämtliche Versuche erfolgt an der TGA 2050 Anlage (TA-Instruments, USA) (Abbildung 2-16) unter Luft. Das maximale Probengewicht beträgt 1g.



Abbildung 2-16 TGA-Messgerät

2.6 Entbinderöfen

Der Umluftofen HRF 7/22 (Carbolite, UK) (Abbildung 2-17) dient mit maximal 750°C und 22l Volumen mehr als ausreichend für das Entbindern der metallischen Bauteile. Mit einer leistungsstarken Umluftturbine für eine optimale Wärmeverteilung arbeitet dieser Ofen in seinem Temperaturbereich ausreichend genau. Diese Genauigkeit fehlt fast allen Hochtemperaturofen. Eine reduzierende Atmosphäre ist im niedrigen

Temperaturbereich, beim Entbindern, nicht nötig, wofür sich dieser Niedertemperaturofen eignet.



Abbildung 2-17 Carbolite HRF 7/22

3 Materialien und Methoden

Rostfreier Edelstahl ist der Sammelbegriff für nichtrostende Stähle, die sich durch besondere Beständigkeit gegen chemisch angreifende Stoffe auszeichnen. Die Beständigkeit gegen Korrosion resultiert vor allem aus der Bildung von Chromoxyd auf der Oberfläche des Stahles zu der sogenannten Passivschicht. Die austenitischen Güten haben eine besonders gute Kombination von mechanischen Eigenschaften und Korrosionsstabilität. Aus diesem Grund sind die austenitischen rostfreien Edelstähle mit Abstand am meist angewendete Gruppe [1]. Der Werkstoff AISI 316L ist eine amerikanische Werkstoffnorm. Nach der EN 10027-2 wird dieser Edelstahl mit X2CrNiMo17-12-2 bezeichnet. Die „L-Qualität“ bzw. „X2“ aus der vorhin genannten Bezeichnungen zeichnet einen besonders niedrigen Kohlenstoffgehalt aus.

3.1 Metallpulver

Das Hauptaugenmerk ist auf austenitischen, rostfreien Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4404 gelegt worden. Anfänglich wurde auch mit dem EOS MaragingSteel MS1 Pulver der Firma EOS gearbeitet. Die Partikel sollten sphärisch sein, da so gute Fließeigenschaften und eine hohe Packungsdichte bzw. Schüttdichte erreicht werden. Des Weiteren wird die PTFE Folie, die die oberste Schicht der Wanne bildet, durch diese kleinen sphärischen Partikel nicht beschädigt. Die größten verwendeten Partikel weisen ca. dieselben Partikeldurchmesser (Abbildung 3-4) auf, wie eine Schichthöhe des Bauteils (25/35µm). Sehr kleine Partikel weisen naturgemäß große Oberflächen auf. Dies ist so zu verstehen, dass die Summe der Oberflächen, bei einem bestimmten Volumen, bei kleineren Körnern größer ist als bei Körnern mit größeren Durchmessern. Somit wird für die Benetzung der Partikel mehr Flüssigkeit (organische Schlickerkomponenten) benötigt. Kleine Partikel weisen hohe Abstoßkräfte und daraus resultierend ein erhöhtes physikalisches Absorptionsverhalten, und ein schlechtes Fließverhalten auf [13]. Durch das erhöhte Absorptionsverhalten reduziert sich auch die Eindringtiefe des Lichts. Des Weiteren hat das dunkle Metallpulver die physikalische Eigenschaft, dass es den Großteil des Lichts absorbiert (Abbildung 3-1), was zu einer geringen Aushärtungstiefe führt. Gleichzeitig reflektiert das Pulver, die Strahlung, von Partikel zu Partikel, bis es schlussendlich absorbiert wird. Je weniger oft das Licht also reflektiert wird, desto weiter kann der Lichtstrahl eindringen und die Aushärtungstiefe erhöht sich, unter der Berücksichtigung, dass bei jeder Reflexion ein geringer Teil absorbiert wird. Da kleinere Partikel zu häufigeren Reflexionsvorgängen verringert sich die Aushärtungstiefe bei Verwendung feinkörniger Pulver.

In der Abbildung 3-17 sind von allen verwendeten Metallpulvern Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM), mit unterschiedlichen Vergrößerungen, ersichtlich. Sehr gut erkennbar sind die sphärischen Oberflächen der Partikel, die unter anderem für eine niedrige Viskosität im Schlicker verantwortlich ist, außer bei dem Pulver von der Firma PMCtec (Abbildung 3-9). In der rechten Spalte der Abbildung 3-17 sind markante Körner bemerkt. Außerdem sind keine Agglomerate in den REM-Aufnahmen wahrnehmbar, weshalb keine Dispersionsmittel nötig sind.

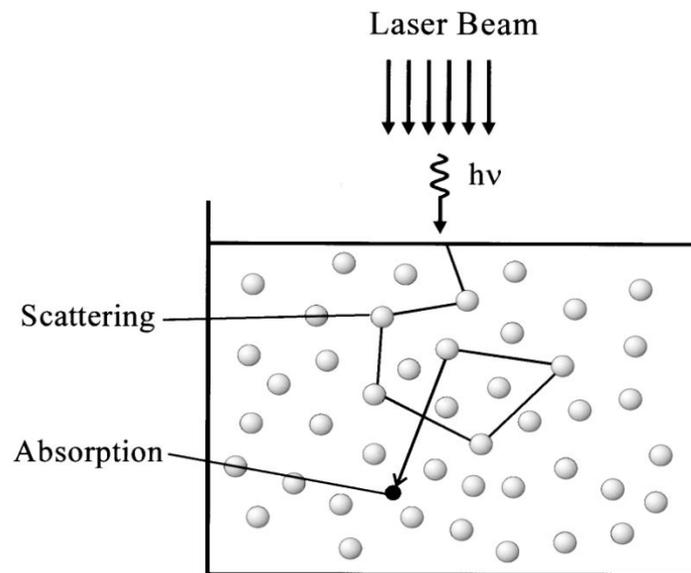


Abbildung 3-1 Reflexion und Absorption des Pulvers [14]

- Herstellung sphärischer Pulver

Für die Herstellung von sphärischen Metallpulvern unterscheidet man zwischen zwei Hauptverfahren. Das eine Verfahren zur Pulverherstellung ist ein chemisches Verfahren, eine Elektrolyse aus wässrigen Lösungen. Durch die von BASF und INCO eingesetzte Metallcarbonylzersetzung werden sphärische Partikel mit glatten Oberflächen gewonnen. Bei der stark druck- und temperaturabhängigen Reaktion erhält man Eisenpulver, welches derzeit nur für MIM interessant ist. Gasverdüsung ist das industrielle angewandte Verfahren. Dabei trifft eine Metallschmelze, die aus einem Stutzen fließt, auf einen Gasstrahl mit sehr hohem Druck, der dadurch gebildete Sprühnebel erstarrt zu kleinen Tröpfchen. Je höher der Druck des Gasstrahls, desto kleinere Partikel erhält man. Die verwendeten Gase sind Inertgase, sowie Argon oder Stickstoff. Wobei Stickstoff im Gegensatz zu Argon im Stahl löslich ist und dadurch keine poröse Pulver entstehen, wie bei Argon. Das Endprodukt sind kugelige Pulver mit einer sehr geringen Oberflächenenergie, eventuell mit sog. Satelliten (Abbildung 3-2). Mit diesen Partikeln sind hohe Packungsdichte möglich, aufgrund einer guten Raumerfüllung [15]

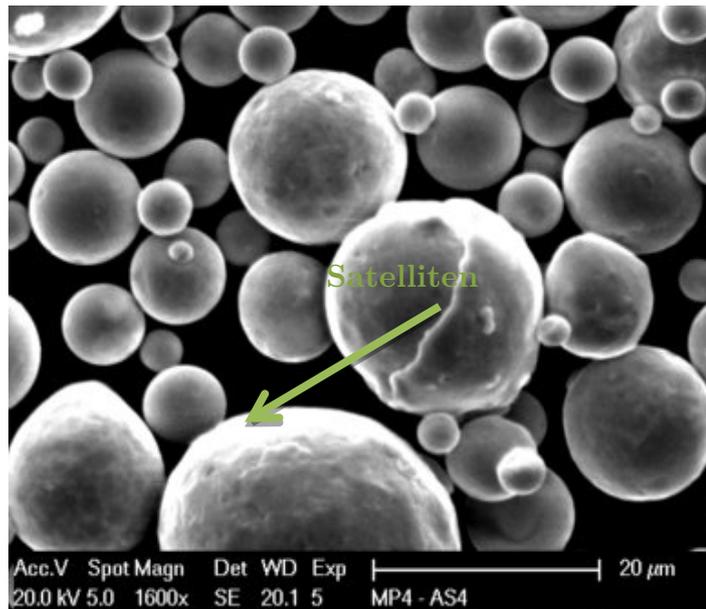


Abbildung 3-2 316L mit Satelliten

3.1.1 EOS MaragingSteel MS1

Das EOS MaragingSteel MS1 weist einen Korndurchmesser von $d_{50}=31\mu\text{m}$, und ein $d_{90}=56\mu\text{m}$ vor. Die Korngrößenverteilung ist in der Abbildung 3-3 ersichtlich.

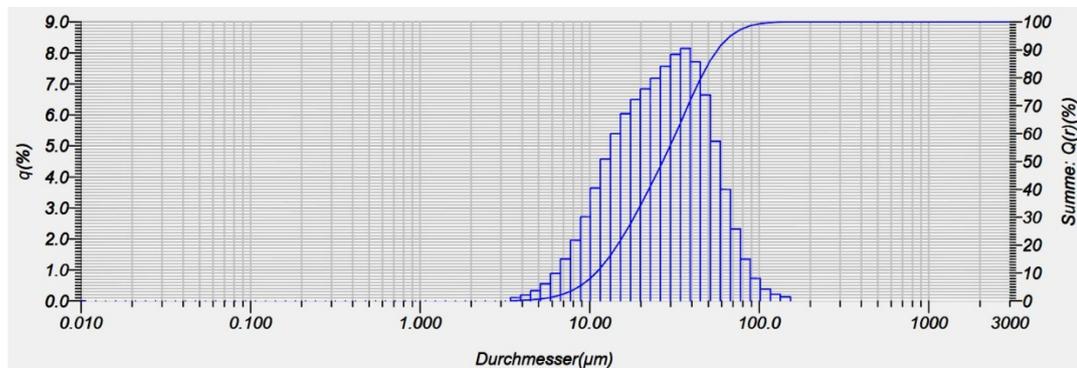


Abbildung 3-3 Korngrößenverteilung EOS MS1 [16]

3.1.2 316L von der Firma Osprey

Vom AIT kommt das sphärischen 316L-Pulver mit einem Korndurchmesser von $d_{50}=12,9\mu\text{m}$, welches ursprünglich von der schwedischen Firma Sandvik Osprey bezogen wurde. Die Korngrößenverteilung ist in der Abbildung 3-4 ersichtlich.

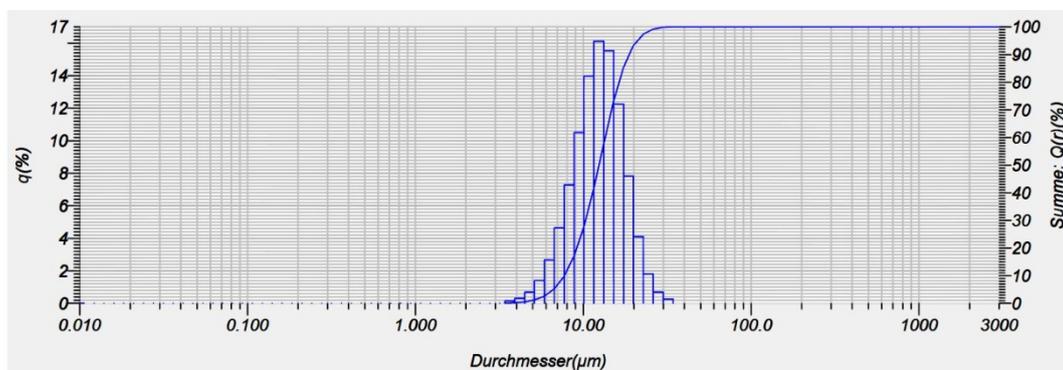


Abbildung 3-4 Korngrößenverteilung Osprey [16]

3.1.3 316L von den deutschen Edelstahlwerken

Das von den deutschen Edelstahlwerken bezeichnete DEW-Fe-Basis-P AS 4-P7LC Pulver wird angegeben mit einer Korngröße von $0-25\mu\text{m}$. Die Korngrößenverteilung, mit einem $d_{50}=14,2\mu\text{m}$, ist in der Abbildung 3-5 ersichtlich.

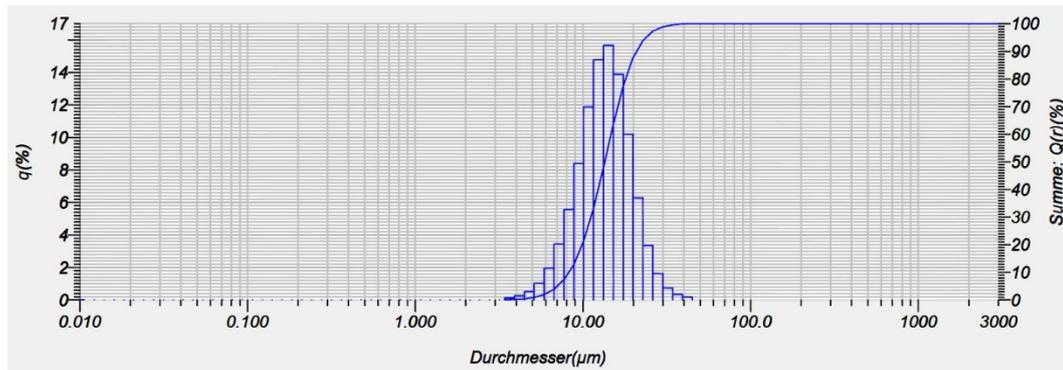


Abbildung 3-5 Korngrößenverteilung AS4

3.1.4 316L μ MIM Sandvik Osprey

Mit diesem Pulver ist die Grenze der Verarbeitbarkeit unterschritten worden. Da dieses Pulver sehr kleine Partikel aufweist und damit auch für dieselbe Menge an Schlicker mehr Körner benötigt werden, sind zu viele reflektierende Oberflächen im System. Durch diese vielen Oberflächen wird der Lichtstrahl zu oft reflektiert und somit auch absorbiert, dass keine ausreichende Durchhärtung gewährleistet wird. Die Korngrößenverteilung ist in der Abbildung 3-6 ersichtlich.

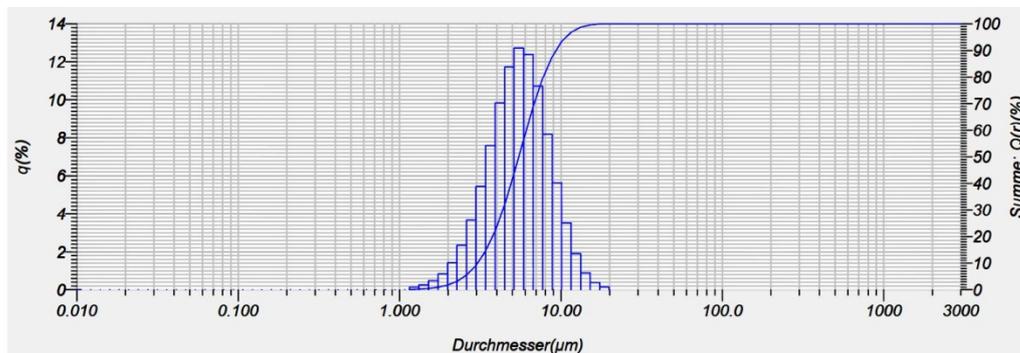


Abbildung 3-6 Korngrößenverteilung Sandvik Osprey

3.1.5 316L von der Firma PMCTec

Dieses Pulver weist eine Korndurchmesser $< 63\mu\text{m}$ auf und ist nicht sphärisch. Bei einem Füllgrad von ca. 40 Vol. % ist dieses Material nicht mehr bearbeitbar aufgrund zu hoher Viskosität. Deshalb ist dieses Pulver nicht angewandt worden.

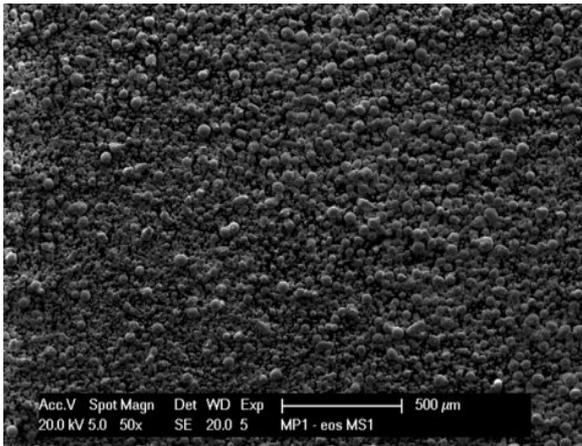


Abbildung 3-7 EOS MaragingSteel MS1 50x

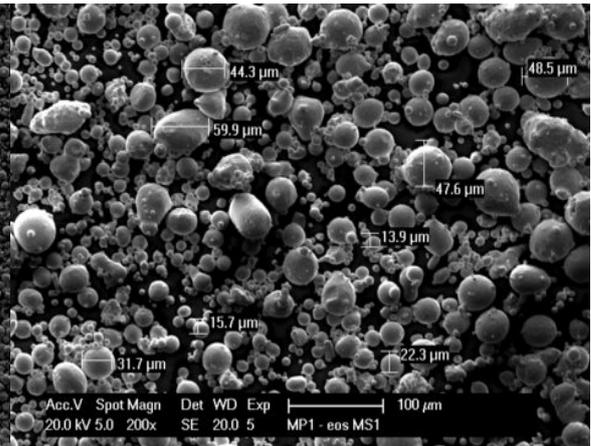


Abbildung 3-8 EOS MaragingSteel MS1 200x

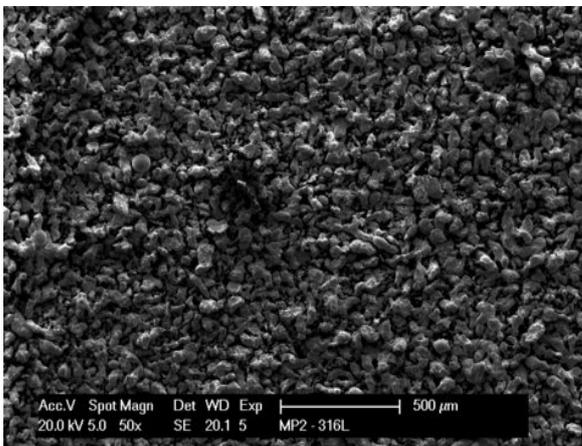


Abbildung 3-9 PMCtec 50x

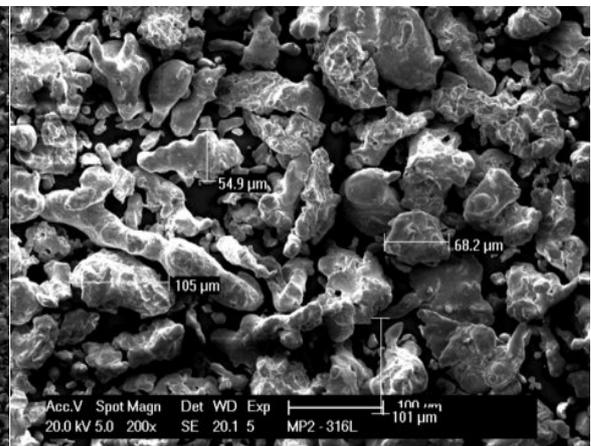


Abbildung 3-10 PMCtec 200x

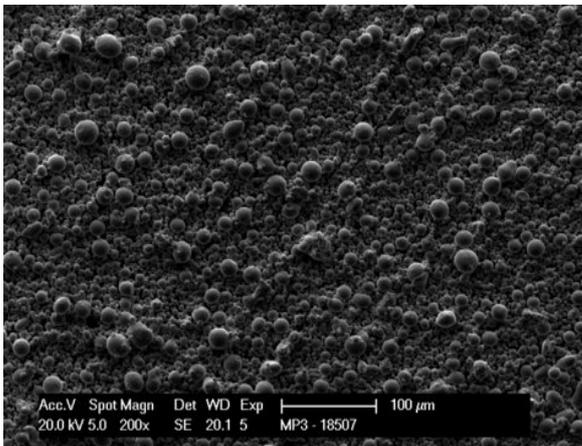


Abbildung 3-11 Osprey 200x

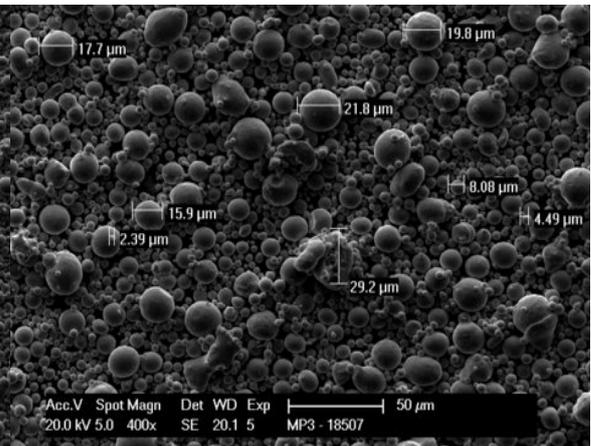


Abbildung 3-12 Osprey 400x

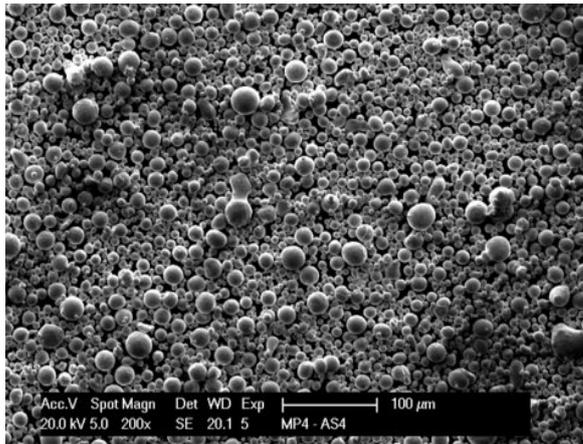


Abbildung 3-13 Deutsche Edelstahlwerke
200x

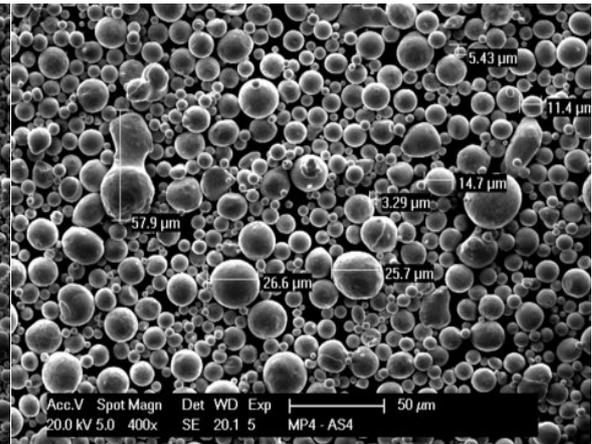


Abbildung 3-14 Deutsche Edelstahlwerke
400x

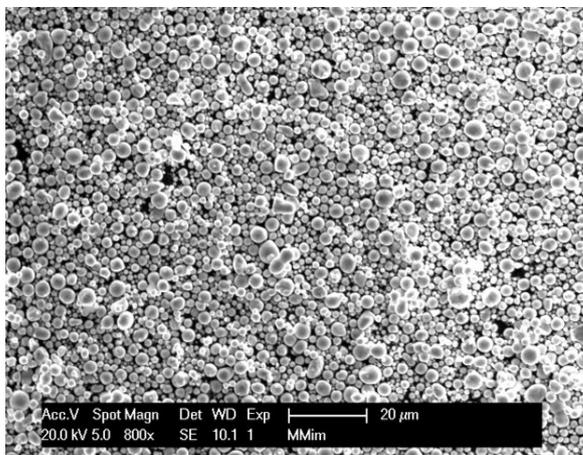


Abbildung 3-15 μMIM Sandvik 8000x

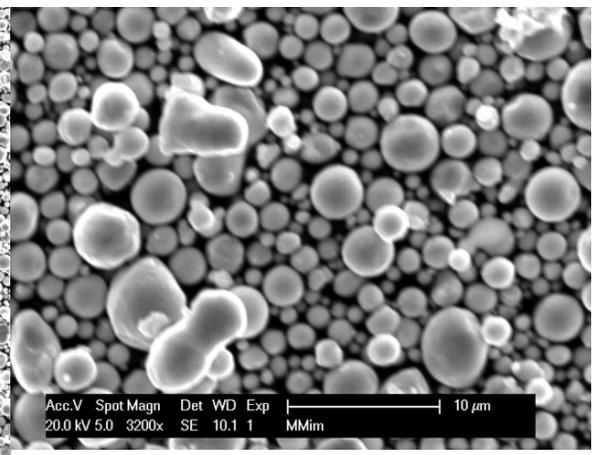


Abbildung 3-16 μMIM Sandvik 3200x

Abbildung 3-17 REM Aufnahmen von den verschiedenen Metallpulvern

3.2 Lichthärtende Schlicker

Eine der Hauptaufgabenstellung dieser Arbeit ist die Herstellung einer Harz-Metallpulver Suspension, sogenannter Schlicker, der sich mit der DLP-Technologie verbauen lässt. Der Schlicker besteht aus mehreren unterschiedlichen organischen Komponenten mit jeweils unterschiedlichen Funktionen und einem metallischen Pulver. Die Hauptbestandteile sind dabei Vernetzer, Monomere, Verdickungsmittel, Photoinitiator und je nach Schlickerformulierung eventuell ein Lösungsmittel, sowie das Metallpulver. Als erstes ist darauf zu achten, dass sich alle Bestandteile, bis auf das Metallpulver, welches erst später beigemischt wird, gut miteinander vermischen lassen. Der Photoinitiator sollte möglichst feinkörnig sein, damit er sich in der Suspension gut verteilen kann. Nach einer ausreichenden Durchmischung wird als nächstes das Metallpulver, mit dem gewünschten Füllgrad eingemischt, meist 40-45 Vol. %. Je höher der Füllgrad ist, desto geringer ist die Aushärtungstiefe [17]. In Abbildung 3-18 ist die Durchhärtung für eine spezielle Keramik-Harz Suspension, in Abhängigkeit des Füllgrades und der aufgetragenen Flächenenergie, erkennbar. Der Metallschlicker verhält sich gleichartig.

Anschließend wird der Schlicker mit Hilfe des Labormischsystems SpeedMixer (Hauschild Engineering, Deutschland) gemischt. Dieses System ist ein Mischsystem zum Vermischen kleiner Substanzmengen innerhalb besonders kurzer Zeit. Das Grundprinzip beruht auf Rotationskräften, die verschiedenen Substanzen homogen und blasenfrei vermischen. Der Mischvorgang beruht auf der doppelten Rotation des Mischbechers, wird auch als „duale asymmetrische Zentrifuge“ bezeichnet [18]. Bei Pulvern mit einer Korngröße $>d_{50}=10\mu\text{m}$ sind noch keine Agglomerate aufgetreten.

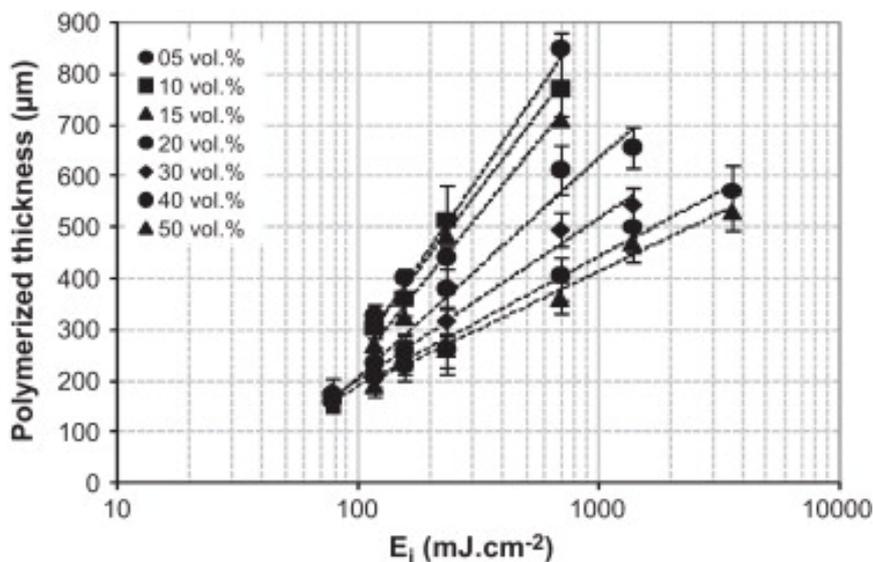


Abbildung 3-18 Aushärtungstiefe einer spezielle Keramik-Harz Suspension [17]

3.3 Strukturierung eines Bauteils

Durch die in Kapitel 2.4 beschriebene Photopolymerisation erfolgt die Strukturierung des Schlickers im Blueprint. Da ein gewisser Schrumpf nach dem Sintern zu erwarten ist, muss das Bauteil um diesen Faktor größer erstellt werden. Bei der Photopolymerisation entsteht eine Polymermatrix, die als Bindemittel zwischen den Pulverpartikeln agiert. Mit der Formulierung des Schlickers lässt sich die Grünfestigkeit regulieren. Das Lösungsmittel bzw. der Weichmacher bewirken eine geringere Festigkeit, im Gegensatz zu dem Monomer und dem Vernetzer. Speziell beim Entfernen einer teilweise notwendigen Stützstruktur ist die Bearbeitbarkeit des Bauteils mit einer geringen Festigkeit von Vorteil. Das nicht polymerisierte Ausgangsmaterial, das am Bauteil haftet und speziell in kleinen Öffnungen bzw. Poren ist, wird mit Druckluft, Laborpapier und einem Lösungsmittel, welches mit der Polymermatrix nicht interagiert, entfernt.

3.4 Entbindern – Sintern

Die Binderformulierung beeinflusst den Entbinderungsprozess und kann auch bei einer schlechten Formulierung, zu Formverzerrungen führen [19]. Die Entbinderung ist ein langandauernder Prozess und speziell die bei dieser Arbeit verwendeten Formulierungen benötigen ein sehr zeitintensives Temperaturprofil. Bei einem zu schnellen Temperaturanstieg wird dem Binder nicht genügend Zeit gegeben, um aus der Struktur zu entweichen. Der Weichmacher ist die erste flüchtige Komponente, bei einem Temperaturanstieg, und fügt dem Bauteil eine poröse Struktur zu. Die dadurch entstandenen Mikrokanäle sind von großer Bedeutung bei der folgenden Verbrennung der organischen Komponenten. Nach dem Trocknen bleiben eine Polymermatrix und der metallische Füllstoff über. Wird einem der Bestandteile nicht genügend Zeit gegeben, kann es zu einer Zerstörung der Struktur führen (Abbildung 3-19), durch zu hohen Gasdruck zufolge der Verbrennungsgase. Mit gezielten Heizraten und Halteplateaus wirkt man diesem Vorgang entgegen. Basierend auf der Thermogravimetrische Analyse (TGA) und einer Thermomechanische Analyse (TMA) können Erkenntnisse gesammelt werden und bei den entscheidenden Längen- bzw. Gewichtsreduktionen Haltephasen eingeführt werden.



Abbildung 3-19 Zerstörung der Struktur beim Entbindern

Unter Sintern versteht man das Wärmebehandlungsverfahren, während dem ein relativ lose gebundenes Pulverhaufwerk ausreichend verdichtet wird wie auch die Gesamtheit der physikalischen Vorgänge, die zu einer mehr oder weniger vollständigen Auffüllung des Porenraums mit Materie führen“ [22]. Das Sintern ist ein entscheidender Schritt bei der Transformation des Grünlings in eine dichte Struktur mit hoher Festigkeit. Es beinhaltet das Erwärmen des Bauteils auf eine Temperatur, bei der sich die Partikel über Sinterhalse zusehends fester miteinander verbinden. Verantwortlich für die Ausbildung dieser Verbindungen die auch zu einer Reduktion der Porosität führen, sind in erster Linie Diffusionsvorgänge. Die Korngröße nimmt zu und kann viel größer werden als die anfängliche Teilchengröße. Der Körper wird auf hohe Temperaturen erwärmt bei der Diffusionsvorgänge in größerem Ausmaß möglich sind, typischerweise in einem Temperaturbereich zwischen 1100-1350°C für Eisenbasislegierungen. Weil Eisen in der Luft oxidieren würde, muss die Atmosphäre beim Sintern geändert werden. Mehrere Atmosphären sind im Inneren des Sinterofens möglich, von oxidierende (Kohlendioxid und Sauerstoff), neutrale (Argon, Helium oder Vakuum), reduzierende (Wasserstoff, Kohlenmonoxid), nitrierende (Stickstoff, Ammoniak), aufkohlende

(Methan, Propan) und dekarbonisierende (Kohlendioxid, Dampf). Es ist auch möglich verschiedene Atmosphären miteinander zu kombinieren. [20].

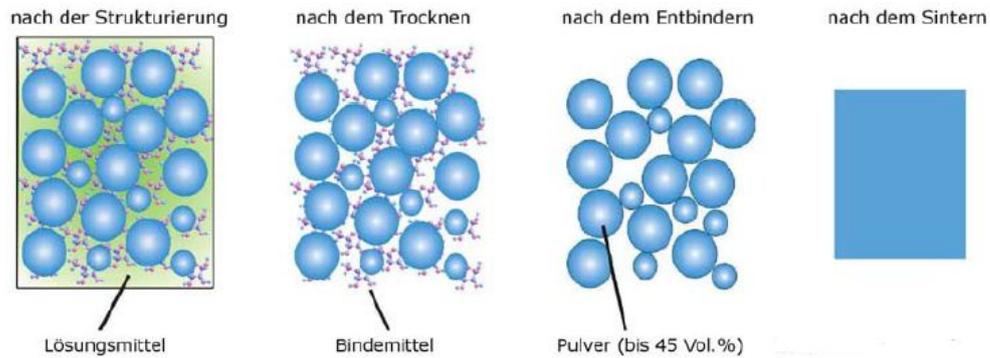


Abbildung 3-20 Prozessschritte zur Herstellung dichter Metalle mittels Photopolymere (Stampfl, 2011)

Die treibende Kraft für die Bildung dieser Sinterhalse ist die Verringerung der freien Oberflächenenergie der Partikel. Die erforderliche Temperatur ist oft wesentlich geringer als die Schmelztemperatur des Pulvermaterials. [21]. Gekrümmte Oberflächen stehen unter Spannung, abhängig von ihrer Oberfläche. Während des Sinterns wird jede Oberfläche mit einer Beule oder einer Senke im Laufe der Zeit abgeflacht. „Beim Sintern wird das mit einer großen freien Energie versehene disperses System in einen stabileren Zustand und weniger „freiwillig“ verlaufenden Vorgangs ist die Differenz der freien Energie zwischen Ausgangs- und Endzustand. Die konkreten Wege des Differenzausgleiches bestehen bei Einphasensystemen in der Reduzierung aller äußeren und inneren Oberflächen sowie im Abbau von Strukturdefekten. Dazu muss im sinternden Pulverhaufwerk in größerem Umfang Materie bewegt werden, wofür je nach Art der Zustand des Systems unterschiedliche Vorgänge (Materialtransportmechanismen) in Betracht kommen“ [22]. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 3-20 überschaubar.

3.5 Rheologie

Die rheologische Untersuchung der verschiedene Formulierungen der Schlicker werden an einem Anton Paar – Model Physica MCR-301 (Abbildung 3-21)-mit Platte-Platte durchgeführt. Die Geometrie der verwendeten Messplatte PP25-SN26006 hat einen Durchmesser von 25mm. Der Spalt zwischen den Platten beträgt 0,5mm. Bei einer konstanten Scherrate von 10s^{-1} wurden in 240 Sekunden 24 Messpunkte aufgezeichnet. Die anfangs gewählte Umdrehungsgeschwindigkeit der Platte war zu hoch und führte zu keinem konstanten Ergebnis. Für reproduzierbare Ergebnisse muss das überschüssige Material, das durch die Verdrängung der oberen Platte auf die Messposition 0,5mm verdrängt wurde, möglichst gut entfernt werden. Die Temperatur der Bodenplatte ist auf 20°C temperiert.



Abbildung 3-21 Physica MCR-301 [23]

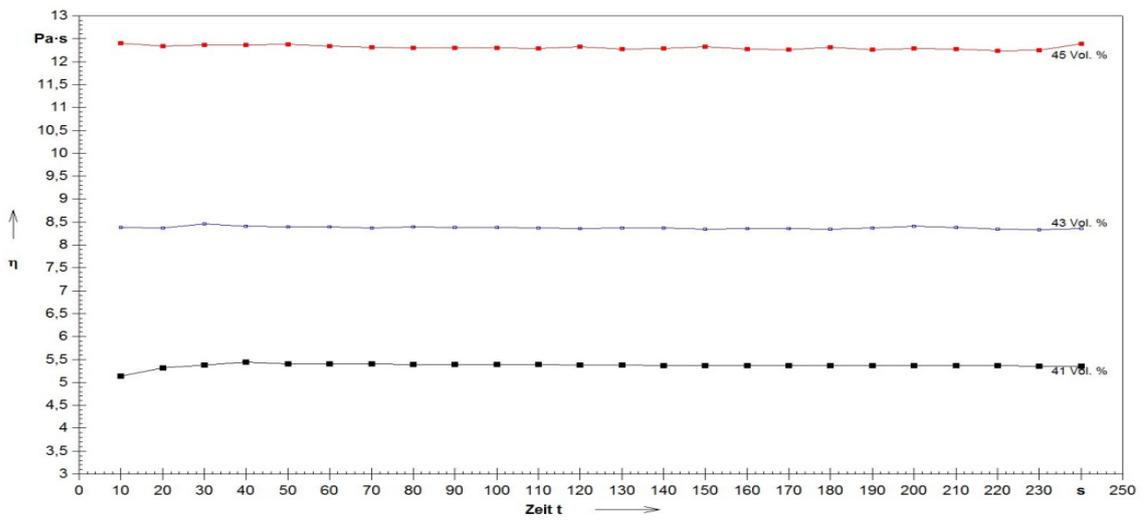
Die verwendeten sphärischen Partikel (Abbildung 3-17) und eine Füllgrad von ca. 41 Vol. % führen zu einem nieder-viskosen Schlicker. Prinzipiell lässt sich so einer gut verbauen, jedoch führt er zu einer Schwierigkeit, der Sedimentation der Metallpartikel. Mit der Zugabe von Verdickungsmittel kann man dieser Erscheinung entgegensteuern.

In der ersten Grafik der Abbildung 3-22 sind unterschiedliche Füllgrade des Pulvers getestet worden. Die Viskosität nimmt mit einem höheren Anteil an Pulver stark zu. Die getesteten Füllgrade stiegen von 41 über 43 auf 45 Vol. % an. Ein höherer Füllgrad ist für den Ausbrand der Organik vom Vorteil, jedoch können sich noch mehr Partikel absetzen.

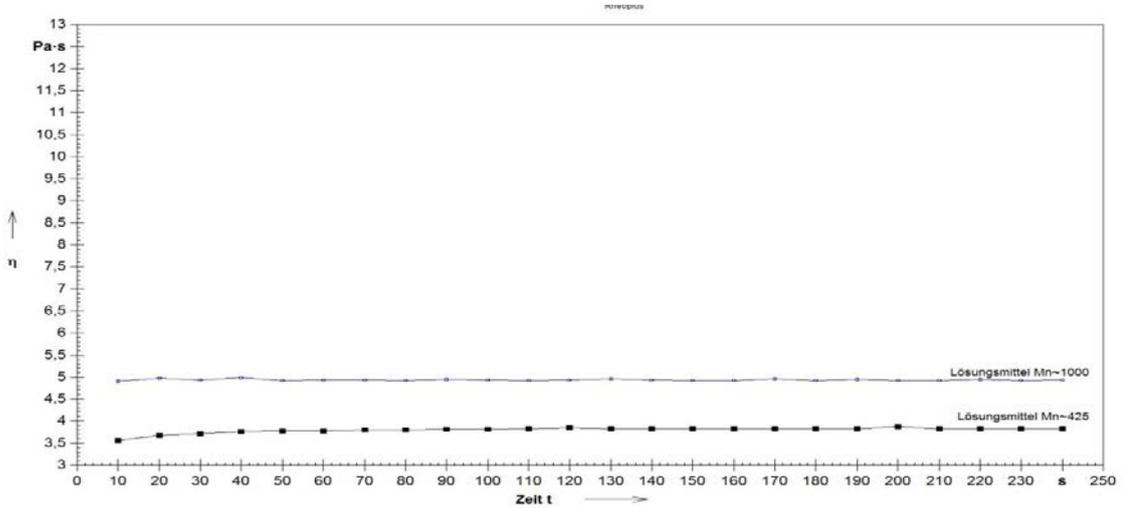
In der zweiten Grafik der Abbildung 3-22 ist dasselbe Lösungsmittel, jedoch mit unterschiedlichen Molekulargewicht ($M_n \sim 425\text{g/mol}$ und $M_n \sim 1000\text{g/mol}$) gemessen worden. Bei demselben Füllgrad von 41 Vol. % an Pulver ist ein markanter Anstieg der Viskosität, des höher Molekularen Lösungsmittel, zu erkennen.

Die letzte Grafik in Abbildung 3-22 zeigt den Anstieg der Viskosität mit der Zunahme an Verdickungsmittel, bei einem Füllgrad von 41 Vol. % an Pulver. Getestet wurde der Schlicker mit Anteilen an Verdickungsmittel von 3, 6 und 10 Vol. % der Organik. Durch die Erhöhung des Verdickungsmittelanteils sinkt die Sedimentation der Metallpartikel deutlich.

Unterschiedlicher Füllgrad



Unterschiedliche Lösungsmittel



Unterschiedlicher Anteil an Verdickungsmittel

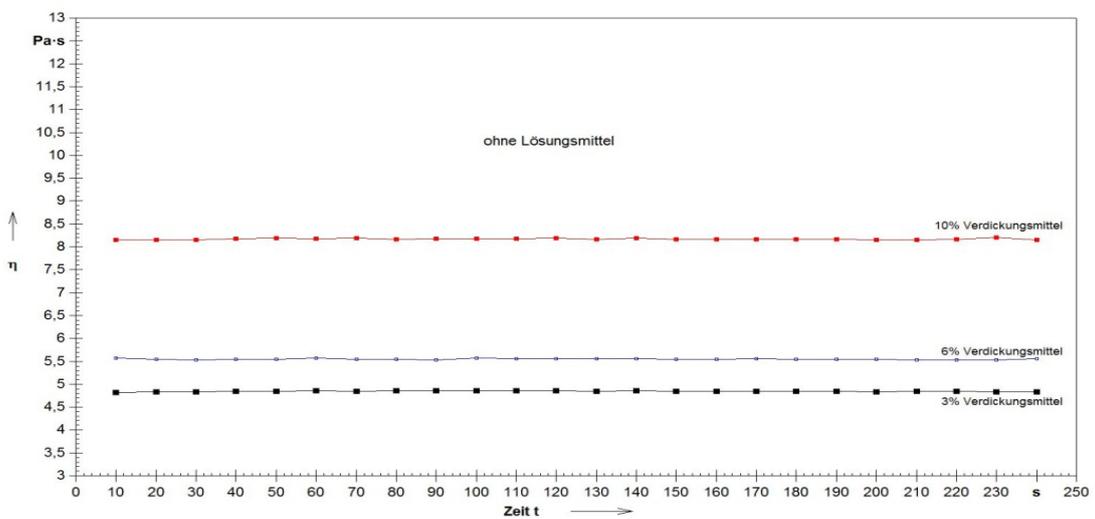


Abbildung 3-22 Rheologie Messung

3.6 Baujobs

Für einen Baujob notwendig ist ein 3D-CAD-File, das mit einem 3D-Zeichenprogramm erstellt werden kann. Für diese Arbeit wurden CAD-Dateien, die mit Catia V5 Dassault Systems entworfen wurden und von der Firma Lithoz GmbH zu Verfügung gestellten wurden verwendet. Die Aufbereitung dieser Daten erfolgt mittels eines stl-Editors (Magic, Materialise – Software for additive manufacturing). Mit diesem Programm können, im Falle fehlerhafter Dateien umfangreich Reparaturopoperationen durchgeführt werden. Da beim Sintern ein Schrumpf zu erwarten ist, besteht die Möglichkeit, den Bauteil um den Schrumpffaktor zu vergrößern.

Für die meisten komplexen Strukturen sind Stützkonstruktionen beim Bauprozess notwendig. Davon sind überhängende und erst später beginnende Schichten betroffen, da diese sonst keine Verbindung mit dem Baukörper hätten, oder bei langen Überhängen aufgrund ihres Eigengewichts abreißen würden. Diese Stützkonstruktion kann automatisch oder manuell in dieser Software-Umgebung generiert werden. Sind die Oberflächenfehler, die eventuell beim Tessellieren eines Baukörpers in Dreiecksfacetten entstanden sind, durch eine weitere Funktion dieser Software ausgebessert, Stützstrukturen erstellt und notwendige Skalierungen abgeschlossen, beginnt der letzte Schritt der computerunterstützten Vorbereitung. Dies ist die Erstellung eines job-Files. In dieser Umgebung wird der Baukörper, falls notwendig mit Stützstruktur, auf der Bauplattform platziert. Es besteht die Möglichkeit mehrere, auch unterschiedliche Objekte auf der Plattform, anzuordnen. In diesem Schritt werden die gewünschte Sichthöhe sowie eine mögliche Anzahl an Kopien, die auf die Bauplattform passen, eingetragen.

Für die ersten Bauversuche reichen sehr simple 3D-Geometrien, um zu testen, ob die einzelnen Schichten aneinander haften und ob kein polymerisierter Rückstand in der Wanne zurückbleibt. Für diesen Zweck eignet sich ein einfacher Zylinder mit einem Durchmesser und Höhe von 10mm. Für diesen Baujob ist keine Stützstruktur notwendig, da keine Teile überhängend sind. Somit fällt die Platzierung des Parts direkt auf die Bauplattform.

Zylinder

Hauptabmessungen	Ø 10mm	H 10mm
Schichten	400	
Bauzeit	7h20min	

Bei einer Schichtdicke von 25µm ergeben sich für eine Höhe von 10mm 400 Schichten. (Abbildung 3-23).

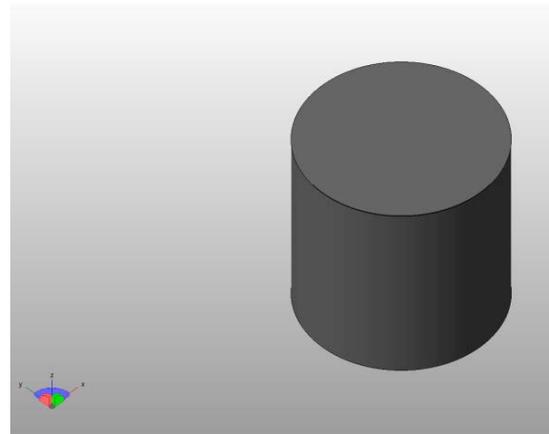


Abbildung 3-23 Baujob Zylinder

Hohlzylinder

Hauptabmessungen	Ø 10mm	H 10mm
Schichten	400	
Bauzeit	7h20min	
Wandstärke	1, 1,5, 2mm	

Da es beim Entbinderungsprozess vom Zylinder zu Rissen gekommen ist, ist der Zylinder modifiziert worden. Bei einem Hohlzylinder (Abbildung 3-24) ist die Wandstärke wesentlich dünner als bei einem Zylinder mit demselben Durchmesser. Ein entscheidender Punkt, beim Entbindern, ist die maximale Wandstärke, also genau dort wo der maximale zurückzulegende Weg der zu entweichenden Organik ist. Aus diesem Grund eignen sich Hohlzylinder mit unterschiedlichen Wandstärken (1mm, 1,5mm und 2mm).

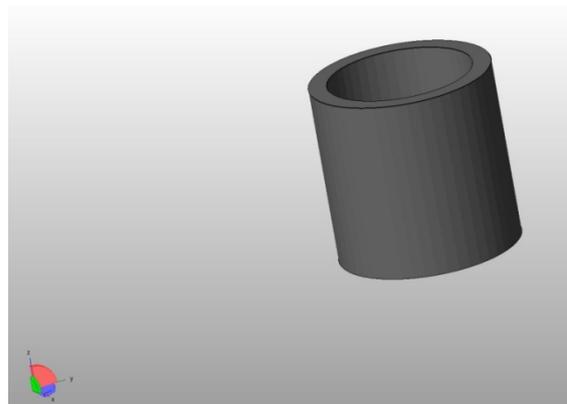


Abbildung 3-24 Baujob Hohlzylinder

Hohlzylinder

Hauptabmessungen	Ø 12mm H 4mm
Schichten	160
Bauzeit	2h55min
Wandstärke	Max. 4mm

Eine vom Projektpartner vorgegebene zu testende Geometrie ist ein kleines Zahnrad (Abbildung 3-25) mit einem maximalen Durchmesser von 12mm und einer Höhe von

4mm. In der Mitte des Zahnrades befindet sich eine kleine Tasche mit einer Seitenlänge von

1mm. Dieser Teil dient auch zum Ausprobieren erster Stützstrukturen. Als erstes ist festzustellen wie fein das Netz zu skalieren ist und dann eine passende Wandstärke zu wählen, die den Baukörper, trotz des schweren Eigengewichts trägt.

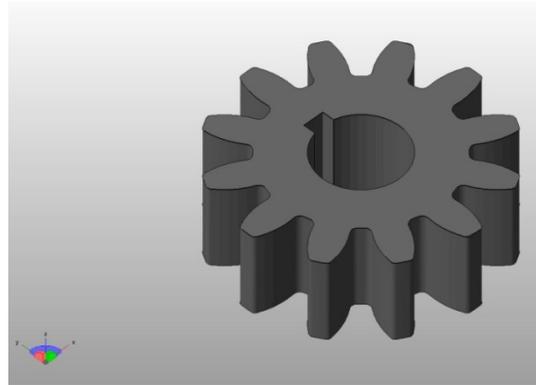


Abbildung 3-25 Baujob Zahnrad

Schraube mit Innensechskant

Hauptabmessungen	Ø 7,8mm H 17,1mm
Schichten	684
Bauzeit	12h30min
Wandstärke	Ca. 3mm

Diese von der Firma Lithoz GmbH zu testende Bioschraube (Abbildung 3-26) ist die erste zwingend notwendige Geometrie, die eine Stützstruktur benötigt. Die erste Schicht nach der sechskant Öffnung benötigt eine Stützstruktur, da

diese sonst zwischen den Randbereichen durchhängen würde. Desweiteren ragt das Gewinde über den Schraubenschaft hinaus. Anhand dieses Überhangs lässt sich feststellen, ob ein Überhang von bis zu 2,5mm realisierbar ist.

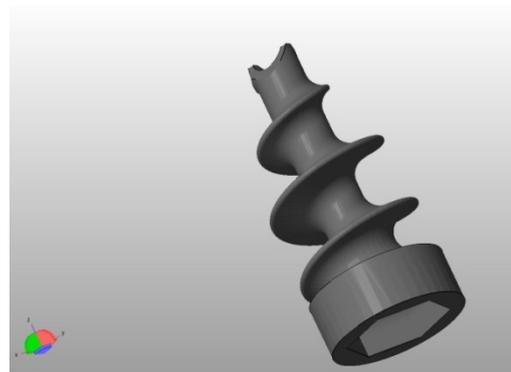


Abbildung 3-26 Baujob Bioschraube

Rohrverzweigung

Hauptabmessungen	30x18x11mm
Schichten	440
Bauzeit	8h05min
Wandstärke	2mm

Dieser Rohrkrümmer (Abbildung 3-27) ist eine im Catia entworfene Geometrie, die vollständig mit einer Stützstruktur (Abbildung 3-28) gestützt wird, wegen des voluminösen Baujobs und damit verbundenen Gewicht. Aufgrund der großen zu belichtenden Fläche treten auch hohe Anpressdrücke auf. Diese Kräfte haben die Zerstörung der Wannenoberfläche zur Folge. Wenn die Wanne nicht immer um 360° gedreht wird, sondern eine Spur weniger, dringt der Baukörper nicht auf derselben Stelle ein und es führt zu einer gleichmäßigen Abnutzung. Jedoch ist darauf zu achten, dass ausreichend weit gedreht wird, um eine gute Durchmischung des Schlickers bei der Rakel zu gewährleisten.

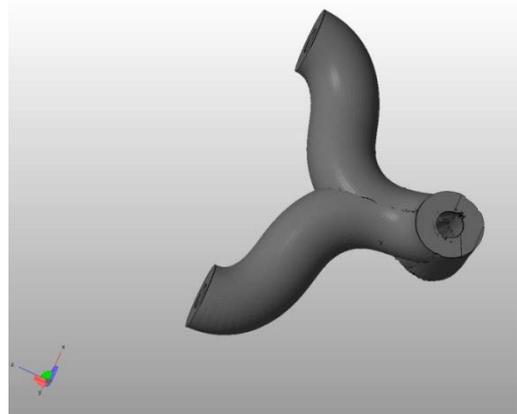


Abbildung 3-27 Baujob Rohrkrümmer

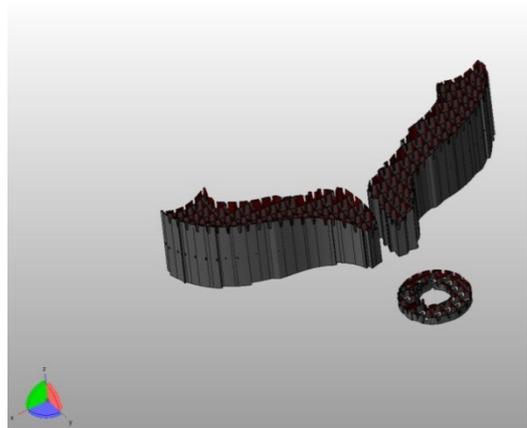


Abbildung 3-28 Support Rohrkrümmer

Zahnkrone

Hauptabmessungen	7,1x11,1x11,5mm
Schichten	460
Bauzeit	8h25min
Wandstärke	Ca. 1mm

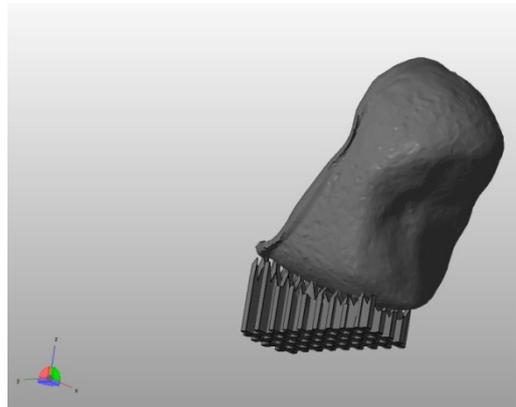


Abbildung 3-29 Baujob Zahnkrone

An der Laser-Sinter-Anlage EOSINT M280 von EOS wurde in der Übung aus „Additive Manufacturing Technologies“ eine Zahnkrone (Abbildung 3-29) aus Titan erzeugt. Da das Lasersinterverfahren ein Konkurrenzverfahren

darstellt, liegt es auf der Hand, dasselbe Model mit dem Blueprinter nachzubauen, um auf Oberflächengenauigkeiten zu achten. Wegen des geringen Eigengewichts der dünnwandigen Zahnkrone kann die Kontaktfläche zwischen der Stützstruktur und der Krone klein ausfallen, um die Nachbereitungszeit kurz zu halten.

3.7 Organische Schlickerkomponenten

3.7.1 SR 492 PROPOXYLATED (3) TRIMETHYLOLPROPANE TRIACRYLATE

Das von der Firma Sartomer (USA) SR 492 hergestellte Produkt, mit den Eigenschaften aus der Abbildung 3-30), ist ein drei Mol propoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat zur Verwendung für UV- und EB-Härtende Kompositionen. Dieses Produkt bietet die folgenden wichtigen Eigenschaften: hohe Reaktivität, gute chemische Beständigkeit, gute Flexibilität und niedrige Oberflächenspannung. SR492 eignet sich besonders für Beschichtungen, Druckfarben und Klebstoffen [22]. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3-31 ersichtlich.

	SR 492
Viskosität mPa.s 25°C	90
Durchschnittliches Molgewicht	470
Dichte [g/ml]	1,054
CAS No.	53879-54-2

Abbildung 3-30 Chemische Eigenschaften SR 492

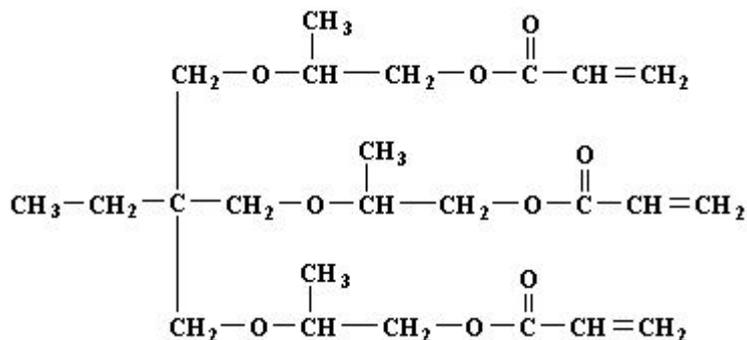


Abbildung 3-31 Chemische Strukturformel SR492 [22]

3.7.2 PPG Poly(propylene glycol) (L3)

Das PPG ist bei Raumtemperatur eine farblose viskose Flüssigkeit, die brennbar ist. Das PPG, mit den Eigenschaften aus der Abbildung 3-32), ist weniger giftig als das Polyethylenglycol, deshalb wird dieses Lösungsmittel häufig in Kosmetikartikeln verwendet, wie Deos, Hautcremen, Zahnpasta. Im Schlicker dient diese Chemikalie als Weichmacher, der beim Erhitzen als Erstes flüchtet. In dieser Arbeit sind PPG- Mn~425g/mol und Mn~1000g/mol verwendet worden [23]. Der Siedebereich von L3 wird in der Literatur nicht angegeben, da es sich bei diesem Lösungsmittel um ein Gemisch handelt. Die zwei verwendeten Lösungsmittel, Mn~425g/mol und Mn~1000g/mol, bestehen aus unterschiedlich vielen Oligomeren. Jedes einzelne davon differenziert sich von anderen, durch einen anderen Siedepunkt. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3-33 ersichtlich.

	PPG Mn~425	PPG Mn~1000
Viskosität cSt25°C	80	150
Viskosität cSt40°C	33	78
Durchschnittliches Molgewicht	425	1000
Dichte [g/ml] 25°C	1,004	1,005
CAS No.	25322-69-4	25322-69-4

Abbildung 3-32 Chemische Eigenschaften PPG

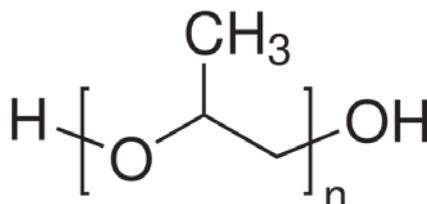


Abbildung 3-33 Chemische Strukturformel PPG [23]

3.7.3 HPMC Hydroxypropyl Methylzellulose

Dieses Verdickungsmittel, mit den Eigenschaften aus der Abbildung 3-34), wird sehr verbreitet bei wässrigen- und nichtwässrigen Systemen eingesetzt, außerdem bei klaren Filmen mit Fettbeständigkeit, Bindemittel, Gleitmittel und sterischen Stabilisator [23]. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3-35 ersichtlich.

	HPMC
Viskosität cP. 2wt. % 20°C	15000
Durchschnittliches Molgewicht	90000
Dichte [g/cm ³]	1,60
CAS No.	9004-65-3

Abbildung 3-34 Chemische Eigenschaften HPMC

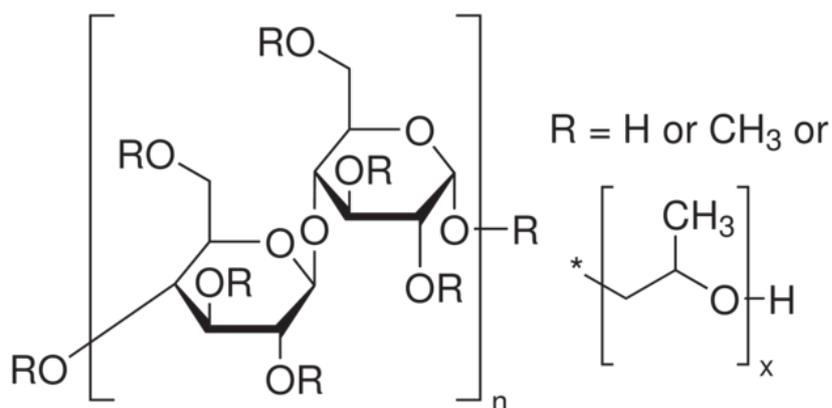


Abbildung 3-35 Chemische Strukturformel HPMC

3.7.4 RM3 UDMA Urethandimethacrylat

Dieses Arcylat ist ein Eigenprodukt der Firma Ivoclar Vivadent (Liechtenstein) und wird häufig im dentalen Bereich eingesetzt. Es wirkt als Vernetzer im Schlicker und weist eine wesentlich höhere Viskosität gegenüber allen anderen Inhaltsstoffen vor. Die Molmasse beträgt 470g/mol. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3-36 ersichtlich.

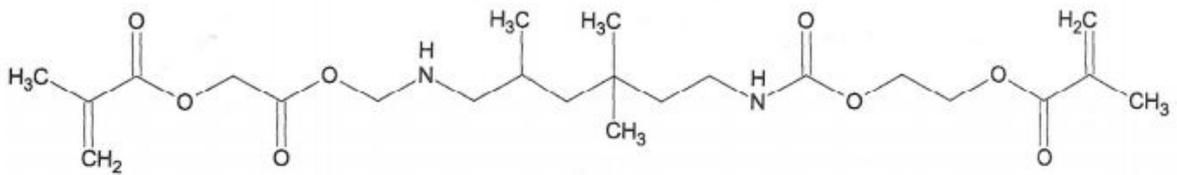


Abbildung 3-36 Chemische Strukturformel UDMA [24]

3.7.5 K69 Photoinitiator

Der Photoinitiator ist auf die Wellenlänge der LEDs (460nm) abgestimmt und stammt ebenfalls von der Firma Ivoclar Vivadent (Liechtenstein).

3.8 Wannenzbau

Von sehr großer Bedeutung, im Bauprozess, ist der Wannenzbau. Die Lebensdauer der Wanne (Abbildung 3-39) ist bei den metallischen gefüllten Schlickern mit der in dieser Arbeit verwendeter Korngröße sehr begrenzt. Eine nicht ebene Wannenzoberfläche erschwert den Prozess extrem, oder macht ihn sogar unmöglich. Auch die oberste Schicht, die Folie, hat eine hohe Relevanz.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde noch eine Kunststoffform eingesetzt, die jedoch Schwierigkeiten mit sich brachte. Im Laufe der Zeit ist die Oberfläche nicht mehr ganz eben. Eine nicht ebene Oberfläche führt dazu, dass die Bauplatzform nicht über die gesamte Fläche den gleichen Abstand darbietet. Aus diesem Grund muss eine neue Form gefertigt werden. Die neue Form sollte außerdem eine glattere Oberfläche vorweisen, als der Vorgänger. All diese Vorteile sind in der neuen gefrästen Aluminiumform (Abbildung 3-37) vorzufinden.

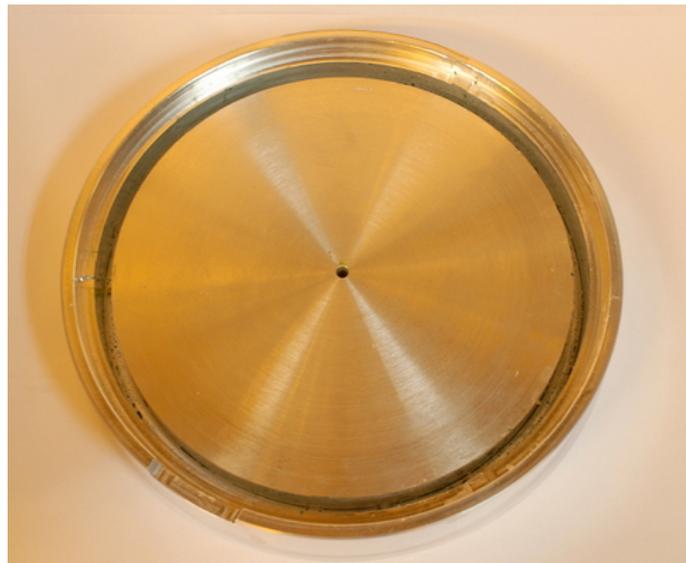


Abbildung 3-37 Wannenzform

Das Gießen einer Wanne bringt einige Vorbereitungen mit sich. Die Flächen die die Wannenzwand begrenzen, müssen mit einem Trennlack (Abbildung 3-38) möglichst gut benetzt sein, damit sich die Wanne später gut lösen lässt, ebenso die Ebene auf welche die Folie platziert wird muss mit einem Trennfett benetzt werden. Die Seite der Folie und der Glasplatte, die zum Silikon weisen, sind mit einem Separator zu bedecken. Mit einem



Abbildung 3-38 Trennlack (li.), 2 Komponenten Silikonkautschuk (mi., re.)

Mischungsverhältnis von 1:10 –Härter zu Harz- füllt man die zwei Komponenten in einen Behälter, vermischt sie und stellt sie in die Vakuumkammer, bis sich keine Luftblasen mehr im System befinden. Dieser Vorgang benötigt rund 15min. Das nun blasenfreie Silikon aus niedriger

Höhe in die fertig präparierte Form gegossen. Die zum Schluss aufgelegte Glasplatte verdrängt das überschüssige Silikon. Mittels eines Gewichts von rund 1kg wird der Kontakt zwischen Glasplatte und Silikon verbessert. Nach 24 Stunden ist die Polymerisation zwischen den zwei Komponenten mit Sicherheit abgeschlossen und die fertige Wanne lässt sich mit Hilfe von Druckluft aus der Form lösen.



Abbildung 3-39 Wanne

4 Ergebnisse

Die Grundlage aller Versuche basiert auf einer ehemaligen Schlickerformulierung im keramischen Anwendungsgebiet der Firma Lithoz GmbH. Aufgrund der größeren Körnung des Metallpulvers ist auf ein Dispersionsmittel, welches Agglomerate gegensteuern soll, verzichtet worden. Des Weiteren ist natürlich ein metallischer Füllstoff beigemischt und ein Verdickungsmittel. Das Letztgenannte steuert einer Sedimentation der schweren Eisenpartikel entgegen.

4.1 Erste Messreihe mit EOS MS1 Pulver

Zu Beginn dieser Arbeit stand noch kein austenitisches, rostfreies Eisenpulver zur Verfügung, weshalb erste Versuche mit dem EOS MS1 Pulver (X3NiCoMoTi 18-9-5) durchgeführt wurden. Diese kohlenstoffarme Legierung gehört zu der Gruppe der hochfesten Stähle und ist ein martensitaushärtender Nickelstahl mit Hauptanwendungsbereich für Werkzeuge mit geringer thermischer Belastung.

- Füllgrad

Bei den ersten Schlickermischungen mit dem MS1-Pulver genügen kleine Mengen, bis 30g, um festzustellen, welcher Füllgrad realisierbar ist. Die Viskosität stellt bis zu einem Füllgrad von 54 Vol. % keine Schwierigkeiten dar. Je höher der Pulveranteil im Schlicker ist, desto geringer sind die organischen Bestandteile, die auch beim Entbindern verflüchtigen müssen.

- Aushärtungstiefe

Die Aushärtungstiefe ist sehr entscheidend. Im Falle einer zu geringen Aushärtungstiefe wird der Lichtstrahl so stark reflektiert, dass er nicht die gewünschte und erforderliche Tiefe erreicht. Diese Tiefe muss mindestens die eingestellte Schichthöhe überschreiten und auch darüber hinaus, damit sich diese Schicht mit der davor polymerisierten Schicht einen Verbund eingehen kann. Überschreitet die Aushärtungstiefe ein Vielfaches der Schichthöhe, umso besser haften die Schichten miteinander. Wegen der sehr schlechten Aushärtung, ist das Lösungsmittel reduziert, und der PI verdoppelt worden. In Abbildung 4-1 sind erste Aushärtungstiefen ablesbar. Der Anteil des Monomers PA4 beträgt bei allen drei Schlickermischungen, 31 Vol. % der Organik (Abbildung 4-2) und der Füllgrad des Pulvers pendelt zwischen 54,3 und 54,7 Vol. %. Der Vernetzer RM3 variiert von 30 Vol. % der Organik bei Schlickermischung PDV8, auf 38 Vol. % der Organik bei PDV10 und 40 Vol. % der Organik auf Kosten des Weichmachers L3. Der Anteil des Photoinitiators beträgt 0,6 Vol. % der Organik und das Verdickungsmittel HPMC 3 Vol. % der Organik.

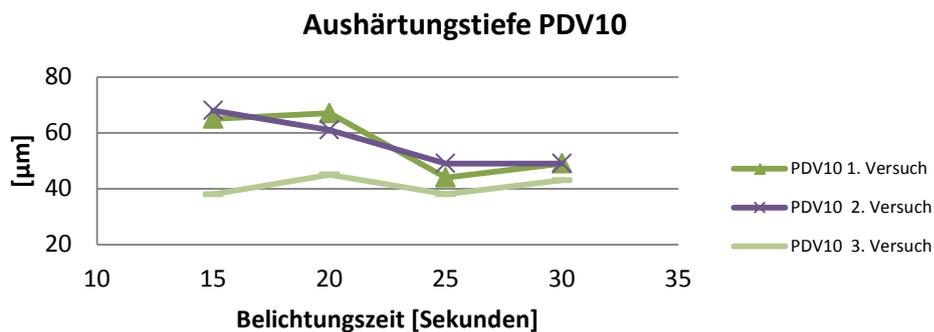
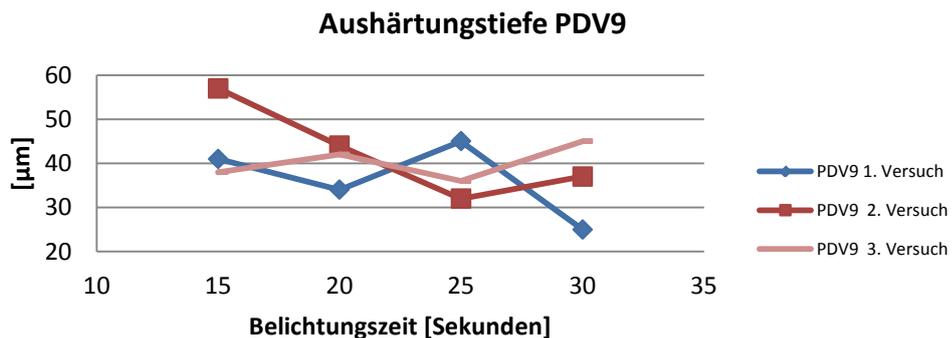
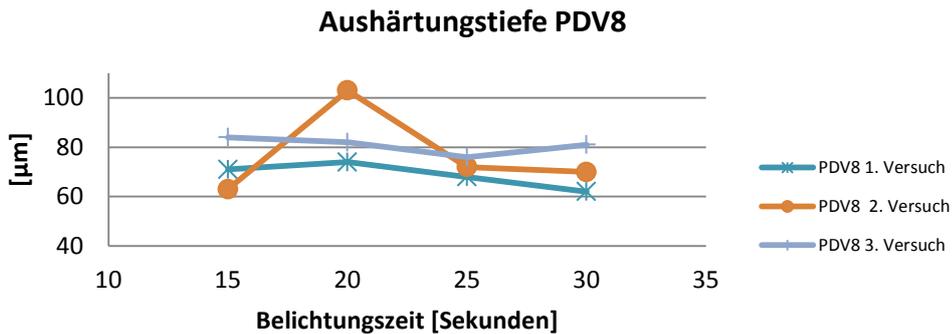


Abbildung 4-1 Aushärtungstiefen

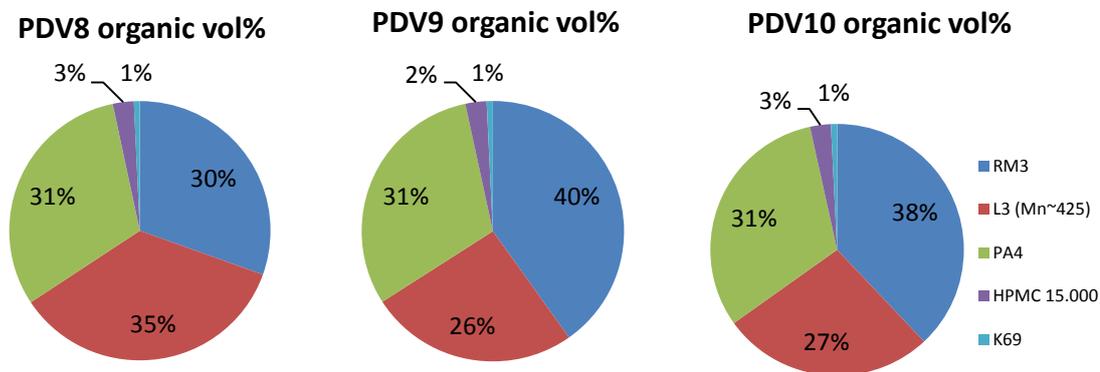


Abbildung 4-2 Organische Anteil im Schlicker

Für diesen Versuch wird auf einen Objektträger mit einer Dicke von 1mm Schlicker aufgetragen und ein Kreis mit 10mm Durchmesser bestrahlt. In diesem Fall befinden sich vier Kreise nebeneinander, die jeweils um fünf Sekunden länger aushärten. Der überschüssige Schlicker wird mit einem Labortuch möglichst gleichmäßig abgetragen und die Dicke der polymerisierte Schicht mittels einer Messschraube bestimmt. Speziell bei der Aushärtungstiefe der PDV9 Formulierung ist feststellbar, dass die Schichtdicke nicht mit der Zeit zunimmt.

Beim Reinigen vom nicht polymerisierten Schlicker kann ein Fehler, wegen des rauen Laborpapiers, auftreten. Dieses Papier wirkt dann wie ein Schleifpapier und entfernt einzelne Metallpartikel aus dem Verbund.

Das EOS MS1-Pulver weist ein $d_{90}=56\mu\text{m}$ vor. Wenn die Aushärtungstiefe mit dem d_{90} verglichen wird, wird schnell klar, dass die Polymerisation nicht diesen Wert überschreitet, sondern nur einzelne Körner bestimmt diese Messung.

- Baujobs

Hinsichtlich des Ergebnisses des Aushärtungstest standen neue Versuche im Vordergrund. Mit der einfache Testgeometrie Zylinder (Kap. 3.5 Zylinder) mit Schichthöhen von $50\mu\text{m}$, folgen weitere Versuche.

Tabelle 4-1 Maschinenwerte

Maschinenwerte	
Belichtungsintensität	3800 [-]
Belichtungszeit Bauschichten	15000 [msec]
Belichtungszeit Basisschichten	25000 [msec]
Kippgeschwindigkeit Runter Wanne	150 [steps/sec]
Kippgeschwindigkeit Rauf Wanne	500 [steps/sec]
Drehgeschwindigkeit Wanne	500 [steps/sec]
Anpressdruck	90 [N]
Rückwärtsbelichtung	15000 [msec]

Für die Belichtungsintensität, Belichtungszeit Bauschicht, Belichtungszeit Basisschichten und Rückwärtsbelichtung sind in der dazugehörigen Software die maximalen Werte eingestellt. Anders bei der Kippgeschwindigkeit der Wanne in vertikaler Richtung, sind die minimalen Einstellmöglichkeiten ausgewählt, um die Anpress- und Abziehkräfte auf ein Minimum zu halten. Der Anpressdruck der Bauplattform auf die Wanne ist mit 90N fast am maximalen (100N) wählbaren Wert. Bei der ersten belichtenden Schicht ist es sehr wichtig den viskosen Schlicker unter Bauplattform, der eine planparallele Ebene zur Wanne verhindern könnte, zu verdrängen. Die Drehgeschwindigkeit der Wanne lässt sich während des Baujobs variieren. Anfänglich wurde sie so gewählt, dass auf möglichen Rückstand auf der Wanne geachtet werden

kann, also langsam. Sobald sichergestellt ist, dass keine Rückstände in der Wanne haften, kann die Drehgeschwindigkeit erhöht werden.

Auch diese Versuche haben zu keinem Ziel geführt. Mit einer Reduzierung des Füllgrades von 54 auf 44 Vol. % sind kleine Verbesserungen erkennbar. Keine Fortschritte sind jedoch mit dem Verzicht des kompletten Weichmachers L3, zugunsten des Monomers PA4 und dem Vernetzer RM3, zu verzeichnen. Erst mit der Schlickermischung PDV16 ist der erste Baujob gelungen. PDV16 ist nur mit 34,6 Vol. % Pulver versetzt und es erfolgt eine Verlängerung der Belichtungszeit der Bauschichten auf 24500msec.

Nach der Schlickermischung mit der Kennung PDV16 hatte die Wannenoberfläche, also die Folie, wegen des großen Pulvers, schon zu viele Kerben, dass diese nicht mehr verwendet werden konnte. In diesen Kerben bildeten sich Rückstände aus, die jeglichen weiteren Lichtstrahl nicht durchdringen lassen.

Die Wannenoberfläche ist von großer Bedeutung. Nicht auf allen Folien ist ein rückstandloses Bauen möglich. Generell sind Folien notwendig, da das Grundmaterial der Wanne, das Silikon, von den Komponenten des Schlickers angegriffen wird. Dies kann bis zu einer Zerstörung der Wanne führen [7]. Es hat sich herausgestellt, dass PTFE-Folien die besten Eigenschaften für eine Herstellung von Bauteilen am Blueprinter besitzen. Die Folie, die für die zweite Wanne eingesetzt wurde, besitzt teflonähnliche Funktionen. Diese selbstklebende blaue Folie hat sich nicht bewährt. Fast keine Baujobs haben funktioniert, da zu oft ein Rückstand auf der Folie entstand. Die Verbauung diverser Schlickermischungen (PDV17 – PDV19) führten zu keinem Erfolg. Deshalb kam ab diesem Zeitpunkt nur noch die schwer erhältliche FEP 500C Folie zum Einsatz. Gleichzeitig mit der dritten Wanne kam es zu einer Erhöhung des Füllgrads von 32 auf 41 Vol. %. Bei den Formulierungen PDV20 bis PDV27 erhöht sich der Füllgrad bis zu 48 Vol. %. Des Weiteren ändert sich auch der Anteil des Weichmachers L3 bis auf 26 Vol. %.

Ein Zylinder (Abbildung 4-4) besitzt eine größere Grundfläche als ein Hohlzylinder (Abbildung 4-5) mit dem gleichen Durchmesser. Durch die kleinere Anpressfläche auf die Wanne entstehen nicht so hohe Kräfte, wie beim Zylinder. Auf dieser Grundlage aufbauend eignen sich Hohlzylinder mit dünnen Wandstärken (Abbildung 3-24) besser. Außerdem ist bei der ersten Messreihe auch eine Bioschraube (Abbildung 4-3) generiert worden.



Abbildung 4-3 Bioschraube PDV23



Abbildung 4-4 Zylinder H5D10

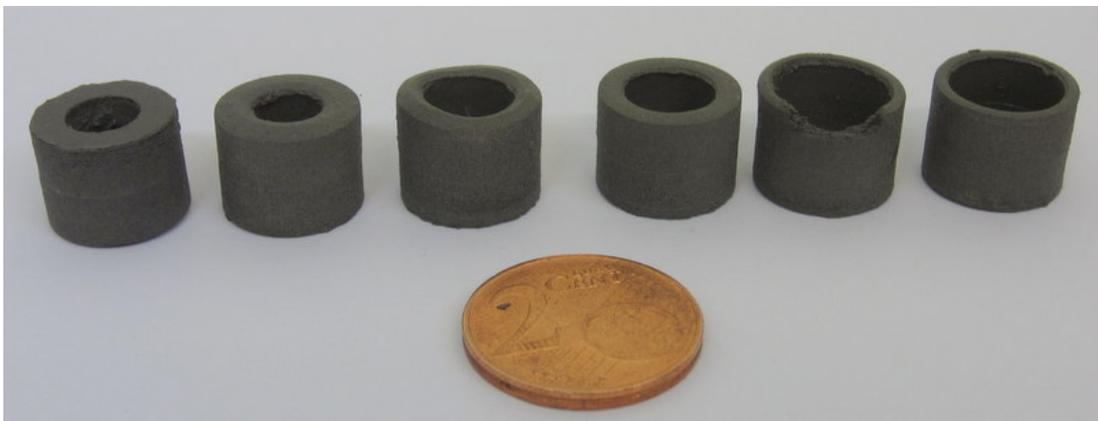


Abbildung 4-5 Hohlzylinder mit Wandstärken 1; 1,5; 2mm PDV27

Tabelle 4-2 Schlickerformulierung mit EOS MS1

PDV#	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RM3 [Gew. %]	6,2	8,2	3,6	3,0	3,1	2,8	2,9	3,2	4,2
L3 [Gew. %]	7,8	10,3	4,5	3,8	3,8	3,6	3,6	3,3	2,5
PA4 [Gew. %]	6,6	8,8	3,8	3,2	3,2	2,9	3,0	3,0	3,0
HPMC [Gew. %]	1,0	3,0		2,0	2,2	2,0	2,0	0,3	0,3
K69 [Gew. %]					0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
MS1 [Gew. %]	78,5	69,7	88,1	88,0	87,8	88,6	88,5	90,1	89,9
Füllgrad [Vol. %]	32,7	23,6	49,1	49,8	49,6	51,6	51,2	54,5	54,2
PDV#	10	11	12	13	14	15	16	17	18
RM3 [Gew. %]	3,9	3,0	4,3	5,9	5,9	5,4	9,2	9,7	9,4
L3 [Gew. %]	2,5	3,6	5,2	0,0	0,7	1,2	1,2	0,0	0,0
PA4 [Gew. %]	3,1	3,2	4,5	6,4	5,9	5,9	9,0	10,8	10,7
HPMC [Gew. %]	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,8	1,5
K69 [Gew. %]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
MS1 [Gew. %]	90,1	89,7	85,4	87,2	87,1	87,0	79,7	78,6	78,2
Füllgrad [Vol. %]	54,7	53,5	43,6	47,8	47,6	47,3	34,6	33,1	32,8
PDV#	19	20	21	22	23	24	25	26	27
RM3 [Gew. %]	13,9	7,4	5,8	6,5	6,5	6,0	7,8	4,7	5,3
L3 [Gew. %]	0,0	1,0	2,0	1,7	1,8	1,7	2,2	3,1	1,7
PA4 [Gew. %]	7,0	7,2	5,9	6,4	6,5	6,1	7,8	4,7	5,3
HPMC [Gew. %]	1,2	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4
K69 [Gew. %]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MS1 [Gew. %]	77,8	83,7	85,8	84,8	84,7	85,7	87,5	87,1	87,2
Füllgrad [Vol. %]	32,5	40,9	44,6	42,9	42,6	44,6	48,3	47,2	47,8

4.2 Zweite Messreihe mit PMCtec <63µm Pulver

Das von der Firma PMCtec zu Verfügung gestellte Metallpulver weist unter den verwendeten Pulvern den größten Korndurchmesser auf. Die Form des Pulvers ist nicht sphärisch (Abbildung 3-10) und das damit verbundene Verhältnis von Volumen zu Oberfläche steigt. Die ansteigende Oberfläche benötigt dadurch auch mehr flüssige Anteile um eine ausreichende Viskosität vorzuweisen, um bearbeitbar zu sein. Dies führt zu einem geringeren Füllgrad, der unter ca. 30 Vol. % liegt. Der größere Anteil der organischen Komponenten hat auch zur Folge, dass sich beim Entbindern mehrere Bestandteile thermisch zersetzen müssen, was eine Prozessverlängerung zur Folge hat. Die kantige Geometrie der Partikel führt zu einer noch kürzeren Lebensdauer der Wanne, gleichfalls wie die zu große Körnung.

Aus Summer dieser Aufgelisteten Faktoren, erfolgt keine Durchführung von Versuchen, außer der Schlickermischung.

4.3 Dritte Messreihe mit dem Pulver der Deutschen Edelstahlwerke

Bei der dritten Messreihe mit dem 316L-Pulver, mit einer Dichte von $7,80\text{g/cm}^3$, von den deutschen Edelstahlwerken mit der Kennung Fe-Basis-P AS 4-P7LC, ist das Augenmerk auf die Verarbeitbarkeit dieses feinkörnigen Pulvers, mit der DLP-Technologie, gerichtet. Die mittlere Korngröße ist wesentlich kleiner, als die in den ersten zwei Messreihen, mit einem $d_{50}=14,21\mu\text{m}$.

Die ersten Belichtungstests führten zu keinem Ergebnis, trotz Belichtungszeiten bis zu 100 Sekunden. Lediglich die rückwärtsbelichtete Schicht haftet an der Bauplattform. Da die Belichtungsintensität und Belichtungszeit schon am Maximum waren, war der letzte zu ändernde Parameter die Schichthöhe oder die Software. Wegen mangelnden Erfolgs mit den anfänglichen probierten Schichthöhen von $50\mu\text{m}$ kam ein Software-Update. Die Belichtungszeit der Bau- und Basisschicht wurde auf 40 Sekunden und die Rückwärtsbelichtung auf 25 Sekunden erhöht. Selbst dieser Schritt führte zu keinem Umschwung. Erst durch die Reduktion von 50 auf $25\mu\text{m}$ hafteten die ersten Schichten aneinander. Weiterhin für ein großes Problem sorgte die Parallelität zwischen Wanne und Bauplattform. Bestreicht man die Bauplattform mit dem nieder viskosen R11 (envisionTEC, Deutschland) und führt eine manuelle Rückwärtsbelichtung, im abgesenkten Zustand, führt dies zum Ausgleich der Schräge. Erst nach diesem Schritt startet der Baujob und füllt den Schlicker ein. Die Verbindung zwischen dem R11 und dem Metallschlicker stellt keine Schwierigkeiten dar.

Bei den Schlickermischungen mit der Kennung PDVA variiert der Füllgrad des Metallpulvers zwischen 43 und 49,5 Vol. %. Das Monomer PA4 wurde mit fortlaufenden Schlickermischungen gesteigert, auf Kosten des Weichmachers L3 und dem Vernetzer RM3. Prinzipiell führten alle Schlickerformulierungen zu einem Ergebnis. Es stellte sich heraus, dass die mit Abstand am

besten Resultate, mit einer neuen Wanne zu erzielen sind. Die Abnutzung der Wanne steigt stark mit der geringeren Schichthöhe von 25 μ m.

Tabelle 4-3 Maschinenwerte

Maschinenwerte	
Belichtungsintensität	3800 [-]
Belichtungszeit Bauschichten	35000 [msec]
Belichtungszeit Basisschichten	25000 [msec]
Kippgeschwindigkeit Runter Wanne	150 [steps/sec]
Kippgeschwindigkeit Rauf Wanne	500 [steps/sec]
Drehgeschwindigkeit Wanne	4000 [steps/sec]
Anpressdruck	100 [N]
Rückwärtsbelichtung	25000 [msec]

Des Weiteren fällt auf, das zum Ende hin des Baujobs, also mit steigender Schichtenanzahl, der Baukörper eine unterschiedliche Färbung vorweist. Dies lässt sich auf eine Sedimentation der schweren Metallpartikel, im Schlicker zurück zu führen. Mit der Erhöhung des Verdickungsmittel HPMC (Hydroxypropylmethylcellulose) kann man gezielt gegen dieses Absetzen der Teilchen vorgehen. Bei einem Füllgrad bis zu 10% der Organik mit dem Verdickungsmittel verlangsamt sich die Sedimentation klar, aber kann nicht komplett kompensiert werden. Ein weiterer Schritt wie diesem Phänomen entgegen zu steuern, ist der Einsatz desselben Weichmachers, nur mit einer höheren molaren Masse. Dadurch steigt die Länge der Molekülkette und somit die Viskosität.

In der Formulierung mit der Kennung PDVA11 ist der mit Abstand höchste Füllgrad von 58,5 Vol. % Metallpulver getestet worden. Der Anteil der metallischen Partikel war zu hoch, dass nicht die gesamte Schichthöhe von 25 μ m aushärtet.

Tabelle 4-4 Schlickerformulierung mit dem Pulver der DEW

PDVA#	1	2	3	4	5	6	7
RM3 [Gew. %]	5,31	5,89	5,04	4,97	4,12	4,05	3,72
L3 [Gew. %]	1,67	1,85	2,13	1,97	4,10	3,84	3,60
PA4 [Gew. %]	5,31	5,88	5,19	5,13	4,22	4,42	4,07
HPMC [Gew. %]	0,39	0,43	0,38	0,04	0,37	0,41	0,39
K69 [Gew. %]	0,08	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07	0,09
AS4 PLC [Gew. %]	87,25	85,86	87,18	87,82	87,12	87,21	88,13
Füllgrad [Vol. %]	47,81	44,84	47,57	48,91	47,19	47,42	49,55
PDVA#	8	9	10	11	12	13	
RM3 [Gew. %]	3,96	4,01	3,87	2,74	4,43	5,22	
L3 [Gew. %]	3,15	2,88	2,98	2,09	3,16		
L3 M _n ~1000 [Gew. %]							1,16
PA4 [Gew. %]	4,26	5,21	5,17	3,62	6,27	8,92	
HPMC [Gew. %]	0,45	0,40	0,42	0,00	0,49	2,18	
K69 [Gew. %]	0,10	0,11	0,10	0,07	0,11	0,11	
AS4 PLC [Gew. %]	88,09	87,40	87,46	91,47	85,54	82,42	
Füllgrad [Vol. %]	50,02	47,91	48,04	58,51	43,97	41,29	

4.4 Vierte Messreihe mit dem Osprey-Pulver

Diese 316L-Pulver der Firma Osprey weist einen minimal kleineren Durchschnittswert als das Pulver der DEW mit $d_{50}=12,93\mu\text{m}$ vor. Prinzipiell sind auch die Schlickereigenschaften, dem aus der Messreihe III, sehr ähnlich. Der anfänglich getestete Füllgrad an 316L-Pulver von 50 Vol. % ist bearbeitbar. Anlässlich der Schwierigkeiten beim Entbindern folgte eine Reduzierung des Füllgrades auf rund 40 Vol. %. Es folgte auch ein weiteres Software-Update. Die Drehung der Wanne nach jedem Belichtungszyklus war nicht mehr auf 360° limitiert.

Tabelle 4-5 Maschinenwerte

Maschinenwerte	
Belichtungsintensität	3800 [-]
Belichtungszeit Bauschichten	35000 [msec]
Belichtungszeit Basisschichten	25000 [msec]
Kippgeschwindigkeit Runter Wanne	150 [steps/sec]
Kippgeschwindigkeit Rauf Wanne	5000 [steps/sec]
Drehgeschwindigkeit Wanne	4000 [steps/sec]
Anpressdruck	100 [N]
Rückwärtsbelichtung	25000 [msec]
Distanz Drehung $22860 \Rightarrow 360^\circ$	21717 [-]

Tabelle 4-6 Schlickerformulierung mit dem Osprey-Pulver

PDVO#	1	2	3	4	5	6	7
RM3 [Gew. %]	4,82	5,02	5,09	4,50	4,99	5,21	4,96
L3 [Gew. %]	1,61	1,72	3,62	3,18	3,49	0,00	3,35
PA4 [Gew. %]	4,76	5,11	7,16	6,32	7,12	10,34	7,22
HPMC [Gew. %]	0,36	0,38	0,60	0,49	1,30	1,36	1,36
K69 [Gew. %]	0,06	0,07	0,13	0,11	0,13	0,13	0,10
Osprey [Gew. %]	88,38	87,69	83,39	85,40	82,96	82,97	83,01
Füllgrad [Vol. %]	50,46	48,81	39,99	43,69	39,50	39,93	39,61

4.5 Fünfte Messreihe mit μ MIM-Pulver der Firma Sandvik-Osprey

Diese sonderangefertigte Pulver mit wesentlich kleineren Korndurchmessern als alle anderen zur Verfügung gestandenen metallischen Pulvern, weist einen Durchschnittswert von $d_{50}=5,90\mu\text{m}$ vor. Grundsätzlich folgt auch dieses Pulver dem Normalverteilungsgesetz, welches durch die Gauß'sche Glockenkurve beschrieben wird (Abbildung 3-15). Die Erkenntnis dieses Pulvers ist, dass der Feinanteil ein Durchdringen des Lichtstrahls durch Reflexion, unmöglich macht. Trotz einer Verdoppelung des Gehalts an Photoinitiator steuerten die Belichtungstest zu keinem Ergebnis.

4.6 Wanne

In Abbildung 4-6 sind die infolge eines Bauprozesses entstandenen Defekte an der Folie gut erkennbar. In diesem Fall ist die Wanne nicht um 360° gedreht, sondern jeweils um 18° weniger als eine volle Umdrehung. Ein Grund für diese Kerben kann sein, dass vor allem die größeren Körner in der Suspension über die definierte Schichthöhe der polymerisierten Schicht hinausragen und bei der nächsten Schicht, wenn die Bauplattform wieder abgesenkt wird in die Folie eindringt. Dies kann so weit führen, dass die Wanne wie in Abbildung 4-6 aussieht. In dieser Abbildung ist sehr gut der Abdruck der Zahnkrone (Kap. 3.5) wieder zu erkennen.

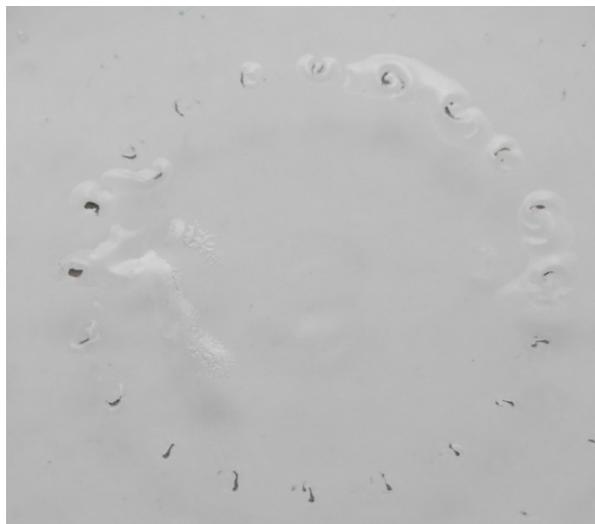


Abbildung 4-6 Zerstörte Wanne

Mit einer Umdrehung von weniger als einer ganzen Umdrehung, gelingt es mehrere Stellen der Wanne einzusetzen. Andernfalls würde innerhalb weniger Schichten der Defekt an einer bestimmten Position anwachsen und die Wahrscheinlichkeit, dass die Struktur nicht bis zum geplanten Ende erstellt werden kann, steigt. Des Weiteren bildet sich in dieser Kerbe eine Art Keil (in Abbildung 4-7 und Abbildung 4-4 erkennbar) aus: in der Mitte des Körpers stets am Höchsten und zum Rand hin abnehmend. Von Schicht zu Schicht nimmt die Höhe dieses Keils zu und zerstört die Wanne somit auch fortlaufend.

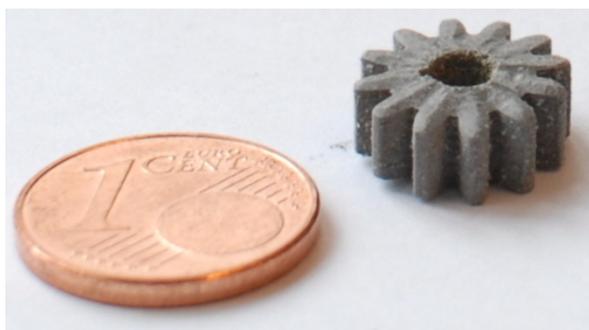


Abbildung 4-7 Baukörper mit einer Kuppe

Im Kraftverlauf (Abbildung 4-8) ist der Anstieg der Anpresskräfte mit der Schichtzunahme gut erkennbar. Je nach der eingestellten Schichthöhe, Schichtanzahl und der zu belichtende Fläche steigen diese Kräfte. Diese Anpresskräfte führen zu den Defekten an der Wannenoberfläche

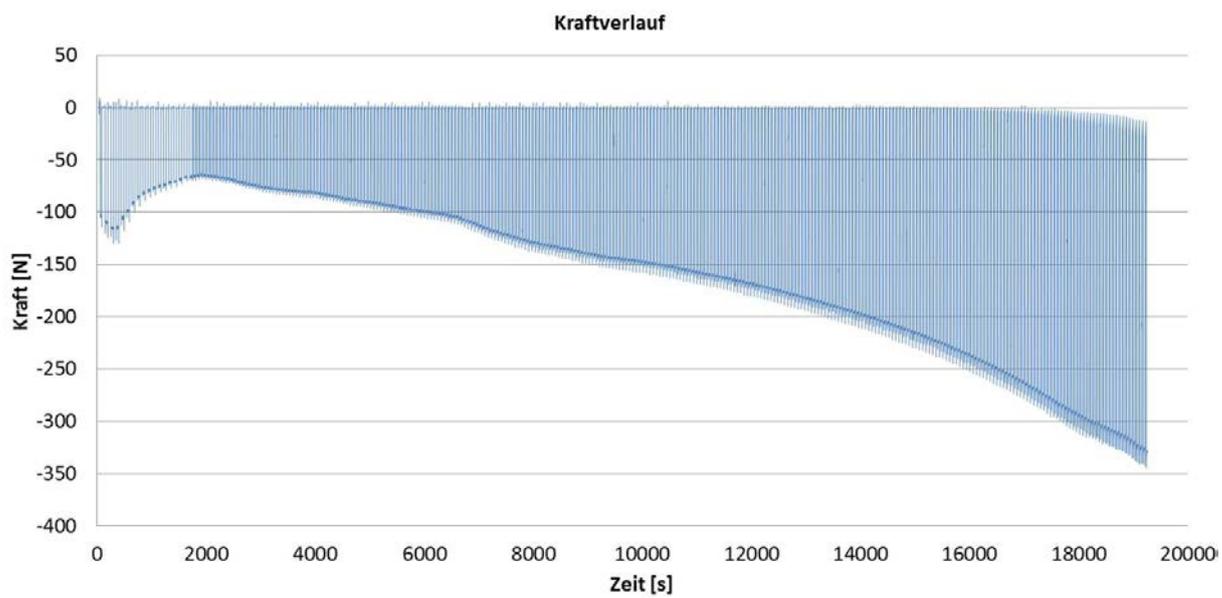


Abbildung 4-8 Anstieg der Anpresskräfte mit der Schichtzunahme

4.7 Entbindern

Die Grundlage aller Entbinderungsversuche ist ein erfolgreich angewandtes Entbinderungsprofil im Bereich der Keramik. In einer Arbeit [25] sind Bauteile mittels Generativer Fertigung mit derselben Organik gefertigt worden. Lediglich der Füllstoff unterscheidet sich. Anstelle des metallischen Füllstoffs, kam β -Tricalciumphosphat zum Einsatz. Da sich beim Entbindern nur die organischen Bestandteile verflüchtigen, ist dieses Profil der Ausgangspunkt der ersten Versuche. Mit einem Halteplateau bei 120°C und in den restlichen Bereichen mit einer konstanten Heizrate von 0,2°C/min bis 400°C kam es zu einer totalen Zerstörung des sog. Bräunlings (Abbildung 4-9).

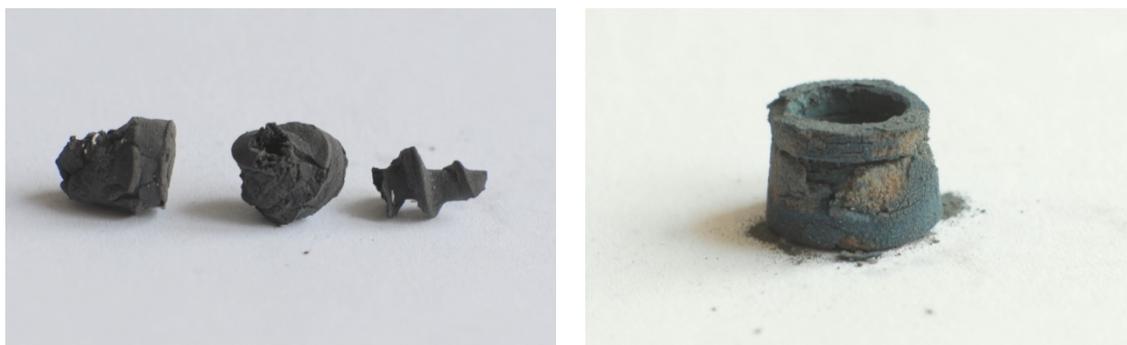


Abbildung 4-9 Zerstörter Braunling

Nach dem ersten Misserfolg ist mit Hilfe eines Buches [20] ein weiteres Entbinderungsprofil, mit einem anschließenden Sinterprofil [26], erstellt worden (Abbildung 4-10). Ein Entbindern und Sintern unter gleicher Atmosphäre ist nicht möglich (Kap. 3.4). Bis 450°C und 90min ist die Atmosphäre Argon und ab den zweiten 90min bei dieser Temperatur wechselt die Atmosphäre auf Wasserstoff.

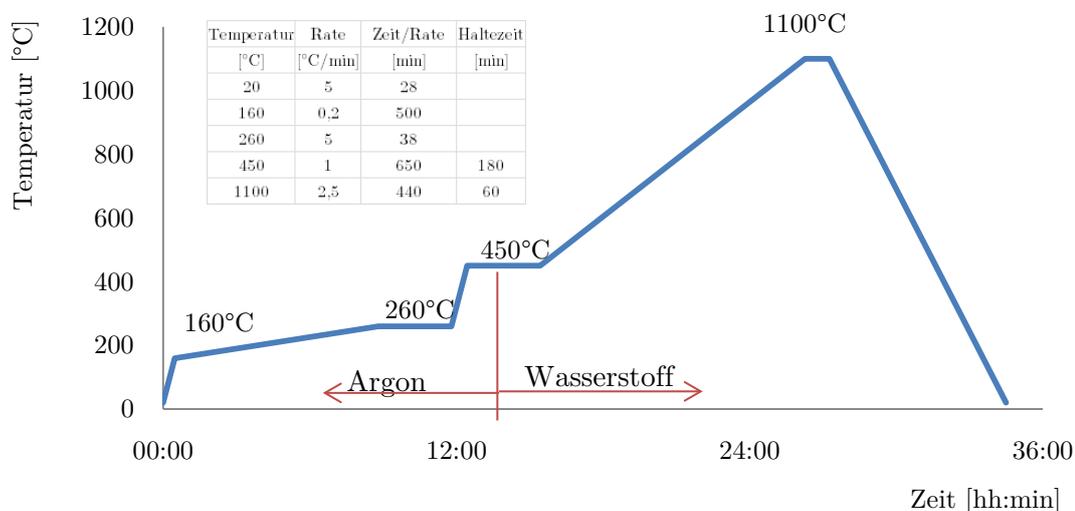


Abbildung 4-10 Erstes Sinterprofil

Die Ergebnisse des ersten Sinterversuchs sind folgende:

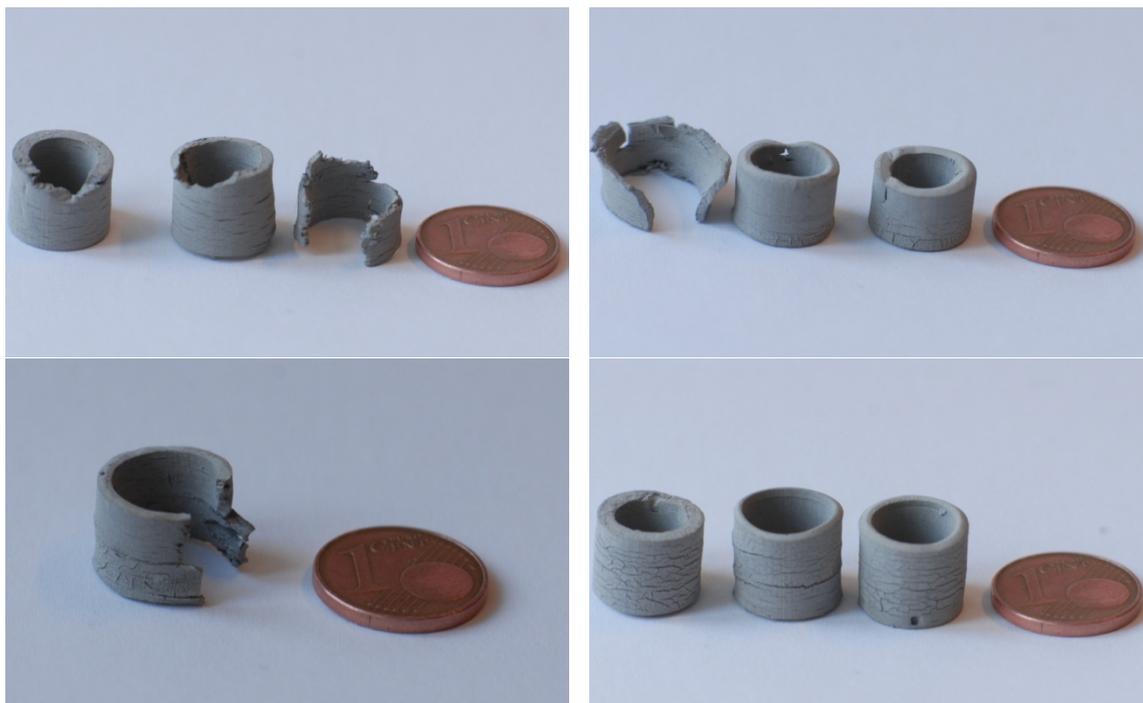


Abbildung 4-11 Gesinterte Metallteile

Der festzustellende Schrumpfung sollte laut Literatur [27] bei einer niedrigen Heizrate und einer maximalen Sintertemperatur von 1100°C mit ähnlicher Korngröße bei rund 6% liegen. Natürlich ist diese Messung nicht sehr genau, da wie auf den Fotos (Abbildung 4-11) gut erkennbar ist, die Hohlzylinder rissig sind.

Tabelle 4-7 Schrumpfung der Hohlzylinder

Proben#	[mm]	Außendurchmesser [%]
PDVA5	s=1,5	8,0
	s=2,0	8,8
PDVA7	s=1,5	8,8
	s=2,0	8,0
PDVA8	s=1,5	8,8
	s=2,0	9,5

Infolge dieses zweiten Ergebnisses folgten vertiefende thermische Untersuchungen mittels TMA und TGA (Kap. 2.5)

Für den ersten TGA-Versuch reicht eine langsame Heizrate von 0,1°C/min aus. Je langsamer die Heizrate gewählt wird, umso genauere sind die Erkenntnisse. Bei zu hohen Temperaturschritten sind die Anfangs- und Endbereiche einer verflüchtigen Komponente nicht exakt erkennbar. Der erste Probezylinder mit einer Masse von 284mg ergab einen leichten Massenverlust bis 100°C, der ab dieser Temperatur stark zunimmt und ab ca. 380°C ein Ende nimmt. Der Gewichtsverlust unter 100°C, lässt sich dadurch erklären, dass sich in einer der

Komponenten kleine Mengen an Wasser befinden. Über 100°C nimmt der Gewichtsverlust stark zu, da die erste verflüchtigende Komponente, der Weichmacher, verdunstet und erste Kanäle frei macht.

Ein Zylinder mit Durchmesser und Höhe von 10mm und ebenfalls einer Heizrate von 0,1°C/min führt zu teilweise recht ähnlichen Resultaten. Bis zu einer Temperatur von 105°C dehnt sich der Prüfzylinder minimal aus, bis eine sprunghafte Größenänderung von statten geht. Danach verliert er rund 0,5% an Höhe es folgen viele schlagartige Längenänderungen. Diese sprunghaften Änderungen kommen bei einer Temperatur von rund 170°C zum Erliegen und ein stetiger Abfall endet bei ca. 250°C. Zwischen 300°C und 370°C nimmt die Länge nochmals um ~2% zu.

Diese schlagartigen Längenänderungen lassen sich durch entstehende Risse, die infolge von zu hohen Gasdrücken im Baukörper entstehen, erklären. Durch diesen Druck im Inneren, zufolge der Phasenumwandlung der zu verflüchtigen Komponente, bilden sich kleine Hohlräume. Bei zu schneller Erwärmung besteht nicht genügend Zeit, dass die Drücke sich langsam, durch die zuvor entstanden Mikrokanäle, verflüchtigen. Der Grünling weist eine sehr hohe Festigkeit auf, überschreiten nun aber die entstandenen Spannungen die Festigkeitswerte der Grünlings Matrix, kommt es zu den Rissen am Baukörper.

Diese zwei Ergebnisse der ersten TGA- und TMA-Versuche sind im folgen Diagramm (Abbildung 4-12) übereinander gelegt.

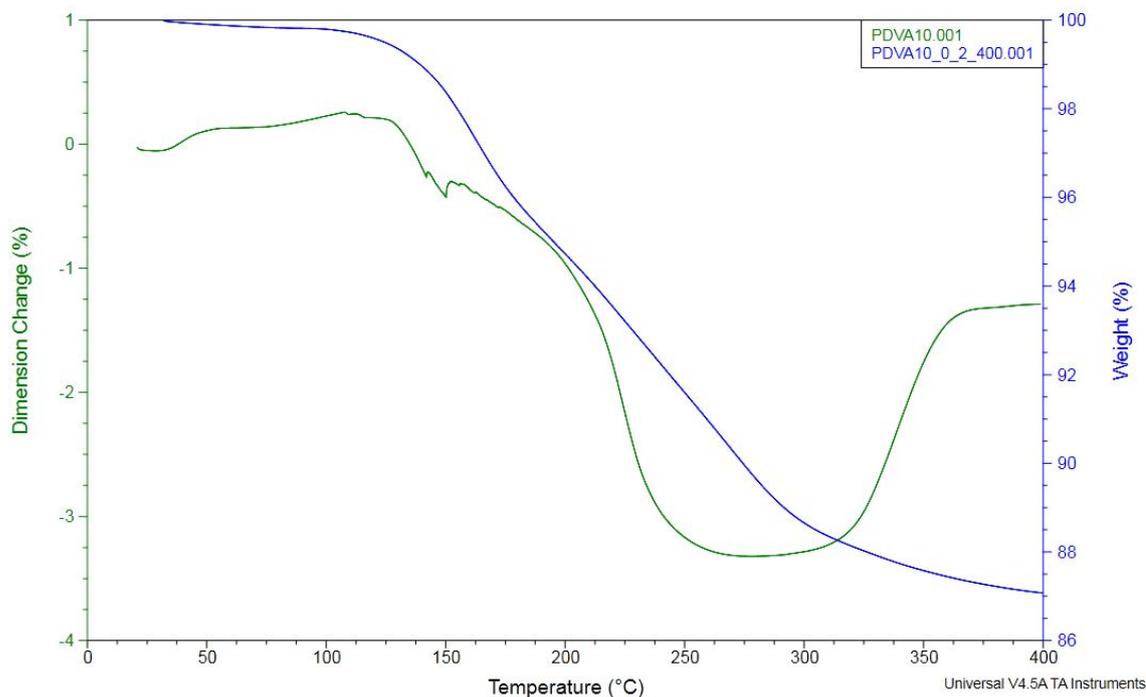


Abbildung 4-12 TMA (grün) & TGA (blau) Kurve mit konstanter Heizrate 0,1°C/min

Bei der zweiten TMA (Abbildung 4-13) ist die Heizrate bis 125°C erhöht worden, da in diesem Bereich, aus dem ersten Versuch erkennbar, keine Fehler auftreten, und außerdem ein Halteplateau eingefügt. Wegen der höheren Heizrate im ersten Temperaturbereich, steigt die Ausdehnung auf ein dreifaches (1,7%). Nach einer dreistündigen Haltephase nimmt die Geschwindigkeit der Längenänderung stark ab, jedoch nicht weit genug, da in der ersten Phase der Temperaturzunahme sprunghafte Längenänderungen lesbar sind und der entnommenen Probezylinder zahlreiche Risse an der Oberfläche vorweist.

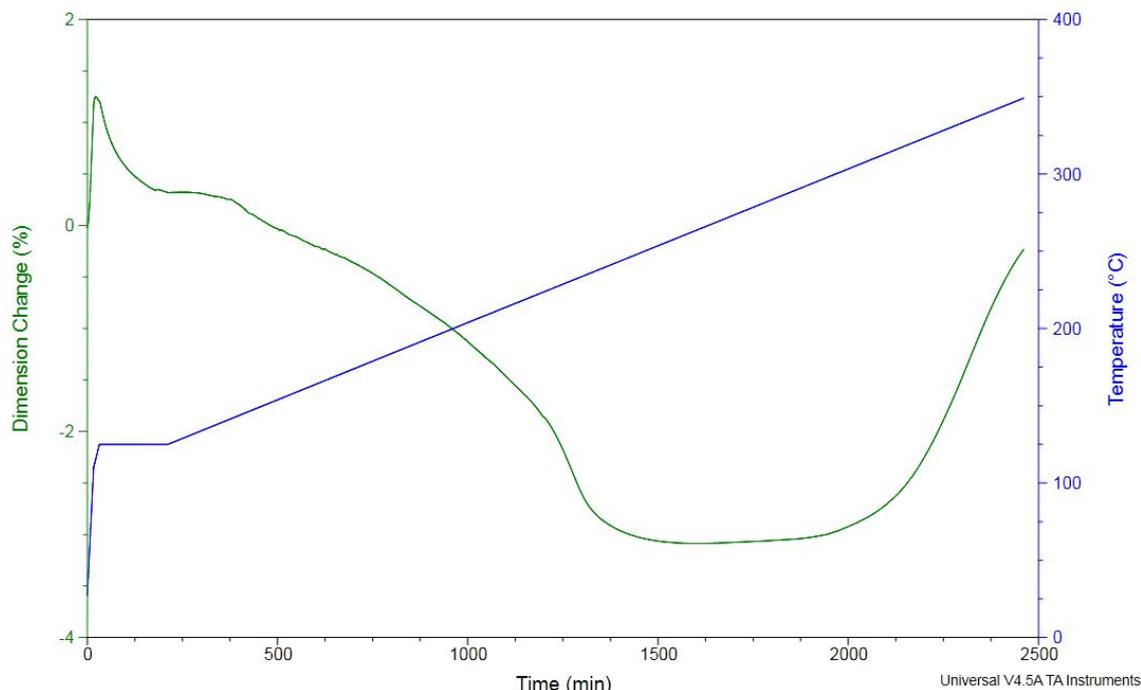


Abbildung 4-13 TMA Kurve PDVA10_2

Tabelle 4-8 Method Log PDVA10_2

1	Force	0.050 N
2	Ramp	5.00°C/min to 110.00°C
3	Ramp	1.00°C/min to 125.00°C
4	Isothermal	for 180.00 min
5	Ramp	0.10°C/min to 350.00°C
6	End of method	

Eine Reduzierung der Heizrate auf $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ vermindert auch den ersten Peak auf unter 1% Längenänderung in vertikaler Richtung. Innerhalb der zehnstündigen Haltephase bei 125°C sind mehrere Defekte aus der TM-Analyse (Abbildung 4-14) ablesbar.

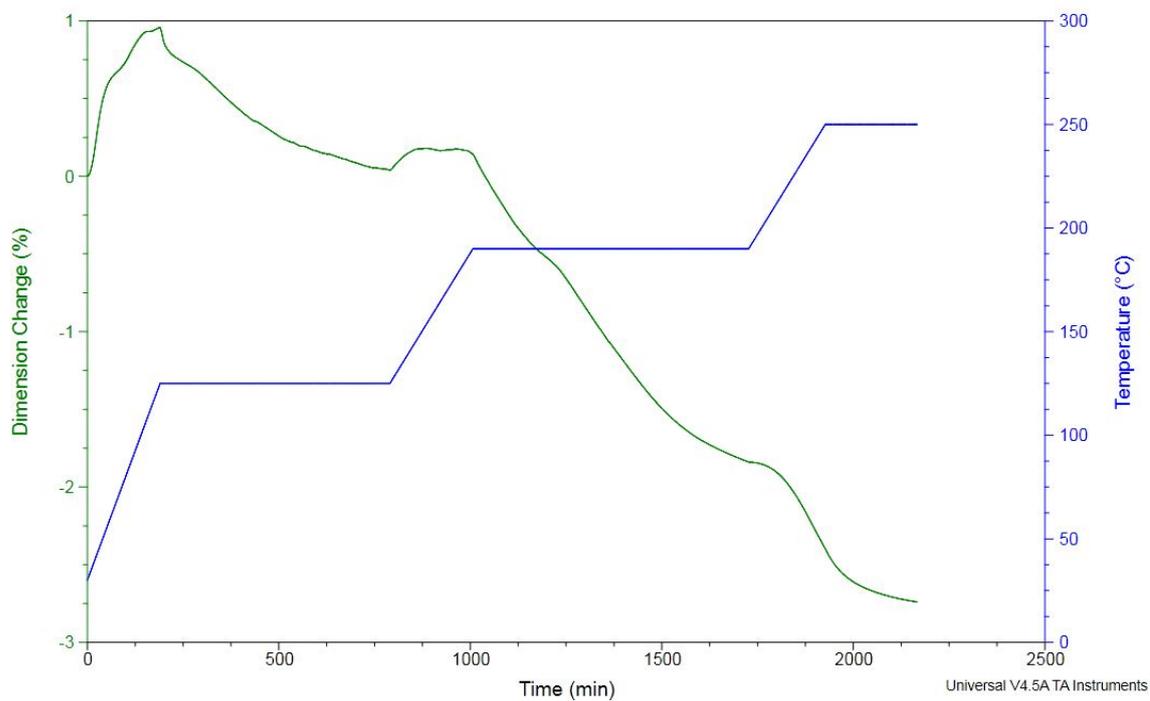


Abbildung 4-14 TMA Kurve PDVA10_3

Tabelle 4-9 Method Log PDVA10_3

1	Force	0.050 N
	Ramp	$0.50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 125.00°C
2	Isothermal	for 600.00 min
3	Ramp	$0.30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 190.00°C
4	Isothermal	for 720.00 min
5	Ramp	$0.30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 250.00°C
	Isothermal	for 240.00 min
6	End of method	

Für die folgenden Analysen (Abbildung 4-15) hat der Bereich unter 125°C absolute Wichtigkeit. Der Versuch PDVA10_4 mit drei Halteplateaus bis 100°C zeigt erste Klarheiten auf. Jedoch der letzte Schritt bei PDVA10_5 deutet auf ein weiteres Plateau unter 117°C hin. Außerdem beträgt die Längenänderung gegenüber den Versuchen zuvor bis 125°C nur noch 0,2%.

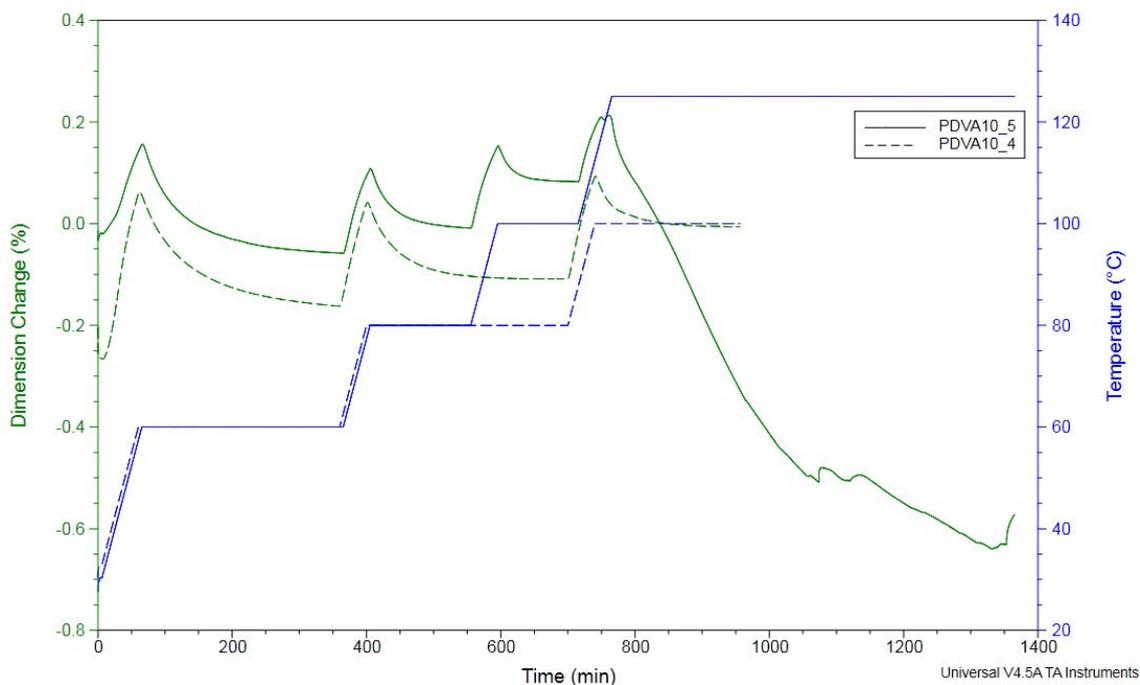


Abbildung 4-15 TMA Kurve PDVA10_4 & 5

Tabelle 4-10 Method Log PDVA10_4 & 5

		PDVA10_4	PDVA10_5
1	Force	0.100 N	0.100 N
2	Ramp	0.50°C/min to 60.00°C	0.50°C/min to 60.00°C
3	Isothermal	for 300.00 min	for 300.00 min
4	Ramp	0.50°C/min to 80.00°C	0.50°C/min to 80.00°C
5	Isothermal	for 300.00 min	for 150.00 min
6	Ramp	0.50°C/min to 100.00°C	0.50°C/min to 100.00°C
7	Isothermal	for 216.33 min	for 120.00 min
8	Ramp		0.50°C/min to 125.00°C
9	Isothermal		for 600.00 min
10	End of method		

Die Änderung für die folgende Analyse (Abbildung 4-16) ist eine Optimierung der ersten drei Plateaus und einem weitem Schritt auf 115°C. Der Versuch PDVA10_6 verfügt über eine zu kurze Haltephase bei einer Temperatur von 100°C, da bei der nächsten Haltphase Risse auftreten. Die Modifikation bei PDVA10_7 ist eine Verlängerung im Bereich von 100°C und eine maximale Temperatur von 105°C.

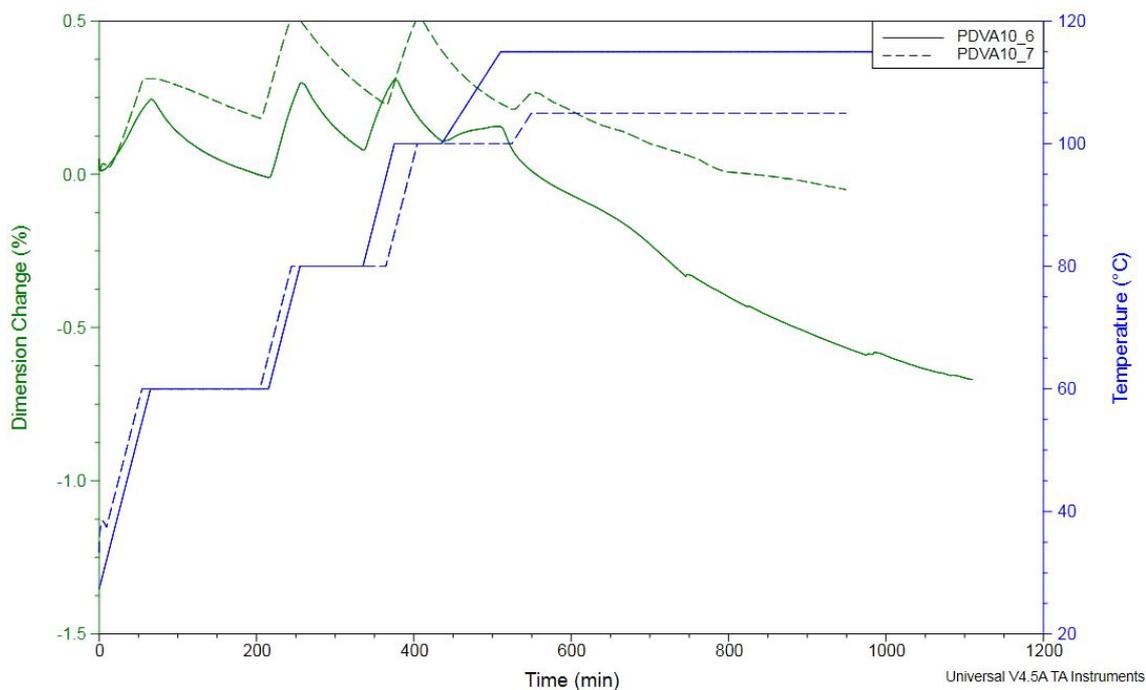


Abbildung 4-16 TMA Kurve PDVA10_6 & 7

Tabelle 4-11 Method Log PDVA10_6 & 7

	PDVA10_6	PDVA10_7	
1	Force	0.100 N	0.100 N
2	Ramp	0.50°C/min to 60.00°C	0.50°C/min to 60.00°C
3	Isothermal	for 150.00 min	for 150.00 min
4	Ramp	0.50°C/min to 80.00°C	0.50°C/min to 80.00°C
5	Isothermal	for 80.00 min	for 120.00 min
6	Ramp	0.50°C/min to 100.00°C	0.50°C/min to 100.00°C
7	Isothermal	for 60 min	for 1200 min
8	Ramp	0.20°C/min to 115.00°C	0.20°C/min to 105.00°C
9	Isothermal	for 600.00 min	for 400.00 min
10	End of method		

Selbst das mittlerweile sehr aufwendige Temperaturprofil (Abbildung 4-17) und Beseitigung von sprunghaften Längenänderungen führt zu Rissen. Für eine maximale Temperatur von 150°C sind knappe drei Tage zu verbuchen und die Dimensionsänderung schreitet ungebremst voran.

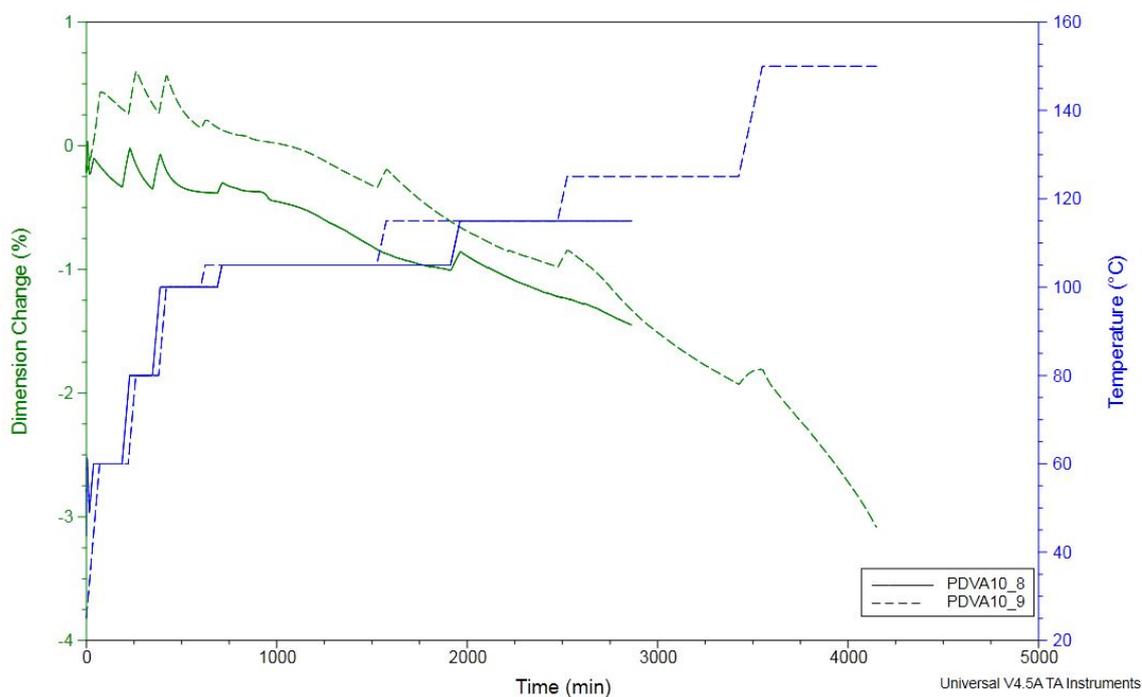


Abbildung 4-17 TMA Kurve PDVA10_8 & 9

Tabelle 4-12 Method Log PDVA10_8 & 9

	PDVA10_8	PDVA10_9
1	Force	0.100 N
2	Ramp	0.50°C/min to 60.00°C
3	Isothermal	for 150.00 min
4	Ramp	0.50°C/min to 80.00°C
5	Isothermal	for 120.00 min
6	Ramp	0.50°C/min to 100.00°C
7	Isothermal	for 300 min
8	Ramp	0.20°C/min to 105.00°C
9	Isothermal	for 1200.00 min
10	Ramp	0.20°C/min to 115.00°C
11	Isothermal	for 900.00 min
12	Ramp	0.20°C/min to 125.00°C
13	Isothermal	for 900.00 min
14	Ramp	0.20°C/min to 150.00°C
15	Isothermal	for 600.00 min
17	Isothermal	

Nach diesen zahlreichen und sehr zeitintensiven thermomechanischen Analysen ist eine Verbesserungstendenz erkennbar, jedoch sind die Prüfkörper noch nicht rissfrei.

Aus zeitlichen Gründen ist es nicht möglich das TGA-Gerät mehrere Wochen zu belegen, deshalb ist eine manuelle thermogravimetrische Analysen (Abbildung 4-18) am Carbolite (Kap. 2.6) durchgeführt worden, mit mindestens zwei Messpunkten pro Tag für 21 Tage. Der Gewichtsverlust über die Zeit soll Aufschluss geben, wie lange die einzelnen Komponenten benötigen, bis kein messbarer Anteil mehr, im System vorliegt. Dies erfolgt bei vier verschiedenen Haltepunkten unter 230°C. Je schneller der Temperaturanstieg, desto schneller ist der Gewichtsverlust, unter dem Risiko, dass Risse entstehen. In der Literatur wird von Entbinderungszeiten beim Pulverspritzguss von wenigen Stunden bis maximal wenigen Tagen gesprochen. Dabei ist darauf zu achten, dass bei diesen Verfahren ein Füllstoffanteil von bis zu 60 Vol. % erreicht wird, und somit die Zeit des Entbinderns kürzer sein müsste. Aus den zuvor gesammelten TG- und TM-Analysen sind einige kritische Temperaturen bereits bekannt, auf denen dieses Modell aufbaut. Des Weiteren ist es nicht außer Acht zu lassen, dass Flüssigkeiten auch unterhalb ihres Siedepunktes verdampfen können, dies ist alles nur eine Frage der Zeit. Dieses Phänomen fällt beim ersten langen Halteplateau, bei 100°C, auf. Zwischen den Kurven mit und ohne Lösungsmittel L3 ist ab 100°C ein klarer Unterschied erkennbar, somit muss das Lösungsmittel die erst flüchtige Komponente sein. Dieser Siedebereich (Kap. 3.6.2) des verwendeten L3 Mn~1000 g/mol ist nicht bekannt, aber ab einer Temperatur von 100°C klar beginnend. Erst nach 50 Stunden bei dieser Temperatur ist der Massenverlust vernachlässigbar klein. Es zeichnen sich bereits erste Streuungen, von bis zu 2 Gew. %, ab. Im Laufe des Entbinderungsprozess nimmt die Streuung noch zu. Dies lässt sich auf eine nicht optimale Schlickerdurchmischung zurückführen bzw. Sedimentation der Metallpartikel. Bei 125°C verflüchtigt sich weiterhin noch keine Harzrmischung. Ein minimaler Massenverlust ist aber auch bei den vier Proben ohne L3 zu vermerken. Einerseits setzt er sich dadurch zusammen, dass bei der manuellen Gewichtsbestimmung, an der Analysewaage, kleine Mengen an der Waage und Pinzette haften bleiben und andererseits das Pulver einen geringen Wasseranteil besitzt.

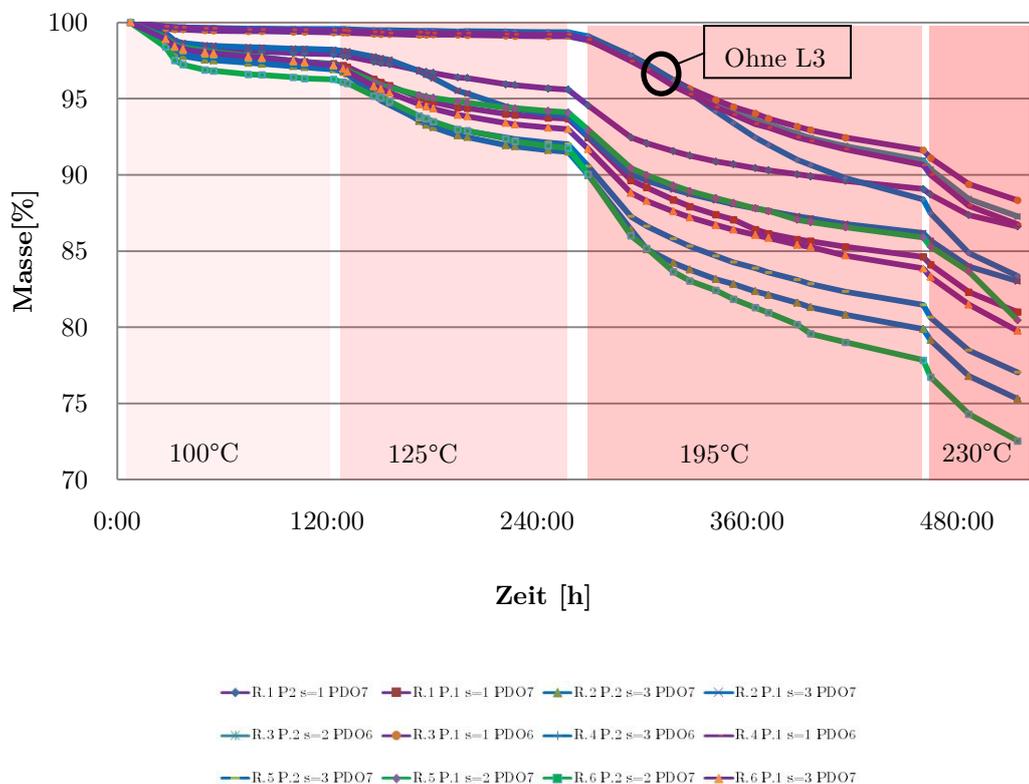


Abbildung 4-18 Manuelle TG-Analyse

Tabelle 4-13 Temperaturprofil Langzeitversuch

Temperatur [°C]	Rate [°C/min]	Zeit/ Rate [min]	Haltezeit [min]	Zeit total [hh:min]
20	0,1	400		400
60	0,1	200	120	720
80	0,1	200	120	1040
100	0,1	250	6700	7990
125	0,1	700	7470	16160
195	0,1	350	11480	27990
230	0,1		2950	30940

Mit einer Heizrate von 0,1 °C/min wird das nächste Plateau bei 195 °C angesteuert. In diesem Bereich sind erste, feine Risse zu bemängeln. Die Massenverluststreuung bei den acht Prüfkörpern mit L3, nimmt bis zu 12 Gew. % an. Gleichzeitig beginnt die Verbrennung der Harzmischung. In den gesamten 190 Stunden beträgt der Massenverlust, an Harzmischung und L3, rund 8 Gew. %. Spätestens beim letzten Plateau, bei 230°C, sollte das restliche Lösungsmittel verdampft sein.

Ein Füllgrad von 40 Vol. % Metallpulver, bei PDVO6 und PDVO7 (Kap. 4.4), ergibt rund 83 Gew. %. Alle acht Prüfkörper mit L3 haben zu diesem Zeitpunkt bereits mehr als die restlichen 17 Gew. % verloren, nämlich bis zu 28 Gew. %. Natürlich ist zu berücksichtigen, dass der Zusammenhalt der Struktur bei 230°C nur noch sehr schwach gegeben ist und bei jeder Wägung immer mehr loses Pulver vom Körper abrieselt und somit das Ergebnis verfälscht.

Die Prüfkörper ohne L3 weisen nach diesem Versuch nicht mehr Risse auf, als die mit Lösungsmittel. Die Prüfkörper mit folgender Bezeichnung:

◆ R.1 P.2 s=1 PDO7 ■ R.1 P.1 s=1 PDO7 ▲ R.2 P.2 s=3 PDO7 ✕ R.2 P.1 s=3 PDO7

sind 40 Sekunden belichtet und mit einer Schichthöhe von 35µm gebaut worden. Die restlichen mit 25 Sekunden und einer Schichthöhe von 25 µm.

Die besten Ergebnisse verzeichnen, bei diesen Hohlzylinderstrukturen, die Versuche mit einer Schichthöhe von 35µm, sind aber trotzdem nicht rissfrei.

4.8 Zweiter Sinterversuch

Für diesen Versuch sind Zahnräder, Rohrkrümmer, Zahnkrone, Hohlzylinder und Bioschrauben (Kap. 3.5) mit einer Schichthöhe von 25µm gefertigt worden. Das Entbinderungsprogramm (Tabelle 4-14 Vorentbinderung ist vom Langzeitversuch (Tabelle 4-13) verfeinert worden.

Tabelle 4-14 Vorentbinderung

Temperatur [°C]	Rate [°C/min]	Zeit/Rate [min]	Haltezeit [min]	Zeit total [min]
20	1	40		40
60	0,5	40	120	200
80	0,2	100	120	420
100	0,2	125	3000	3545
125	0,1	550	4560	8655
180	0,1	150	1800	10605
195	0,1		6000	16605

Nach diesem Vorentbinderungsprozess (Tabelle 4-13), der 276 Stunden lang andauerte sind bereits Risse (Abbildung 4-19, links) mit freiem Auge erkennbar. Weitere Strukturzerstörungen nach dem Sintern, mit dem Sinterprofil in Abbildung 4-20, sind in Abbildung 4-19 rechts erkennbar.

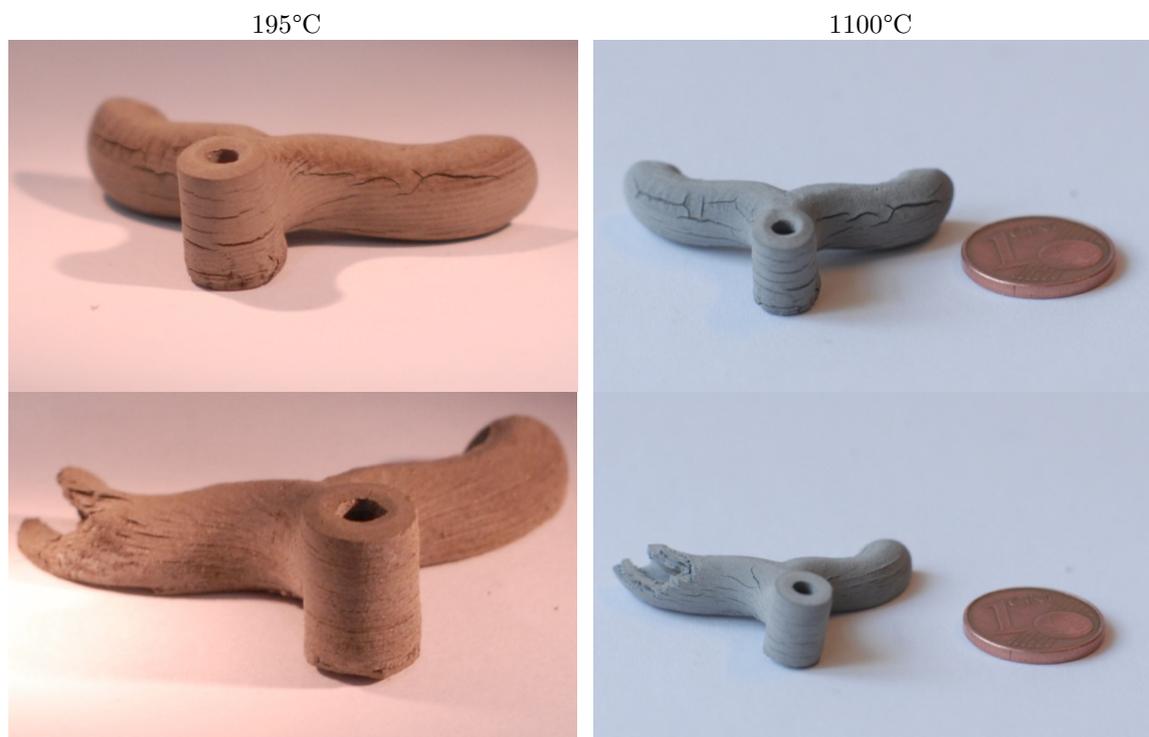


Abbildung 4-19 Risse vor und nach dem Sintern



Abbildung 4-20 Zweites Sinterprofil

In der folgenden Tabelle 4-16 ist ein höherer Gewichtsverlust bei den kleineren, leichteren Bauteilen ablesbar. Gleichzeitig sind diese auch dünnwandiger.

Tabelle 4-15 Gewichtsverlust beim Sintern

		Grünling	bei 195°C	bei 195°C	bei 1100°C	bei 1100°C
		Gewicht [g]	Gewicht [g]	Δ Gewicht [%]	Gewicht [g]	Δ Gewicht [%]
Rohrkrümmer	1	6,40057	5,9937	6,4	5,51199	13,9
	2	6,98121	6,5402	6,3	6,02342	13,7
	3	8,7353	8,0631	7,7	7,43166	14,9
Bioschraube	1	0,98536	0,902	8,5	0,81805	17,0
	2	0,94359	0,8623	8,6	0,78215	17,1
Zahnkrone		0,42982	0,3944	8,2	0,34535	19,7
Krümmer		0,67833	0,6116	9,8	0,53354	21,3

Ein sehr interessantes Ergebnis ist in der Abbildung 4-21 erkennbar. Die Hohlzylinder mit unterschiedlicher Wandstärke haben ihre zylindrische Form beim Sinterprozess verloren und sind in Hohlkegel übergegangen. Die beim Bauprozess ersten generierten Schichten weisen einen größeren Durchmesser auf, als die zum Ende hin erstellten Schichten. Dies lässt sich vermutlich wieder auf eine schlechte Durchmischung des Schlicker zurückführen. Die Homogenität zu Beginn, sowie der Partikelfüllgrad, nehmen mit der Zeit ab. Dadurch ist in den fortgeschrittenen Schichten mehr Organik zu verbrennen und weniger Material beim Sintern vorhanden. So lässt sich der größere Schrumpf, an dem in Baurichtung unteren Bereich, erklären.

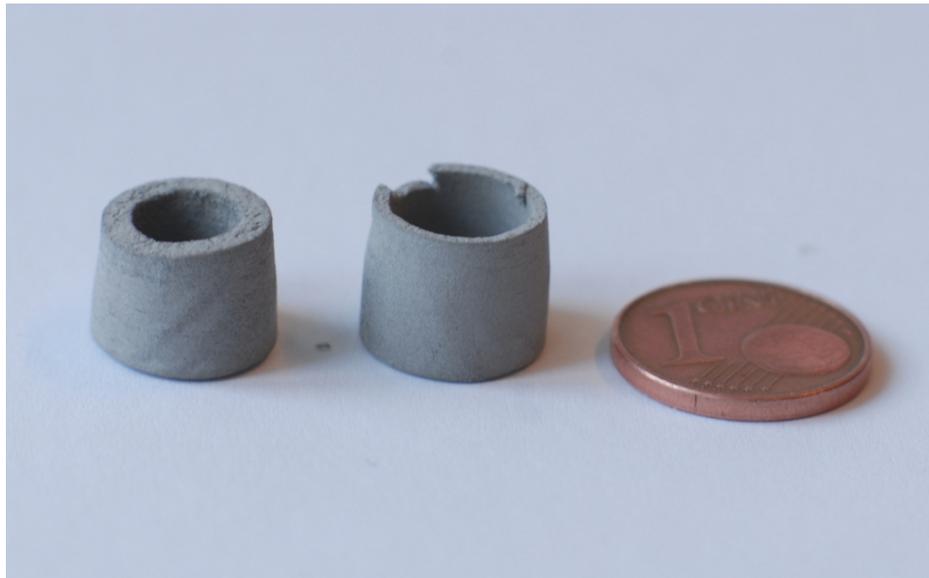


Abbildung 4-21 Gesinterte Hohlzylinder

5 Diskussion

In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Verarbeitung metallisch gefüllter Photopolymere mit lithographiebasierter Fertigung möglich ist. Bei der Herstellung der Grünteile konnte bereits eine sehr gute Bauteilqualität erreicht werden, die anschließende thermische Prozessierung führt aber noch zu Defekten im endgültigen Bauteil. Aber es lassen sich mehrere Aspekte zusammenfassen, die die Grundlage für weitere Arbeiten darstellen können.

- Wanne

Die erste wichtige Erkenntnis ist die Wanne, die Form für die Speicherung des zu verbauenden Schlickers. Mehrere Wochen haben vermutlich funktionierende Schlickermischungen zu keinem Ergebnis geführt wegen einer für den Bauprozess nicht geeigneten Folie. Diese Folie zeichnet sich zwar durch teflonähnliche Eigenschaften aus, aber an der Oberfläche bleiben oftmals Rückstände, die einen weiteren Bauprozess unmöglich machen. Die besten Ergebnisse sind mit der FEP 500C-Folie erzielt worden. Außerdem ist von extremer Wichtigkeit eine möglichst ebene Oberfläche, die erst mit der neuen Aluminiumform produzierbar, zu haben.

- Metallpulver

Unter den vier verschiedenen sphärischen Metallpulvern stellte sich eines beim Bauprozess als besonders geeignet heraus. Das Pulver mit dem größten Korndurchmesser weist die besten Baueigenschaften auf. Mit einem $d_{50}=31\mu\text{m}$ und einer Schichthöhe von $50\mu\text{m}$ ist ein schneller Bauprozess und gute Schichthaftung garantiert (Abbildung 5-1).



Abbildung 5-1 Bioschraube aus EOS-MS1-Pulver

Diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass mit dem μ -MIM-Pulver (Kap. 3.1.4) keine Erfolge erzielt worden sind. Bei einem gegebenen Volumen weist die Kugel die kleinste Oberfläche auf. Somit sind auch höhere Füllgrade zu erreichen, da die zu benetzende Oberfläche minimal ist und die Viskosität niedrig bleibt. Aus diesem Grund zeichnet sich das sphärische Pulver aus und die

Wannenoberfläche wird nicht so sehr beschädigt, wie mit einem kantigen Korn. (Abbildung 3-10).

- Schlickerformulierung

Bei der Auswahl der geeignetsten organischen Schlickerkomponenten ist noch ein großes Verbesserungspotenzial vorhanden. Mit dem Anstieg der Viskosität, durch das höhere Molekulargewicht des Lösungsmittels und die Erhöhung des Verdickungsmittels, hat sich die Sedimentation auf Kosten der Schichthaftung (Abbildung 5-2) verbessert. Die verwendeten Monomere führen im polymerisierten Zustand zu einer sehr festen Matrix. Bei der Polymerisation mit den eingesetzten Monomeren werden rund 60% der Doppelbindungen umgesetzt [30]. Die restlichen Bindungen werden erst bei erhöhter Temperatur, also beim Entbindern, aktiv und dies führt zu einer thermischen Polymerisation. Dies führt zu einer zusätzlichen Verfestigung des Grünlings, die ein Maximum zwischen 100 und 200°C annimmt. Der Ansatz um diesen Effekt entgegenzuwirken, ist der Einsatz von anderen („weicheren“) Monomeren. Auch beim Verdickungsmittel kann variiert werden.

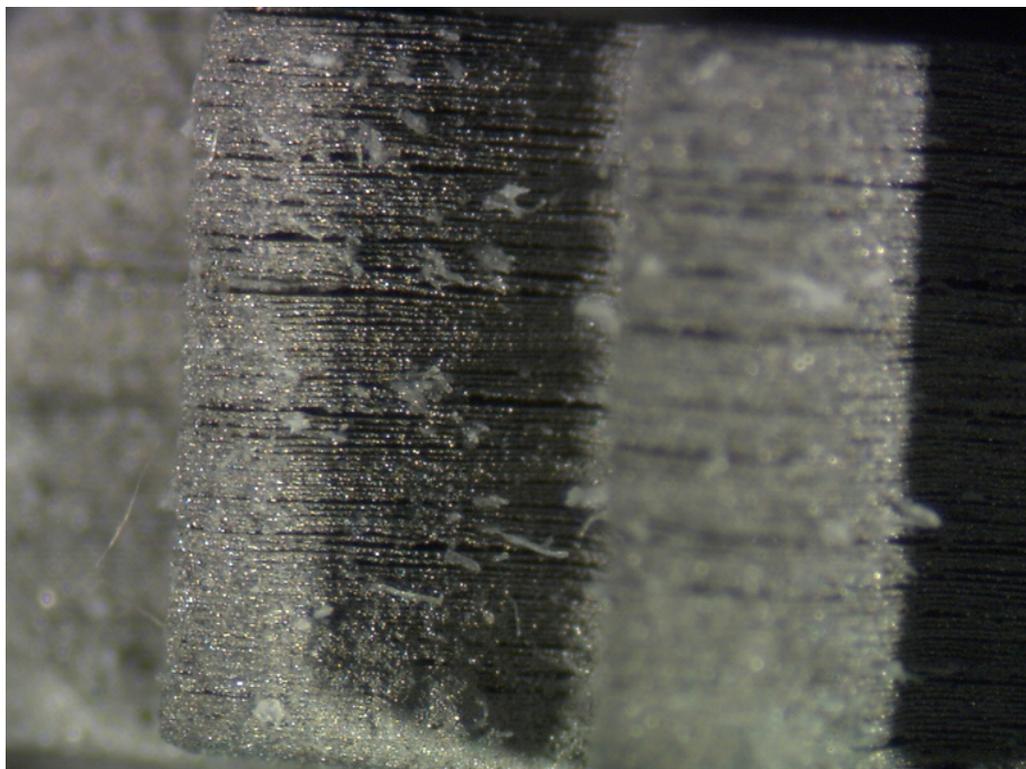


Abbildung 5-2 Schichthaftung Zahnrad

- Bauparameter

Messungen zufolge ist die Lichtintensität am Blueprinter 5 deutlich schwächer als bei den anderen Geräten an der TU-Wien. Da die andern Anlagen meist belegt waren und keine Wanne zu Verfügung stand, sind Versuche an diesen Blueprintern leider ausgeblieben. Durch die höhere Intensität verkürzt sich die Belichtungsdauer. Da diese sehr hoch, bzw. am Maximum der zu variierenden Parameter ist, wären solche Vergleichstest sehr von Bedeutung. Könnte man durch die höhere Intensität größere Durchhärtungstiefen erreichen, könnte man auch eine größere Schichtdicke einstellen, die wiederum die Lebensdauer der Wanne verlängern würde.

Mit einer langsamen Abkippgeschwindigkeit reduziert man die Abziehkräfte und minimiert das Risiko, dass sich der Bauteil von der Bauplattform löst. Anders ist er bei der Kippgeschwindigkeit zur Bauplattform, hier ist der maximale Wert vertretbar.

Eine geringere Umdrehung als 360° der Wanne ist nicht wirklich von Vorteil, da mit zunehmender Kraft ein einzelnes Ereignis die Wannenoberfläche zerstören kann. Es folgt daraus, dass nicht nur eine Stelle der Oberfläche beschädigt wird, sondern ein Vielfaches davon. Für den Bauteil bestehen kaum Vorteile. Dadurch keine exakte ebene Oberfläche beim Wannenaufbau garantiert werden kann, führt die geringere Umdrehung als 360° zu minimal unterschiedlichen Schichthöhen.

- Rakelsystem

Ein entscheidender Punkt ist die Sedimentation im Schlicker. Der Abstand zwischen Rakelsystem und Wannenoberfläche beträgt ein paar hundert Mikrometer. Somit werden die abgesunkenen Partikel, die sich unterhalb der Rakel befinden, nicht von neuem im System durchmischt. Das selbst modifizierte Rakelsystem mit einem zusätzlichen Draht, der an der Wannenoberfläche streift, führte nur zu einer zusätzlichen Beschädigung der Wanne. Zielführend ist das derzeit entwickelte Rakelsystem, das in einer gesonderten Dissertationsschrift [30] beschrieben wird. Dabei sollen mehrere versetzte Wischer, vor der Rakel, auch Rückstände von der Wannenoberfläche beseitigen. Dies könnte bei den metallischen Schlickern zu einer besseren und vor allem während des gesamten Bauprozesses durchgehenden Durchmischung führen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Prinzip der generativer Fertigung [1]	3
Abbildung 2-2 Prinzip der Stereolithographie [4]	4
Abbildung 2-3 Lasersintern Schema [6]	5
Abbildung 2-4 Mikrospiegel.....	5
Abbildung 2-5 Spiegelstellungen.....	6
Abbildung 2-6 Schema Blueprinter [9]	8
Abbildung 2-7 Blockschaltbild der Funktion des Blueprinter [7].....	10
Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der Kettenpolymerisation [10].....	11
Abbildung 2-9 Bildung der Radikale [10]	11
Abbildung 2-10 Startreaktion der radikalischen Kettenpolymerisation [10]	12
Abbildung 2-11 Kettenübertragungsfunktion [10]	12
Abbildung 2-12 Rekombination.....	13
Abbildung 2-13 Disproportionierung [10]	13
Abbildung 2-14 Grundsätzlicher Aufbau eines Photopolymers [9].....	14
Abbildung 2-15 TMA Anlage 2940 TA-Instruments.....	15
Abbildung 2-16 TGA-Messgerät.....	16
Abbildung 2-17 Carbolite HRF 7/22.....	16
Abbildung 3-1 Reflexion und Absorption des Pulvers [14].....	18
Abbildung 3-2 316L mit Satelliten	19
Abbildung 3-3 Korngrößenverteilung EOS MS1 [16]	20
Abbildung 3-4 Korngrößenverteilung Osprey [16].....	20
Abbildung 3-5 Korngrößenverteilung AS4	21
Abbildung 3-6 Korngrößenverteilung Sandvik Osprey.....	21
Abbildung 3-7 EOS MaragingSteel MS1 50x	22
Abbildung 3-8 EOS MaragingSteel MS1 200x.....	22
Abbildung 3-9 PMCTec 50x.....	22
Abbildung 3-10 PMCTec 200x	22
Abbildung 3-11 Osprey 200x	22
Abbildung 3-12 Osprey 400x	22
Abbildung 3-13 Deutsche Edelstahlwerke 200x.....	23
Abbildung 3-14 Deutsche Edelstahlwerke 400x.....	23
Abbildung 3-15 µMIM Sandvik 8000x.....	23
Abbildung 3-16 µMIM Sandvik 3200x.....	23
Abbildung 3-17 REM Aufnahmen von den verschiedenen Metallpulvern.....	23
Abbildung 3-18 Aushärtungstiefe einer spezielle Keramik-Harz Suspension [17]	24
Abbildung 3-19 Zerstörung der Struktur beim Entbindern.....	25
Abbildung 3-20 Prozessschritte zur Herstellung dichter Metallen mittels Photopolymere (Stampfl, 2011)	26
Abbildung 3-21 Physica MCR-301 [23]	27
Abbildung 3-22 Rheologie Messung.....	28
Abbildung 3-23 Baujob Zylinder	30
Abbildung 3-24 Baujob Hohlzylinder	30
Abbildung 3-25 Baujob Zahnrad	31
Abbildung 3-26 Baujob Bioschraube	31
Abbildung 3-27 Baujob Rohrkrümmer	32

Abbildung 3-28 Support Rohrkrümmer.....	32
Abbildung 3-29 Baujob Zahnkrone.....	33
Abbildung 3-30 Chemische Eigenschaften SR 492	34
Abbildung 3-31 Chemische Strukturformel SR492 [22]	34
Abbildung 3-32 Chemische Eigenschaften PPG.....	35
Abbildung 3-33 Chemische Strukturformel PPG [23]	35
Abbildung 3-34 Chemische Eigenschaften HPMC.....	35
Abbildung 3-35 Chemische Strukturformel HPMC	35
Abbildung 3-36 Chemische Strukturformel UDMA [24].....	36
Abbildung 3-37 Wannenform	37
Abbildung 3-38 Trennlack (li.), 2 Komponenten Silikonkautschuk (mi., re.)	37
Abbildung 3-39 Wanne.....	38
Abbildung 4-1 Aushärtungstiefen	40
Abbildung 4-2 Organische Anteil im Schlicker.....	40
Abbildung 4-3 Bioschraube PDV23.....	42
Abbildung 4-4 Zylinder H5D10	43
Abbildung 4-5 Hohlzylinder mit Wandstärken 1; 1,5; 2mm PDV27.....	43
Abbildung 4-6 Zerstörte Wanne	50
Abbildung 4-7 Baukörper mit einer Kuppe.....	50
Abbildung 4-8 Anstieg der Anpresskräfte mit der Schichtzunahme	51
Abbildung 4-9 Zerstörter Braunling	52
Abbildung 4-10 Erstes Sinterprofil	52
Abbildung 4-11 Gesinterte Metallteile.....	53
Abbildung 4-12 TMA (grün) & TGA (blau) Kurve mit konstanter Heizrate 0,1°C/min	54
Abbildung 4-13 TMA Kurve PDVA10_2	55
Abbildung 4-14 TMA Kurve PDVA10_3	56
Abbildung 4-15 TMA Kurve PDVA10_4 & 5	57
Abbildung 4-16 TMA Kurve PDVA10_6 & 7	58
Abbildung 4-17 TMA Kurve PDVA10_8 & 9	59
Abbildung 4-18 Manuelle TG-Analyse	60
Abbildung 4-19 Risse vor und nach dem Sintern	62
Abbildung 4-20 Zweites Sinterprofil.....	63
Abbildung 4-21 Gesinterte Hohlzylinder	64
Abbildung 5-1 Bioschraube aus EOS-MS1-Pulver	65
Abbildung 5-2 Schichthaftung Zahnrad	66

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Legende Blueprinter	8
Tabelle 4-1 Maschinenwerte	41
Tabelle 4-2 Schlickerformulierung mit EOS MS1.....	44
Tabelle 4-3 Maschinenwerte	46
Tabelle 4-4 Schlickerformulierung mit dem Pulver der DEW.....	47
Tabelle 4-5 Maschinenwerte	48
Tabelle 4-6 Schlickerformulierung mit dem Osprey-Pulver.....	48
Tabelle 4-7 Schrumpf der Hohlzylinder	53
Tabelle 4-8 Method Log PDVA10_2	55
Tabelle 4-9 Method Log PDVA10_3	56
Tabelle 4-10 Method Log PDVA10_4 & 5	57
Tabelle 4-11 Method Log PDVA10_6 & 7	58
Tabelle 4-12 Method Log PDVA10_8 & 9	59
Tabelle 4-13 Temperaturprofil Langzeitversuch.....	61
Tabelle 4-14 Vorentbinderung	62
Tabelle 4-16 Gewichtsverlust beim Sintern.....	63

Literaturverzeichnis

- [1] J. Stampfl, Solid Freeform Fabrication, Wien: TU Wien, 2011.
- [2] A. Gebhardt, Generative Fertigungsverfahren, München: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [3] J. H. P. D.-W. C. Hyun-Wook Kang, „Sensors and Actuators A: Physical,“ Elsevier, USA, Republic of Korea, 2011.
- [4] D. P. a. S. Dimov, Rapid Manufacturing, London: Springer-Verlag, 2001.
- [5] D. S. Ian Gibson, „Rapid Prototyping Journal,“ Emerald, Hong Kong, 2012.
- [6] A. Gebhardt, Additive Manufacturing, München: Carl Hanser Verlag, 2012.
- [7] J. Patzer, Generative Fertigung von keramischen Bauteilen für dentale Anwendung, Wien: TU Wien, 2011.
- [8] T. Instruments, „DMD 101 - Introduction to DMD technology,“ 2009.
- [9] S. Gruber, *Generative Fertigung*, Wien: TU Wien, 2012.
- [10] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure, München: Carl Hanser, 2007.
- [11] S. Seidler, Nichtmetallische Werkstoffe, Wien: TU Wien, 2008.
- [12] I. f. C. u. Biochemie 2012, „Chemie Freie Universität-Berlin,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/polyradi.htm>. [Zugriff am 16 10 2012].
- [13] H. C. W.F. Hemminger, Methoden der Thermischen Analyse, Braunschweig: Springer-Verlag, 1989.
- [14] S. Edelstahl, „Schoch Edelstahl,“ [Online]. Available: http://www.schoch-edelstahl.de/fileadmin/dokumente/pdf/SCHOCH_inox_2.pdf. [Zugriff am 26 11 2012].
- [15] R. Ebert, „microSINTERING- ein neues Verfahren der Mikrobearbeitung,“ Verbundprojekt Vakuum SLS, Chemnitz, Karlsruhe, 2010.
- [16] X. Z. C. Sun, „Experimental and numerical investigations on microstereolithography of,“ Journal of Applied Physics, American Institut of Physics, 2002.
- [17] D. C. Gierl, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe 1, Wien: TU Wien, 2012.
- [18] M. Hatzenbichler, Wiener Neustadt, Niederösterreich: fotec, 2012.
- [19] A. B. Y. A. P. L. L. L. T. Chartier, „Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics – Cured depth and width,“ ECERS, Saint Etienne du Rouvray Cedex, France, 2012.

-
- [20] H. Engineering 2012, „Hauschild Engineering,“ [Online]. Available: www.speedmixer.de. [Zugriff am 18 10 2012].
- [21] H. C. M. M. G. Sudip K. Samanta, „Thermo-physical characterization of binder and feedstock for single and multiphase flow of PIM 316L feedstock,“ Elsevier, India, 2011.
- [22] W. Schatt, Sintervorgänge, Düsseldorf: VDI Verlag, 1992.
- [23] R. M. German, Powder Metallurgy, Pennsylvania: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [24] J. P. H. N. Ch'ng, Sintering of particles of different sizes, Leicester: Elsevier, 2007.
- [25] Sartomer, „Sartomer Arkema Group,“ 2012. [Online]. Available: <http://www.sartomereurope.com/proddetail.asp?plid=1&prid=SR492>. [Zugriff am 05 11 2012].
- [26] Sigma-Aldrich, „Sigma Aldrich,“ [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/202304?lang=de®ion=AT>. [Zugriff am 05 11 2012].
- [27] A. Gasser, „Polymerisationsspannung und -schrumpf dentaler Füllungskomposite,“ Medizinischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, 2011.
- [28] G. Mitteramskogler, Generative Fertigung von Bauteilen aus TCP, Wien: TU Wien, 2011.
- [29] C. Gierl, Interviewee, *Sintern*. [Interview]. 4 6 2012.
- [30] N. L. K. K. S. T. Z.Y. Lio, Sintering activation energy of powder injection molded 316L stainless steel, Singapore: Pergamon, 2000.
- [31] R. Liska, Interviewee, [Interview]. 06 12 2012.
- [32] G. Mitteramskogler, Einfärben von keramischen Schlicker, Wien: TU Wien, 2012.
- [33] J. I. Wilkes, „Selektives Laserschmelzen zur generativen Herstellung von Bauteilen aus hochfester Oxidkeramik,“ Aachen, 2009.
- [34] „Anton Paar,“ [Online]. Available: http://www.anton-paar.com/Rheometer-der-MCR-Serie/Rheometer/60_Austria_de?product_id=45#Funktionalität. [Zugriff am 23 10 2012].