

Die mechanischen Eigenschaften von Stereolithographiematerialien während der Aushärtung

Von der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Johannes Eschl

aus München

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. P. Eyerer
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. E. Schmachtenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 2001

Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde
der Universität Stuttgart

Stuttgart 2002

Kurzfassung

Rapid- Prototyping-Verfahren (RP-Verfahren) ermöglichen eine automatisierte Herstellung von Bauteilen nach CAD-Daten. Insbesondere komplexe Bauteilgeometrien mit Freiformflächen, Hinterschnitten oder Hohlstrukturen können damit deutlich schneller und kostengünstiger hergestellt werden als mit konventionellen Verfahren. Diese, vor allem das Hoch-Geschwindigkeits-Fräsen (HSC, High Speed Cutting), geben jedoch den Maßstab für die Bauteilgenauigkeit und Oberflächengüte vor. Hierin sind die RP-Verfahren noch verbesserungswürdig.

Analog zur technischen Lithographie, zum Beispiel bei der Chip-Herstellung, erzeugt in der Stereolithographie ein Laser Strukturen auf einem lichthärtenden Harz (Photopolymer). Diese stellen einen ebenen Querschnitt des Bauteils dar. Um eine Schichtdicke abgesenkt und mit neuem Harz beschichtet, läßt sich darauf der nächste Querschnitt erzeugen. Der schichtweise Aufbau führt zusammen mit der Aushärtungsschwindung zu Verzug.

Der Polymerisationsvorgang und das Schwindungsverhalten von Stereolithographieharzen wurden in der Vergangenheit schon vielfältig untersucht. Es gelang jedoch nicht, das unterschiedliche Verzugsverhalten verschiedener Harze mit gleicher Schwindung zu erklären.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die durch die Schwindung verursachten Eigenspannungen die Verzugsursache sind und erklärt die beim schichtweisen Aufbau wirkenden Verzugsmechanismen sowie den Einfluß von Schwindung und Materialeigenschaften. Weiterhin wird ein epoxidbasiertes Material mit geringem Verzug (Somos 6110 von DSM) mit einem Acrylatharz (Silacur 1485 von Siemens) mit größerem Verzug in dieser Hinsicht verglichen.

Die Grundlage stellt eine eigens konstruierte Apparatur zur Untersuchung des Schwindungsverhaltens, der schwindungsbedingten Eigenspannungen und der Materialeigenschaften während der Aushärtung in der Stereolithographieanlage. Als Probekörper dienen Streifen mit einer Länge von 10 mm, einer Breite von 3 mm und einer bestrahlungsabhängigen Dicke von 0,1 bis 0,6 mm. Die Möglichkeiten dieser „Miniaturzugprüfmaschine“ wie die Messung der Linearschwindung, die Messung der beim behinderten Schwinden auftretenden Eigenspannungen (Kraftmessung) sowie die Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung mit anschließender Entspannung oder überlagerter Dehnung werden vorgestellt.

Bei der Messung der Schwindung wird die unterschiedliche Reaktionskinetik der Harzsysteme deutlich: Das Acrylatharz zeigt deutliche Inhibierung durch Sauerstoff, so daß zum Erreichen eines hohen Aushärtungsgrades hohe Bestrahlungsdosen notwendig sind. Das Epoxidharzsystem härtet nach der Belichtung in der Dunkelpolymerisation zu höherer Festigkeit aus als das Acrylatharz.

Die Experimente zeigen bei betragsmäßig ähnlicher Linearschwindung deutliche Unterschiede bei den Eigenspannungen von Acrylat- und Epoxidharz beim behinderten Schwinden.

Die Kraftmessung mit anschließender Entspannung ähnelt dem Standardkriechversuch und erlaubt die Beschreibung des mechanischen Materialverhaltens mittels des Burgers-Modells zu verschiedenen Aushärtezeiten. Die Parameter des rheologischen Modells sind somit zeitlich veränderlich und folgen dem Reaktionsumsatz. Da das Burgers-Modell je nach Wahl der Parameter sowohl flüssigkeitsähnliches als auch festkörperähnliches Verhalten darstellt, kann damit das flüssige Photopolymer wie auch die ausgehärtete Schicht beschrieben werden.

Die Fließfähigkeit der Harze während des Schwindens ist ausschlaggebend für die Verzugsneigung. Das Somos 6110 bleibt länger fließfähig, entstehende Spannungen können relaxieren und somit keinen Verzug bewirken. Die am Ende höhere Steifigkeit wirkt sich ebenfalls günstig auf die Bauteilgenauigkeit aus.

In den Experimenten können lediglich Schichten untersucht werden, das heißt, die über alle Belichtungsspuren gemittelte Linearschwindung und die äußeren Spannungen. Weiterhin können die Materialeigenschaften erst nach dem Ende des Belichtungs Vorganges ermittelt werden. Dies erfordert es, die Versuche mittels der Finite-Elemente-Methode zu simulieren, um die Vorgänge während der Belichtung und die Spannungen innerhalb der Schicht zu untersuchen.

Dabei ergibt sich neben der Spannungsverteilung innerhalb der Streifen, daß der Einfluß der Querkontraktionszahl gering ist und daß die Viskosität des umgebenden flüssigen Harzes den Zeitpunkt des Auftretens der Linearschwindung der Streifen beeinflusst.

Durch Anpassen der Simulation an die Messungen wurden die Materialeigenschaften der Belichtungsstreifen gefunden. Die zeitlichen Verläufe ähneln dabei den über alle Streifen gemessenen. Jedoch sind insbesondere die Viskositäten während der ersten Sekunden nach der Belichtung höher.

Das Materialmodell und die Modellierung mittels der FEM werden inzwischen in ähnlicher Weise angewandt, um die Aushärtevorgänge bei Duroplasten mit ähnlicher Problematik (Schwindung, Eigenspannung) zu untersuchen /1/. Beide können aber für alle Werkstoffe mit sich zeitlich ändernden Materialeigenschaften (Alterung, Temperaturabhängigkeit) angewandt werden.

Abstract

Based on their CAD description, parts can be manufactured automatically by Rapid prototyping processes. Parts with undercuts, hollow structures and free form surfaces especially can be manufactured quicker and cheaper than with conventional process such as high speed cutting. Conventional processes are the benchmark regarding the achievable accuracy, which is still the problem of rapid prototyping.

As in the production of micro chips, in stereolithography a laser cures structures on the surface of photocuring resins. These are plain slices of the part, which are lowered so that a new layer of resin can be applied and the next slice cured. The layer wise building of the part together with the polymerisation shrinkage are the reasons for distortion, known as curl.

Polymerisation and shrinkage of stereolithography resins have been widely researched. However, there remained no explanation as to the different curl behaviour of different resins.

This work shows that the internal stress due to the shrinkage causes distortion and explains the curl mechanisms as well as the influence of shrinkage and material properties. An epoxy based resin (Somos 6110 from DSM) with low curl is compared to an acrylate based material (Silacur 1485 from Siemens) with higher curl.

With a newly designed apparatus the shrinkage behaviour, the resulting stress when the shrinkage is hindered as well as material properties of resins can be examined during the curing process. Test geometry strips with a length of 10 mm, a width of 3 mm and a depth between 0,1 and 0,6 mm, according to the exposure, were utilised.

The shrinkage measurements illustrate the different reaction kinetics of the two resins. The acrylate shows inhibition by oxygen. To reach proper cure states high exposure is necessary, whereas dark reaction of the epoxy based material leads to a higher stiffness.

Although the linear shrinkage is almost the same, the measured stress of the acrylate resin is much higher than that of the epoxy. It is this stress that causes the distortion.

Stress measurements with additional relaxation can be used to describe the material properties with the Burgers model at different cure states. The parameters of the model change with time and follow the degree of polymerisation. Since the Burgers model can describe both fluid behaviour and rigid behaviour, it fits the liquid resins as well as the cured layers.

The viscosity of the resins during shrinking influences especially the curl behaviour. After the irradiation, the Somos 6110 remains in a liquid state for a longer time, less stress develop and thus less curl. Also the higher stiffness at the end of the reaction reduces the curl.

Since the experiments showed the shrinkage behaviour and the material properties only of the whole layer, FEM simulation was used to examine the processes taking place in each single scan track of the laser.

This leads to the stress distribution within the layer, the Poisson's ratio and the influence of the viscosity of the uncured resin on the shrinkage of the test parts.

Inhaltsverzeichnis

	Formelzeichen	
	Abkürzungen	
1	Einleitung	9
2	Das Stereolithographieverfahren	10
2.1	Verfahrensbeschreibung	10
2.2	Arbeitsschritte zur Erstellung von Stereolithographiebauteilen	11
2.2.1	Vorbereitung der Geometriedaten	11
2.2.2	Starten des Bauprozesses	13
2.2.3	Nachbehandlung (Postprocessing)	14
2.3	Der schichtweise Aufbau als Ursache des Bauteilverzugs	15
2.4	Materialien für die Stereolithographie - Anforderung - Übersicht	18
2.5	Radikalische und kationische Aushärtereaktion	21
2.6	Prinzip der lokalen UV- induzierten Polymerisation	23
2.6.1	Laserstrahlprofil	23
2.6.2	Begrenzung der Reaktion im Harz; Harzkennwerte	25
3	Methoden zur Messung des Reaktionsumsatzes von Stereolithographieharzen	29
3.1	Bestimmung des Reaktionsumsatzes in Bauteilen	30
3.1.1	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	30
3.1.2	Dichtemessung	31
3.1.3	Universalhärte mit Vickers-Prüfkörper; Mikrohärte	32
3.1.4	Extraktion	33
3.1.5	Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	33
3.2	Methoden zur Charakterisierung der Aushärtung von Harzen in der Stereolithographieanlage	36
4	Methode zur Untersuchung von Harzen während der Aushärtung in der Stereolithographieanlage hinsichtlich ihres Verzugsverhaltens	39
4.1	Versuchsaufbau	39
4.1.1	Anforderungen	39
4.1.2	Beschreibung der Meßapparatur	40
4.1.3	Das Meß- und Regelprogramm	42
4.2	Mögliche Versuche	42
4.2.1	Prüfkörper	42
4.2.2	Schwindungsmessung	43
4.2.3	Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung	46
4.2.4	Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung mit anschließender Entspannung	48
4.2.5	Kraftmessung mit überlagerter Deformation	50
4.3	Vergleichende Ergebnisse von Messungen an Acrylat- und Epoxidharz	53
4.3.1	Schwindungsmessung	53
4.3.2	Kraftmessung	55

4.3.3	Kraftmessung mit überlagerter Dehnung	57
5	Entwicklung eines rheologischen Modells unter Berücksichtigung des Aushärtezustandes	59
5.1	Rheologische Modelle	59
5.1.1	Idealelastische Festkörper (Hookescher Körper)	60
5.1.2	Idealviskose Flüssigkeiten (Newtonsche Flüssigkeiten)	60
5.1.3	Viskoelastische und linear-viskoelastische Stoffe	61
5.2	Burgers-Modell mit zeitlich veränderlichen Werkstoffparametern	64
5.3	Parameter- Identifikation	65
5.3.1	Parameterermittlung anhand der elastischen Dehnung	65
5.3.2	Parameterermittlung anhand der plastischen Dehnung	68
5.4	Vergleich von Acrylat- und Epoxidharz	68
5.5	Modellierung des Aushärte- und Verzugsverhaltens mit Hilfe der Finite Elemente Methode (FEM)	73
5.5.1	Modellbildung, Diskretisierung	73
5.5.2	Einfluß der Querkontraktionszahl	75
5.5.3	Einfluß der Eigenschaften des flüssigen Harzes und der Bauteilgeometrie auf die Schwindung	77
5.5.4	Simulation der Schwindungs-, Kraft- und Entspannungsversuche	80
6	Zusammenfassung und Ausblick	87
	Literaturverzeichnis	

Abkürzungen

A/D	Analog/Digital
Ar ⁺	Argon-Ionen
CAD	Computer Aided Design
DDK	Dynamische Differenz- Kalorimetrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DSM	Dehnmeßstreifen
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
E-Modul	Elastizitätsmodul
EP-Harze	Epoxidharze
FDM	Fused Deposition Modeling
FEM	Finite Elemente Methode
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HeCd	HeliumCadmium
HSC	High Speed Cutting, Hoch-Geschwindigkeits-Fräsen
IKP	Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, der Universität Stuttgart
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie
KV-Körper	Kelvin-Voigt-Körper
LASER	Light Amplifikation by Stimulated Emission of Radiation
NaCl-Fenster	Natriumchlorid-Fenster
Nd:YAG	Neodym:Yttrium-Aluminium-Granat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
RP-Verfahren	Rapid-Prototyping-Verfahren
STL-Format	Standard Triangulation Language-Format
TEM ₀₀	Transversalmode eines Lasers der Ordnung 0,0
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMA	Thermomechanische Analyse
UV-Laser	Ultraviolet-Laser

Formelzeichen

Symbol	Beschreibung	Einheit, Wert
c _D	Aushärtetiefe (engl. Cure Depth)	mm
D _P	Eindringtiefe (engl. Penetration Depth)	mm
E	Elastizitätsmodul	MPa
E ₀	Bestrahlungsdosis oder Bestrahlungsintensität	J/mm ²
E ₁	Hart-elastischer Modul	MPa
E ₂	Weich-elastischer Modul	MPa
E _C	Kritische Bestrahlungsdosis	J/mm ²
F	Kraft	N
f(t)	Kriechfunktion	
G	Schubmodul	MPa

G'	Speicherschubmodul	MPa
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
h_S	Hatchabstand beim Belichten	Mm
I	Intensität	J/mm^2
K	Kompressionsmodul	MPa
L_0	Anfangslänge	Mm
Modul_{\max}	Maximal erreichbarer Modul	MPa
n	Netzwerkknottedichte	Mm^{-3}
P_L	Leistung des Laserstrahls beim Belichten	W
$\tan(\delta)$	Tangens der Phasenverschiebung	
v_L	Scangeschwindigkeit beim Belichten	Mm/s
ν	Frequenz	s^{-1}
β	Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit	
δ	Phasenverschiebung bei der dynamischen Schubmodulbestimmung	Rad
δl	Verschiebung des Loslagers	Mm
$\dot{\epsilon}$	Dehngeschwindigkeit	%/s
ϵ	Dehnung oder Längenänderung durch Linear- schwindung	%
ϵ_{he}	Hart-elastische (Hookesche) Dehnung	%
ϵ_{pl}	Plastische Verformung	%
ϵ_{pl}	Plastischen Dehnung	%
ϵ_{we}	Weich-elastische (Kelvin-Voigt) Dehnung	%
γ	Scherung	
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s^{-1}
η	Scherviskosität	Pas
η_2	Weichelastische Viskosität	Pas
η_E	Dehnviskosität	Pas
η_{pl}	Plastische Viskosität	Pas
η_{we}	Weich-elastische Viskosität	Pas
λ	Wellenlänge	M
ρ	Druck	MPa
σ	Spannung	MPa
σ_0	Spannungssprung	MPa
τ	Schubspannung	MPa
ζ	Kompression	MPa

1 Einleitung

Rapid-Prototyping-Verfahren (RP-Verfahren) ermöglichen eine automatisierte Herstellung von Bauteilen nach CAD-Daten. Gerade komplexe Bauteilgeometrien mit Freiformflächen, Hinterschnitten oder Hohlstrukturen können somit deutlich schneller und kostengünstiger hergestellt werden als mit konventionellen Verfahren. Diese, vor allem das Hoch-Geschwindigkeits-Fräsen (HSC, High Speed Cutting), geben jedoch den Maßstab für die Bauteilgenauigkeit und Oberflächengüte vor. Hierin sind die RP-Verfahren noch verbesserungswürdig. Zur Zeit müssen RP-Bauteile oft noch aufwendig manuell mit Spachtel und Sandpapier nachgearbeitet werden, um die Anforderungen an Genauigkeit und Oberflächengüte zu erreichen. Dabei ist der Zeitaufwand für die Nacharbeit oft länger als die Herstellungszeit in den RP-Maschinen.

Ursache für die Ungenauigkeit der RP-Verfahren sind Schwindung oder Ausdehnung der Materialien bei und nach der Herstellung der Bauteilschichten, die zu Verzug führen. Dies ist bei dem Stereolithographieverfahren die Aushärtungsschwindung oder beim Lasersintern die Kontraktion des Materials beim Abkühlen.

Um die Genauigkeit von Stereolithographiebauteilen zu verbessern, wurde das Schwindungsverhalten der verwendeten Photopolymere als Ursache des Verzugs in der Vergangenheit schon untersucht. Dabei ergab sich, daß verschiedene Stereolithographieharze mit gleicher Reaktionsschwindung unterschiedliches Verzugverhalten zeigen. Ziel dieser Arbeit ist es, neben der Schwindung auch bei der Aushärtung auftretende Eigenspannungen und die mechanischen Materialeigenschaften experimentell zu untersuchen und eine Möglichkeit zur schnellen Charakterisierung von Stereolithographieharzen hinsichtlich ihres Verzugverhalten zur Verfügung zu stellen.

Die Untersuchung der Verzugsmechanismen im Detail soll die Unterschiede zwischen epoxid- und acrylatbasierten Stereolithographiematerialien zeigen und zu deren Weiterentwicklung dienen. Da die Kinetik der Aushärtung stark von den Prozeßparametern abhängt, ist die Möglichkeit diese einstellen zu können, bei der Wahl der Untersuchungsmethode vorrangig zu beachten.

Weiterhin werden die Aushärtvorgänge, die entstehenden Eigenspannungen und der Einfluß von Schwindung und Materialeigenschaften mittels der Finite-Elemente-Methode untersucht und veranschaulicht.

2 Das Stereolithographieverfahren

Das von Chuck Hull entwickelte Stereolithographieverfahren, war das erste patentierte /2/ und kommerzialisierte /3/ Rapid-Prototyping-Verfahren. Analog zur technischen Lithographie, zum Beispiel bei der Chip-Herstellung, erzeugt dabei ein Laser Strukturen auf einem lichthärtenden Harz (Photopolymer). Diese stellen einen ebenen Querschnitt des Bauteils dar. Um eine Schichtdicke abgesenkt und mit neuem Harz beschichtet läßt sich darauf der nächste Querschnitt erzeugen.

Alle in den Folgejahren entwickelten RP-Verfahren ähneln diesem Prinzip im generativen Aufbau der Bauteile aus Punkten, Linien und Schichten sowie der dadurch bedingten Verzugsproblematik und der dazu notwendigen Datenvorbereitung. Nach dem Stereolithographieverfahren ist auch das im Rapid-Prototyping unverzichtbare CAD-Datenformat (**C**omputer **A**ided **D**esign-Datenformat) benannt, das STL-Format (**S**tandard **T**riangulation **L**anguage-Format).

2.1 Verfahrensbeschreibung

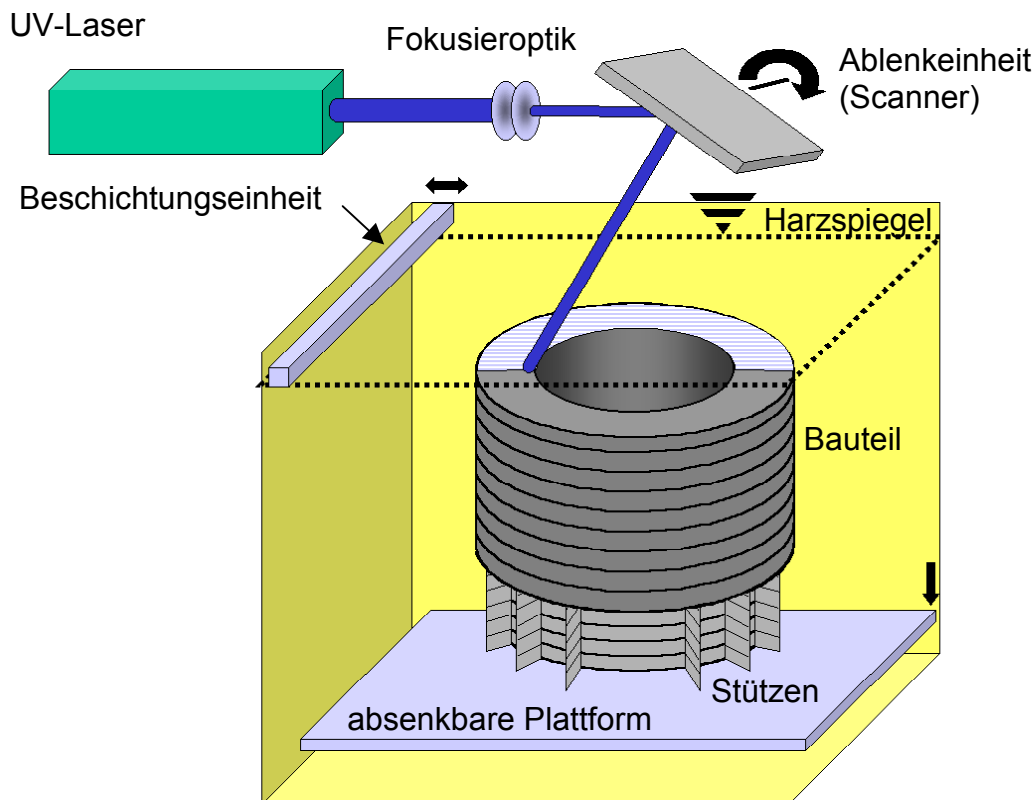


Abbildung 2-1: Verfahrensprinzip der Stereolithographie

Ist die Geometrie des Bauteils als Volumenbeschreibung in einem CAD-System erstellt, werden parallele Querschnitte im Abstand der im Bauprozess verwendeten Schichtdicke berechnet.

Beim Start des Bauprozesses befindet sich die Bauplattform eine Schichtdicke unter dem Spiegel des Harzbades. Wird nun durch einen fokussierten und mittels der

Ablenkeinheit (Scanner) (Abbildung 2-1) gesteuerten Laserstrahl der erste Querschnitt des Bauteils oder der Stützen auf die Harzoberfläche belichtet, beginnt das Photopolymerharz lokal begrenzt auszuhärten. Es entsteht die erste Schicht, die sich mit der Bauplattform verbindet, welche sich nun um eine Schichtdicke absenkt. Dann fährt die Beschichtungseinheit wieder über das Harzbad und verteilt gleichmäßig Harz auf der ersten Schicht. Der Belichtungsprozeß für die zweite Schicht beginnt. Der Laserstrahl beschreibt zuerst die Kontur der Geometriequerschnitte und rastert die Querschnittsflächen anschließend ab.

Diese Vorgänge wechseln sich ab, bis die letzte Schicht polymerisiert ist. Die Plattform fährt nach oben und hebt das Bauteil aus dem Harzbad. Es kann samt Stützen von der Plattform getrennt werden. Es wird von den Stützen befreit, gereinigt und mit UV-Licht oder Wärme vollends ausgehärtet.

2.2 Arbeitsschritte zur Erstellung von Stereolithographiebauteilen

Von der CAD-Beschreibung zum fertigen Bauteil sind eine Reihe von Arbeitsschritten nötig. Folgendes Beispiel erläutert diese für das Stereolithographiesystem Desktop der Firma EOS GmbH.

2.2.1 Vorbereitung der Geometriedaten

Ist ein Bauteil dreidimensional als Körper oder Körperhüllfläche in einem CAD-Programm definiert, kann eine STL-Datei erzeugt werden (Abbildung 2-2). Sie beschreibt die Körperhüllfläche mit Dreiecken. Spezielle Rapid-Prototyping-Computerprogramme erleichtern folgende Aufgaben:

- **Reparatur von STL-Dateien:**
Insbesondere STL-Dateien aus CAD-Programmen, die nicht auf Volumen- sondern Flächenoperationen basieren, erzeugen oftmals nicht geschlossene Körperhüllflächen. Es fehlen dann Dreiecke oder die Kanten der Dreiecke sind zueinander versetzt. Sind diese Fehler nicht zu gravierend, können sie automatisch beseitigt werden.
- Skalierung der Geometrie (z.B. zur Schwindungskompensation)
- Teilen von Bauteilen die größer als der Bauraum sind.
- Drehen des Bauteils in die geeignete Baurichtung:
Die Baurichtung, insbesondere die Orientierung der Schichtebenen, beeinflusst in entscheidendem Maße die Genauigkeit des Bauteils (Verzug), die Anzahl der notwendigen Stützen (Nacharbeit), die Qualität der Oberflächen (Stufeneffekt) und die Bauzeit (Anzahl der Schichten). Hier gilt es ein geeignetes Optimum anhand der Anforderungen an das Bauteil zu finden.
- Zerlegung in die Bauschichten (Slicen):
Wie die Wahl der Baurichtung, bestimmt die Schichtdicke die Oberflächenqualität, die Genauigkeit und die Zeit zum Aufbau des Bauteils.

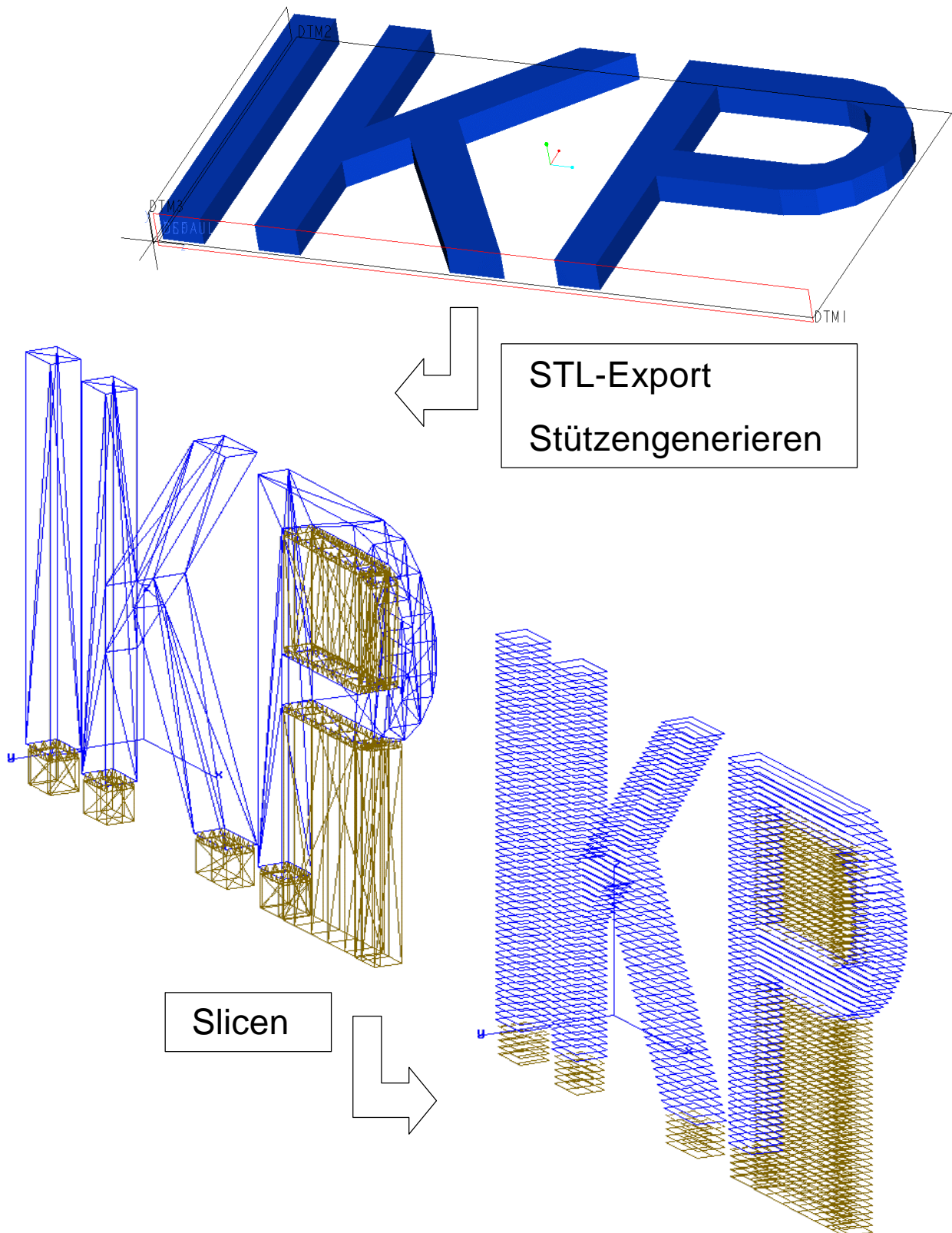


Abbildung 2-2: Von der CAD-Beschreibung zu den Schichtdaten

- **Z-Korrektur:**
Damit sich die Schichten sicher verbinden, muß die Aushärtetiefe größer als die Bauschichten sein. Dies hat zur Folge, daß an der Unterseite des Bauteils zuviel Material aushärtet (Downskin). Die Geometriedaten werden in der Z-Richtung um diesen Betrag korrigiert.
- **Generieren der Stützkonstruktionen (Supports) anhand der STL- oder auch der Schichtdaten:**
Können Bauteile nicht direkt auf der Bauplattform erstellt werden oder besitzen sie Überhänge (Abbildung 2-2), sind Stützen notwendig. Von der Art und der Anzahl der Stützen hängt die Genauigkeit des Bauteils (Verzug) und der Aufwand für Nacharbeit ab.
- **Plazieren von mehreren Bauteilen im Bauraum:**
Wirtschaftlich werden mehrere Bauteile gleichzeitig auf der Bauplattform gefertigt, um den Aufwand zum Einrichten der Maschine und die Bauzeit zu verringern. Dazu müssen sie so platziert werden, daß sie sich nicht berühren oder beeinflussen.

2.2.2 Starten des Bauprozesses

Sind die Schichtdaten auf den Steuerrechner der Stereolithographieanlage übertragen, werden den Bauteilen und den Stützen Belichtungsparameter zugewiesen sowie die Beschichtergeschwindigkeit, der Verfahrensweg des Beschichters, Wartezeiten vor und nach dem Beschichten und die Menge des aufzutragenden Harzes über die Geschwindigkeit der Beschichterpumpe eingestellt. Die Belichtungsparameter bestehen aus den Geschwindigkeiten zum Schreiben der Kontur und des Füllrasters, dem Rasterabstand (hatch), der Rasterrichtung, der Belichtungsstrategie sowie Faktoren zum Kompensieren der Schwindung und der Strahlbreite. Insbesondere die Aushärtetiefe c_D (von englisch Cure Depth) muß auf die Schichtdicke der Schichtdaten abgestimmt sein. Die Belichtungsparameter haben entscheidenden Einfluß auf die Schwindung und das Verzugsverhalten der Bauteile, sowie die Endteileigenschaften.

Weitere Parameter sind die Start- und Endschnitt des Bauprozesses, automatisches Abschalten des Lasers am Ende des Bauprozesses und die Anzahl der Belichtungen der ersten Schicht. Durch mehrmaliges Belichten wird ein festes Anhaften der Bauteile auf der Plattform erreicht.

Abbildung 2-3 zeigt eine Ansicht des Steuerprogramms: In Rot eine Schicht der Stützstruktur, in Blau eine Schicht des Bauteils sowie die um die Strahlkompensation versetzte zu belichtende Kontur (hellgrün) und das Streifenraster (dunkelgrün).

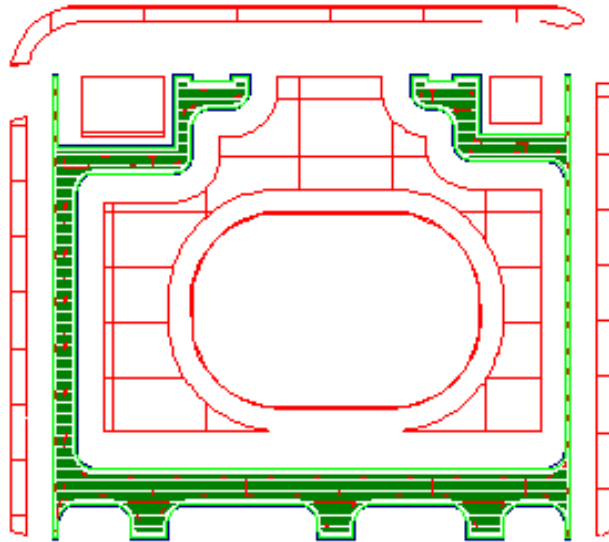


Abbildung 2-3: Ansicht des Steuerprogramms der Stereolithographieanlage

Als Belichtungsstrategie bezeichnet man die Anordnung der Laserspuren beim Härten der Bauteilquerschnitte:

- Die einfachste und schnellste Möglichkeit: eine Schraffur in x- Richtung (Abbildung 2-3).
- Weitere Standardbelichtungsstrategien: von Schicht zu Schicht abwechselnd x- und y-Schraffur oder je Schicht x- und y- Schraffur.

Insbesondere bei den Acrylatharzen lässt sich der Verzug durch geeignete Belichtungsstrategien reduzieren. Allerdings erhöht sich die zum Belichten einer Schicht benötigte Zeit, da zusätzliche Zeit bei der Bewegung von Belichtungsspur zu Belichtungsspur notwendig ist.

Sind alle Parameter eingestellt, wird die Bauplattform in die Startposition gefahren und der Bauprozess gestartet.

2.2.3 Nachbehandlung (Postprocessing)

Nach dem Belichten der letzten Schicht wird die Bauplattform aus dem Bad nach oben gefahren. Flüssiges Harz an den Seiten der Bauteile tropft ab. Das Bauteil, jetzt noch Grünteil genannt, wird mit den Stützen von der Plattform abgebrochen und wenn nötig mehrmals umgedreht, damit Harz abtropfen kann, das sich in Vertiefungen gesammelt hat.

Über einer Wanne werden die Stützen entfernt. Mit modernen Programmen generierte Stützen sind am Bauteil perforiert und lassen sich dort leicht abscheren. Bei filigranen Bauteilen ist jedoch Sorgfalt geboten: Es ist nicht immer klar zwischen Bauteil und Stützen zu unterscheiden. Ein Blick in den Datensatz hilft hier.

Anschließend wird das Bauteil in Lösungsmittel gespült, um letzte anhaftende Harzreste aus feinen Löchern und Hohlstrukturen zu entfernen. Beim Reinigen mit Lösungsmitteln darf das Grünteil nicht zu lange darin verweilen. Quellung kann zu

Maßungengenauigkeit führen und bei kationisch vernetzenden Photopolymeren wird der Polymerisationsmechanismus durch Lösungsmittel gestört. Die Bauteile bleiben dann auch nach langem Nachbelichten klebrig.

Der im Grünzustand erreichte Reaktionsumsatz hängt von der Bestrahlungsdosis ab, dem Produkt aus der Leistung des Laserstrahls am Bad und dessen Verweilzeit an einem Punkt. Um die Bauzeit zu verkürzen, aber auch damit die Schichten nicht zu tief aushärten, ist die Bestrahlungsdosis nur so groß, daß das Grünteil eine zur Entnahme aus dem Bad ausreichende Festigkeit erreicht. Erst im Nachhärtungsprozeß unter UV-Licht und Wärme polymerisiert das Bauteil schließlich bis zum gewünschten Endzustand.

In diesem Endzustand läßt sich das Bauteil nacharbeiten, um Maßungengenauigkeiten zu beseitigen oder die Oberfläche (Stufen) zu glätten, und lackieren.

2.3 Der schichtweise Aufbau als Ursache des Bauteilverzugs

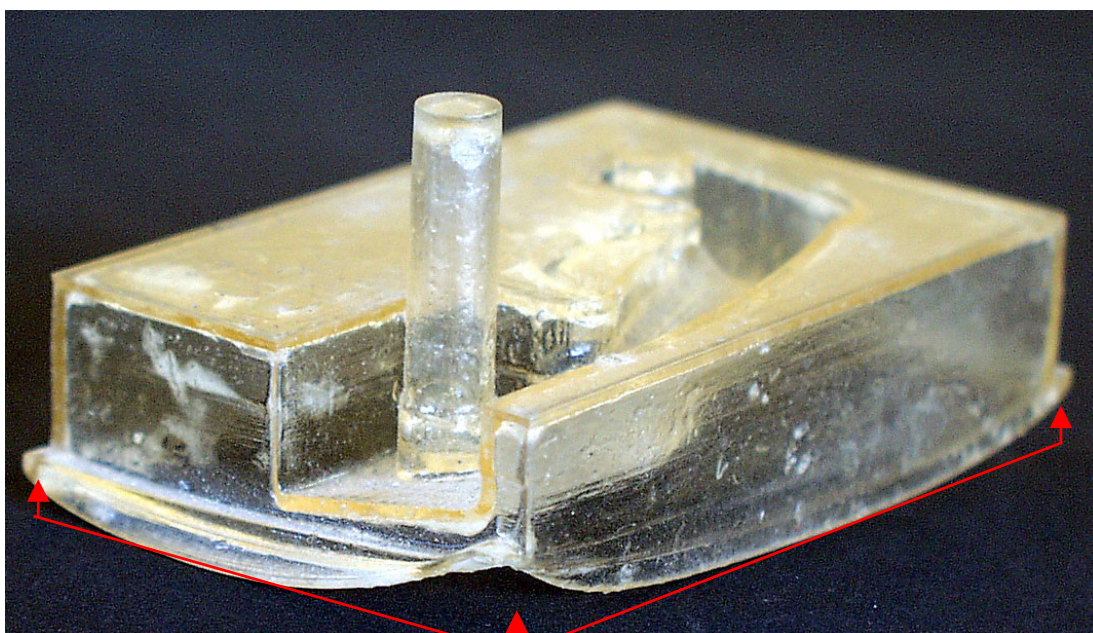


Abbildung 2-4: Bauteilverzug durch ungenügende Anbindung an die Bauplatzform

Abbildung 2-4 zeigt ein Bauteil mit durch den schichtweisen Aufbau verursachten Verzug. Diese Art von Verzug ist bei allen RP-Verfahren in ähnlicher Weise zu beobachten.

Die Ursache dafür ist eine mit der Aushärtung verbundene Volumenänderung des Materials (Schwindung) und der schichtweise Aufbau. Wie in Abbildung 2-5 dargestellt schwindet die unterste erste Schicht eines Bauteils ungehindert um den Betrag ε . Härtet die zweite Schicht darauf aus, wird diese durch die erste am Schwinden behindert. Innere Spannungen im Bauteil führen ähnlich wie bei einem Bimetallstreifen zum Verzug in z-Richtung, der in diesem Fall „Curl“ (englisch: Locke) genannt wird.

Senkrecht zur Schicht entstehen nur geringe Spannungen, an der freien Oberfläche keine. Der Verzug wird nur durch den Unterschied der Spannungen in den Schichten verursacht. Das Ausmaß des Verzugs wird durch das Zusammenwirken

von Schwindung und den mechanischen Eigenschaften des Materials während der Aushärtung bestimmt (siehe Abschnitt 5 und 4).

Verzug in der x oder y- Richtung tritt selten auf und wird nur bei sehr dünnen Wänden beobachtet, da der zeitliche Schwindungsunterschied zwischen einzelnen Belichtungsspuren (Schraffurlinien) nur gering ist.

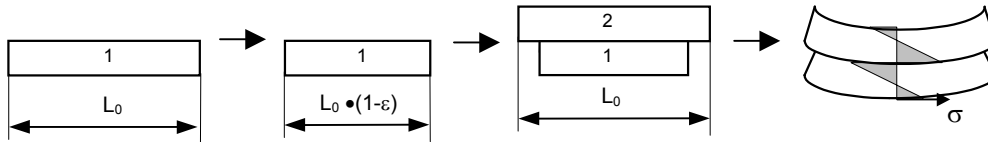


Abbildung 2-5: Entstehung des Bauteilverzugs durch den schichtweisen Aufbau

Bei anderen RP-Verfahren wie dem Lasersintern, dem Fused Deposition Modeling (FDM) oder den wachsauftragenden Verfahren (3D-Systems Thermojet, Sanders Modelmaker) tritt Schwindung beim Abkühlen des Materials nach dem Erstellen der Bauteilschichten auf.

Möglichkeiten, den Verzug (insbesondere Curl) zu erklären und zu reduzieren, wurden schon früh veröffentlicht, da die frühen Materialien für die Stereolithographie besonders starken Verzug zeigten. Dies sind jedoch nur geometrische /3/ oder empirische /4/ Betrachtungen, die den unterschiedlichen Verzug von Materialien mit gleicher Volumenschwindung, den Einfluß der Schichtdicke oder der Stützen nicht erklären können.

Um den Curl zu verstehen, ist die Kenntnis der in aus mehreren Schichten bestehenden Bauteilen entstehenden Spannungen notwendig. Dies wird in /5/ und /6/ unter der Annahme eines elastischen oder viskoelastischen Materialverhaltens dargestellt, in den Kapiteln 4 und 5 wird der Spannungsaufbau realer Materialien – das Zusammenspiel von Schwindung und den mechanischen Materialeigenschaften – untersucht.

Zur Untersuchung der Verzugsneigung von Stereolithographiematerialien sowie des Einflusses der Prozeßparameter gibt es verschiedene Probekörper (siehe auch /3/). Abbildung 2-6 zeigt die vom IKP zusammen mit der Firma EOS GmbH, Planegg, entwickelte Probegeometrie nach dem Entfernen der Stützen, die zusätzlich die Abschätzung des Biegemoduls erlaubt.

In Abbildung 2-7 ist der Verzug des horizontalen Kragarms (Auskräglänge von 20 mm) solcher Testteile für verschiedene Prozeßparameter sowie für ein Acrylat- (Silacur 1485) und ein Epoxidharz (Somos 6110) dargestellt. Der Verzug des Epoxidharzes ist hier negativ, da sich die Kragarme beim Nachbelichten unter dem Eigengewicht gebogen haben.

Bei den Stereolithographiematerialien der ersten Generation beträgt der Verzug der Kragarme bis zu 10 mm.

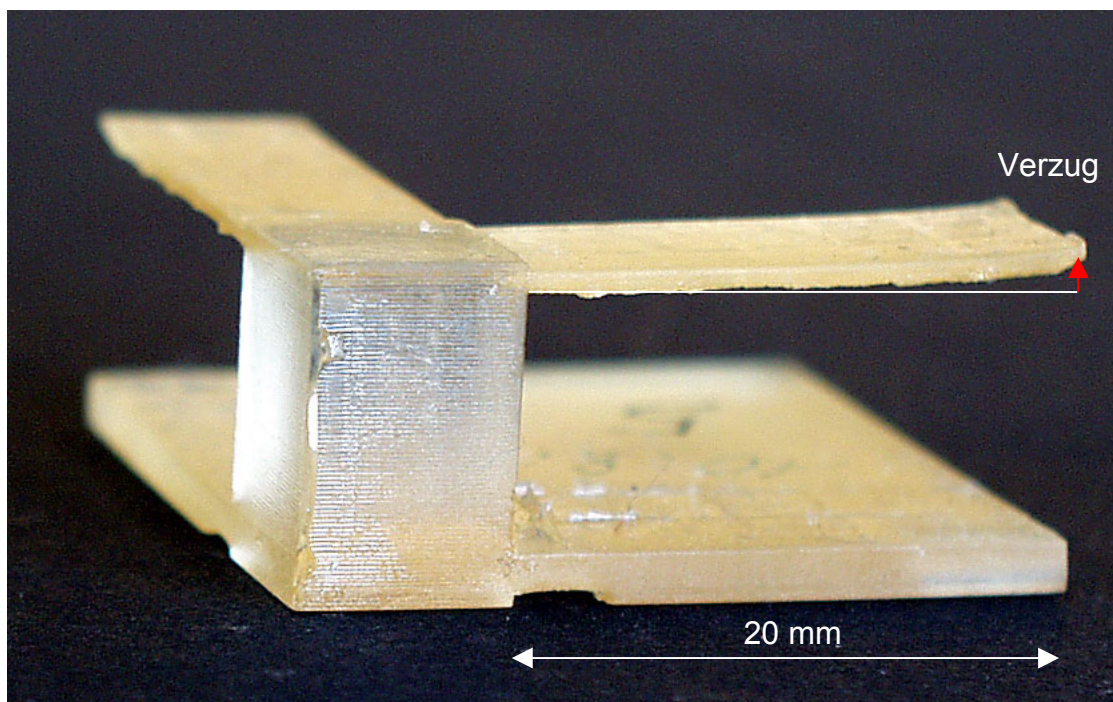


Abbildung 2-6: Bauteil zur Charakterisierung des Bauteilverzugs

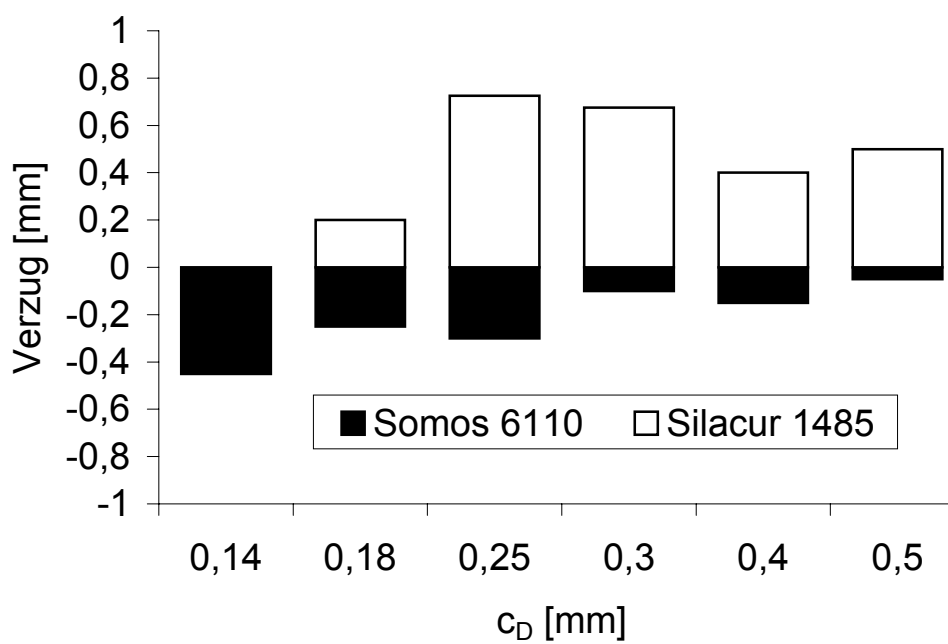


Abbildung 2-7: Verzug von verschiedenen Materialien und bei verschiedenen Aushärtetiefen c_D

2.4 Materialien für die Stereolithographie - Anforderung - Übersicht

Für die Stereolithographie gibt es eine Vielzahl von Photopolymeren, angepaßt an verschiedene Lasertypen und unterschiedliche Anwendungen. Dieses Kapitel zeigt deren Gemeinsamkeiten und besonders deren Unterschiede.

Stereolithographiematerialien müssen unterschiedliche Anforderungen erfüllen:

Allgemeine Anforderungen:

Um den sicheren Umgang mit den Materialien zu gewährleisten, müssen diese möglichst ungiftig, geruchsneutral und lagerstabil sein. Sie müssen bei entsprechender Lagerung noch nach Jahren die gleichen Eigenschaften aufweisen.

Anforderungen aus dem Stereolithographieprozeß:

An erster Stelle sind hier die optischen Eigenschaften bei den Wellenlängen der eingesetzten Laser (HeCd mit 325nm, Ar⁺ mit 351 nm oder Nd:YAG mit gedrittelter Wellenlänge von 355 nm) zu nennen. Sie beeinflussen maßgeblich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Prozeßführung hinsichtlich der Dicke der auszuhärtenden Schichten oder die Baugeschwindigkeit. Die Photoinitiatoren und deren Menge müssen entsprechend gewählt werden.

Das Stereolithographiematerial verbleibt Wochen oder Monate in der Stereolithographieanlage. Wird Material verbraucht, wird eine entsprechende Menge neues Harz in das Bad nachgefüllt. Das Harz ist bei geöffneter Maschine dem Umgebungslicht ausgesetzt und ein Teil der Laserstrahlung trifft das Harz ungewollt, wenn der Strahl zwischen zwei Bauteilen oder Belichtungsbereichen springt. Diese unerwünschten aber unvermeidbaren Bestrahlungen dürfen nicht zu störenden Veränderungen der Harzeigenschaften führen. Die Harze müssen stabilisiert sein.

Auch Schwankungen in der Luftfeuchte, Temperatur oder Sedimentation bei gefüllten Systemen dürfen nicht zu störenden Veränderungen führen.

Niedrige Viskosität erleichtert das Auftragen dünner Schichten und die Reinigung besonders von Hohlstrukturen, wie sie für Feingußanwendungen verwendet werden. Harze mit niedriger Viskosität bestehen aus kleineren Monomeren oder beinhalten reaktive Verdüner (ebenfalls Monomere mit kleiner Molekülmasse) und zeigen als Nachteil höhere Schwindung.

Anforderungen durch spezielle Anwendungen:

Für viele Anwendungen sind die mechanischen Eigenschaften der Bauteile wie Steifigkeit (E-Modul), Festigkeit, Zähigkeit, Bruch- oder Reißdehnung entscheidend, insbesondere wenn Eigenschaften bestimmter Thermoplaste gefordert werden. Waren die frühen Stereolithographiematerialien oft extrem spröde, so gibt es nun „weiche“ Materialien zur Darstellung von PE- oder PP-ähnlichem Verhalten.

Weitere Anforderungen können Transparenz, Farbe, Temperaturbeständigkeit, Alterungsbeständigkeit, biologische Kompatibilität oder das Ausbrennverhalten (Feinguß) sein. Dienen die Modelle dem Abformen, ist die erreichbare Genauigkeit ein wichtiger Faktor.

Die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Harze Silacur 1485, Somos 6110 und SL 5170 sowie ähnlicher für andere Lasertypen geeignete Harze (andere Initiatoren) zeigt Tabelle 2-1.

Exemplarisch werden zum Somos 6110 noch ähnliche Materialien mit speziell verbesserter Wärmeformbeständigkeit (Somos 7110) sowie Stereolithographieharze mit hoher Reißdehnung (Somos 8110) aufgeführt. Da, wie später noch dargestellt, die Eigenschaften von Stereolithographiebauteilen stark von den Prozeß- und Nachbehandlungsparametern abhängen, wurden für deren Ermittlung möglichst Bauteile verwendet, die mit Standardparametern hergestellt wurden.

Alle Materialien zeigen eine Eindringtiefe zwischen 0,12 und 0,15 mm, da sie für eine Schichtdicke im Bauprozeß zwischen 0,1 und 0,2 mm ausgelegt sind. Die Acrylatharze zeigen niedrigere kritische Belichtungsenergien aber höhere Viskosität.

In dieser Arbeit wurde das Silacur 1485 von Siemens als radikalisch polymerisierendes Acrylat und das Somos 6110 von DSM ein kationisch polymerisierendes Epoxid ausgewählt. Beide Harze stellten zu Beginn der Arbeit den Stand der Technik dar und finden noch heute Anwendung.

Tabelle 2-1: Untersuchte und ähnliche Stereolithographieharze

Harzhersteller	Ciba-Geigy			DSM-Somos				Siemens
	SL 5170	SL 5180	SL 5149	Somos 6100	Somos 6110	Somos 7110	Somos 8110	
Bezeichnung	Epoxid HeCd	Epoxid Ar+	Acrylat HeCd	Epoxid Ar+	Epoxid HeCd	Epoxid HeCd	Epoxid HeCd	Silacur 1485
Harzsystem								Acrylat
Laser								HeCd
A. Mechanische Eigenschaften								
E-Modul (N/mm ²)	2450	2500	1150	2690	2800	2413	318	2740
Biegemodul (N/mm ²)	2965	2520		2630	2600	2668		
Bruchdehnung (%)			10					9
Reißdehnung (%)	13	11		7,1 - 11,4	10	4,2-4,9	27,0	
Zugfestigkeit (N/mm ²)	60	60	35	54,4	69	69	17	60
Biegefestigkeit (N/mm ²)	108	88		85,5	94	110		
Schlagzähigkeit (kJ/m ²)	28,5	37	22,5					32
Kerbschlagzähigkeit (J/m)				33,8	27	34,2	86	
Härte (Shore D)	85	84	78	84,5	87	85	77	78
B. Thermische Eigenschaften								
Glastemperatur (°C)	65-90	60-85	83	~50	~50	> 85	46	65
Wärmeformbeständigkeit (°C)	49	42	40	49,1	50 - 68			54
C. Prozesseigenschaften								
Dichte (25°C) (g/cm ³)	1,14	1,15	1,12	1,15	1,15	1,13	1,11	1,15
Viskosität (mPa s)	180	187	2000	265	300-400	800	600	650
Eindringtiefe D _P (mm)	0,12	0,13	0,15	0,12	0,14	0,14	0,15	0,13
Kritische Belichtung E _C (mJ/cm ²)	13,5	16,2	5,5	12,2	8	8,2	5,3	5,1

2.5 Radikalische und kationische Aushärtereaktion

Während der Polymerisation verknüpfen sich monomere Moleküle. Die entstehenden Polymere liegen als lineare Ketten oder als Netzwerkstrukturen vor. Bei der Photopolymerisation wird die Polymerisation durch lichtempfindliche Katalysatoren (Photoinitiatoren) gestartet.

Es gibt zwei Arten von Photopolymerisationsreaktionen:

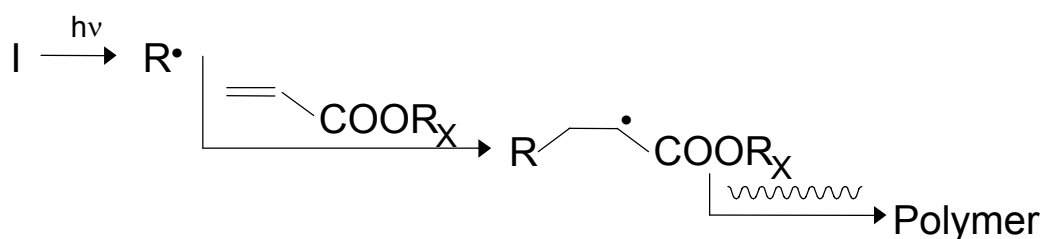
- radikalische Photopolymerisation
- kationische Photopolymerisation

Beide Arten der Polymerisation unterscheiden sich hinsichtlich der Photoinitiatoren, Reaktionsgeschwindigkeit, Dunkelpolymerisation und Abbruchreaktion.

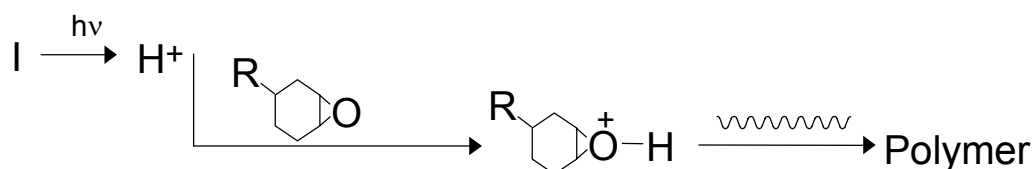
Abbildung 2-8 zeigt die Startreaktionen von Acrylat- und Epoxidharzen. Bei den Acrylatharzen reagiert das Initiatorradikal mit der Kohlenstoffdoppelbindung des Monomers. Das entstehende radikalisierte Monomer reagiert anschließend auf gleiche Weise mit anderen Monomeren - es beginnt das Kettenwachstum. Bei Anwesenheit von multifunktionellen Monomeren (Monomere mit mehreren Acrylatgruppen) entstehen dreidimensionale Netzwerke.

Bei den Epoxidharzen wird durch das Initiator-kation, zum Beispiel ein Proton, die Epoxidgruppe ionisiert, so daß diese mit der Epoxidgruppe eines anderen Monomeres oder einer Molekülkette (bei multifunktionellen Harzen) reagiert. Dabei öffnet sich der Ring der Epoxidgruppe.

Radikalische Polymerisation (Acrylat)



Kationische Polymerisation (Epoxid)



I: Initiator R, R_x : Kettenrest ~~~~~ : Polymerkette

Abbildung 2-8: Aushärtemechanismen von Photopolymeren (nach /7/)

Die Ursache für die Schwindung liegt in den entstehenden C-C-Einfachbindungen zwischen den Monomeren. Sie haben kürzere Abstände als die C-C-Doppelbindungen (Acrylat) beziehungsweise die Oxiranverbindungen (Epoxid).

Tabelle 2-2 zeigt die wichtigsten Unterschiede zwischen der radikalischen und der kationischen Photopolymerisation.

Tabelle 2-2: Vergleich der Aushärtemechanismen (nach /7/)

	Radikalische Polymerisation (Acrylat)	Kationische Polymerisation (Epoxid)
Reaktionsgeschwindigkeit	Schnell	Langsam
Inhibierung durch Sauerstoff	Ja	Nein
Inhibierung durch Feuchte	Nein	Ja
Dunkelpolymerisation	Nein	Ja
Viskosität	Hoch	Niedrig
Schwindung	Hoch	Niedrig
Exothermie	Niedrig	Hoch

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Acrylate ist im Reaktionsmechanismus begründet. Im Radikalzustand reagieren Moleküle sehr schnell zu einem stabileren Zustand. Der Photoinitiator radikalisiert ein Monomer, welches sich mit einem anderen Monomer oder einer Polymerkette verknüpft. Allerdings wird die radikalische Polymerisation ebenso schnell durch Reaktion der Radikale mit Sauerstoff, Rekombination der Initiatoren oder mit radikalischen Polymerketten beendet. Dunkelpolymerisation, also eine Reaktion ohne Bestrahlung, findet nur kurz statt. Erst bei hohem Reaktionsumsatz und entsprechend dichtem Netzwerk, finden radikalische Gruppen keine geeigneten Reaktionspartner und verbleiben in diesem Zustand im Netzwerk.

Die radikalische Polymerisation ist sehr effektiv. Ein Photon bewirkt die Reaktion von mehreren hundert Verknüpfungen /6/. Die Konzentration des Photoinitiators und die Bestrahlungsdosis läßt sich deshalb gering halten werden. Da jedoch der Photoinitiator auch mit dem aus der Luft stammenden gelösten Sauerstoff reagiert, ist eine Konzentration von drei bis fünf Prozent notwendig. Durch die Inhibierung des Sauerstoffes sind die Harze andererseits haltbar, da die durch kleine ungewollte Bestrahlungsdosen erzeugten Radikale mit dem Sauerstoff reagieren. Die Polymerisation bleibt auf die belichteten Bereiche begrenzt und dadurch wird eine hohe Abbildungsgenauigkeit im Stereolithographieprozeß erzielt.

Die kationische Reaktion verläuft langsamer (siehe auch 4.3 und 5.4). Jedoch wird durch die langsameren Abbruchmechanismen und die Dunkelpolymerisation insgesamt ein höherer Reaktionsumsatz und eine bessere Grünteilfestigkeit erreicht. Allerdings muß, um Haltbarkeit zu gewährleisten und die Reaktion sicher auf die belichteten Bereiche zu begrenzen, das Harz stabilisiert werden. Wird es zum Beispiel leicht basisch eingestellt, werden geringe Mengen von initierenden Protonen neutralisiert. Es kommt nicht zur Polymerisation. Da die Harze längere Zeit in der Stereolithographieanlage bei je nach Standort unterschiedlicher Luftfeuchte verweilen, kann veränderter Feuchtigkeitsgehalt zur Veränderung der Reaktivität und ungenügender Grünteilfestigkeit führen.

Die Epoxidharze mit ihrer ringöffnenden Reaktion zeigen geringere Schwindung als Acrylate. Dies erlaubt es, Monomere und Prepolymere mit niedrigerer Molekülmasse oder verdünnende Monomere (reaktive Verdünner) zu verwenden, um die Viskosität zu verringern und das Benetzungsverhalten zu verbessern. Sie weisen gegenüber den Acrylatphotopolymeren eine zwei- bis dreifache Reaktionsenthalpie auf mit deutlich höheren Reaktionstemperaturen /8/.

Stereolithographieharze auf Epoxidharzbasis enthalten tatsächlich bis zu 15 % Acrylatharze und sind eigentlich Hybridharze. Reine Epoxidharze sind für den Stereolithographieprozeß in der Härtungsgeschwindigkeit zu langsam. Der Acrylatanteil sorgt für eine ausreichende Festigkeit nach der Belichtung, so daß das Bauteil den Belastungen beim Beschichten standhält. Der Epoxidharzanteil bildet ein überlagertes (interpenetrierendes) Netzwerk. Im Laufe der Dunkelpolymerisation wird ein höherer Reaktionsumsatz und demzufolge eine bessere Grünteilfestigkeit erzielt.

2.6 Prinzip der lokalen UV-induzierten Polymerisation

Im idealen Stereolithographieprozeß härtet nur Material innerhalb der Geometrie des zu erstellenden Bauteils aus.

Im realen Stereolithographieprozeß gibt es jedoch einige Einflüsse, die neben Verzug zu Unschärfe oder Ungenauigkeiten führen:

- Der Laserstrahl ist nicht exakt oder scharf begrenzt und meist nicht rund.
- Das Stereolithographieharz härtet abhängig von der Bestrahlungsdosis aus. Die Polymerisation ist lokal nicht scharf begrenzt.
- Damit sich die Bauteilschichten verbinden, muß die aushärtende Schicht (Aushärtetiefe) dicker sein als der Betrag, um den sich die Bauplattform absenkt (Schichtdicke).
- Die Dicke der aushärtenden Schichten wird durch weitere Effekte wie die optischen Eigenschaften des Harzes (Streuung), der Temperatur oder der Art der Bestrahlung (bei gleicher Bestrahlungsgesamtdosis) beeinflusst.

2.6.1 Laserstrahlprofil

Laser emittieren einen Strahl mit einer Intensitätsverteilung über dem Querschnitt (Singlemode) oder mehrere getrennte oder sich überlappende Strahlen (Multimode). Singlemodelaser, die einen Strahl mit Gaußschem Profil (Abbildung 2-9) abgeben, auch TEM_{00} -Strahl genannt, sind wesentlich teurer als Multimodelaser. Da Strahlen dieser Qualität besonders gut fokussiert werden können, setzt man sie in Stereolithographieanlagen ein, die speziell für das Bauen von Bauteilen mit hohen Anforderungen an die Genauigkeit und dünnen Wandstärken ($>0,15$ mm) ausgelegt sind. Normalerweise kommen preiswertere Laser zum Einsatz. Der Strahlradius ist die Entfernung vom Strahlmittelpunkt, außerhalb derer die Intensität kleiner als das e^{-2} -fache der maximalen Intensität ist. Bereiche außerhalb des Strahlradius werden nur noch schwach belichtet. Abbildung 2-10 zeigt das Profil, welches der am IKP

verwendete Laser (Omnichrome 3074-M-A03, der Firma Mellesgriot) auf Photopapier hinterläßt. Es wird deutlich, daß es sich nicht um einen Strahl im Grundmodus handelt.

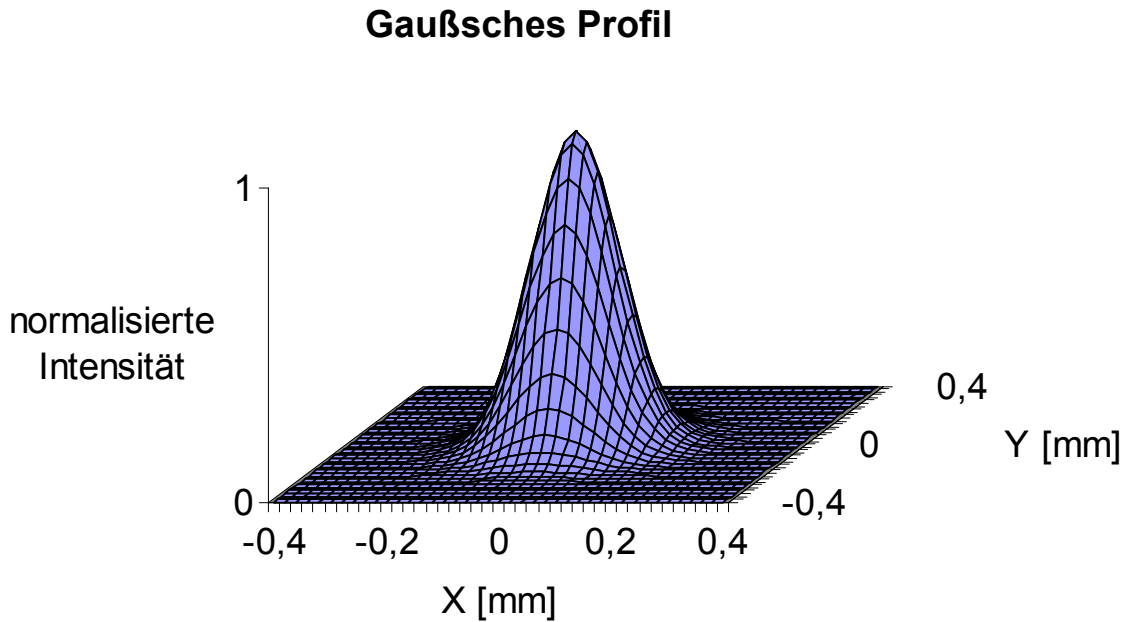


Abbildung 2-9: Intensitätsverteilung des TEM₀₀-Laserstrahls

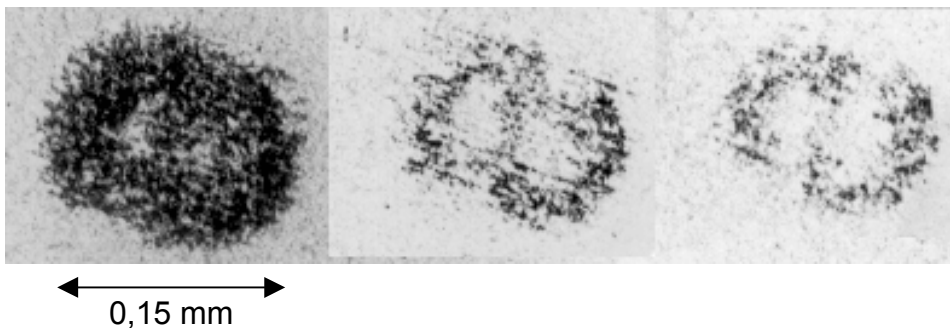


Abbildung 2-10: Laserstrahlprofil der Stereolithographieanlage am IKP (als Schwärzung auf Photopapier)

In der Stereolithographie wird das Harz mit einem Laserstrahl mit einem Durchmesser von typischerweise weniger als 0,2 mm ausgehärtet. Da die Intensität im Laserstrahl nicht homogen ist, wird dieser während der Belichtung nur um einen Teil des Strahldurchmessers versetzt über die Harzoberfläche geführt, so daß jede Stelle mehrfach belichtet wird. Der Abstand zwischen den Spuren wird Hatch-Abstand h_S genannt. Dadurch wird eine gleichmäßige Bestrahlung sichergestellt (siehe Abbildung 2-11). Die resultierende Bestrahlungsdosis E läßt sich aus der Laserleistung P_L am Harzbad, der Belichtungsgeschwindigkeit v_L und dem Spurabstand h_S berechnen.

$$E = \frac{P_L}{v_L \cdot h_S} \quad (1)$$

Somit darf der Strahlmodus nicht zu hoch bewertet werden. Das Strahlprofil sollte jedoch möglichst rund sein, damit die Unterschiede in x- und y- Richtung z.B. bei schmalen Stegen gering bleiben, sowie eine ausgeprägte Flanke zeigen, um die belichteten Bereiche möglichst scharf zu begrenzen.

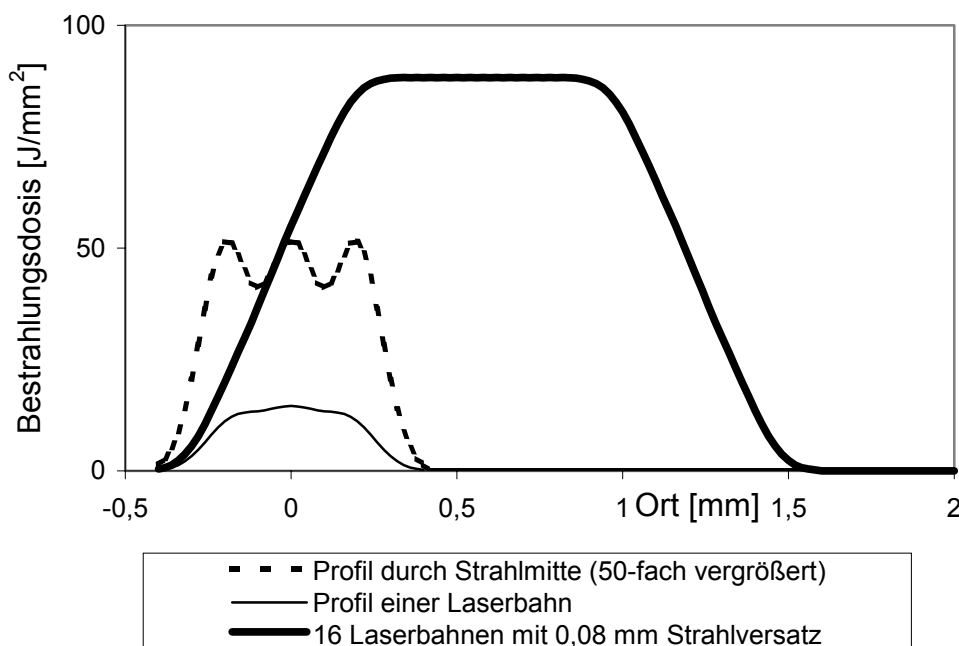


Abbildung 2-11: Überlagerung von Laserspuren mit Überlappung

2.6.2 Begrenzung der Reaktion im Harz; Harzkennwerte

Beim Eindringen in das Harz wird die Laserstrahl-Intensität durch Absorption geschwächt. Es gilt das Gesetz nach Beer-Lambert:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -I(z) \cdot c \quad (2)$$

Absorptionskonstante c

Mit der Bestrahlungsdosis an der Harzbadoberfläche E_0 und der Eindringtiefe $D_p = 1/c$ (Englisch: Penetration Depth), ergibt sich der Intensitätsverlauf über die Tiefe des Harzbades $E(z)$ bei flächiger Belichtung gemäß Abbildung 2-11 nach Gleichung (3).

$$E(z) = E_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{D_p}\right) \quad (3)$$

An der Harzoberfläche ist die Bestrahlungsdosis somit am stärksten. Sie nimmt mit der Tiefe exponentiell ab.

Paul Jacobs [3] führte die Größe E_C als die Energie ein, unterhalb derer nicht genügend Initiator-moleküle gespalten werden, (Critical Energy) um die Polymerisation zu starten, das Harz bleibt flüssig. Mit dieser Größe läßt sich das Aushärtprofil

einer Spur beziehungsweise von mehreren überlagerten Spuren (siehe Abbildung 2-11) berechnen. Die Aushärtetiefe c_D (Englisch: Cure Depth) einer bestrahlten Fläche ergibt sich somit zu:

$$c_D = D_P \cdot \ln \frac{E_0}{E_C} \quad (4)$$

Zur Beschreibung der Abbildungseigenschaften eines Stereolithographieharzes genügen theoretisch die zwei Materialkonstanten E_C und D_P . Sie werden im Streifenest bestimmt /3/. Dabei werden 3 mm breite und 8 mm lange Bereiche auf der Harzoberfläche mit verschiedenen Bestrahlungsdosen belichtet und anschließend die Dicke des ausgehärteten Materials (Streifen) gemessen.

Abbildung 2-12 zeigt das Ergebnis solcher Messungen samt Auswertung. Dabei wird für die Bestrahlungsdosis ein logarithmischer Maßstab verwendet, so daß sich nach Gleichung (4) eine Gerade ergibt.

Bei der Durchführung dieser Messungen wird ein Problem deutlich: E_C ist die Bestrahlungsdosis, bei der die Polymerisation theoretisch gerade startet, das heißt es wird ein Reaktionsumsatz größer gleich Null erzielt. In diesem Zustand unterscheidet sich das Polymer nur wenig vom noch flüssigen Harz. Das Bauteil ist dadurch nicht scharf begrenzt, sondern von einer Randschicht von nur gering ausgehärtetem Material umgeben.

Dies erschwert die Entnahme der Streifen sowie die vor dem Messen der Dicke notwendige Reinigung. So konnten in obiger Arbeitskurve (Abbildung 2-12) nur Streifen vermessen werden, die dicker als 0,2 mm waren. Dünnere Streifen entstehen bei der Belichtung mit Bestrahlungsdosen unterhalb 20 mJ/cm^2 , sind jedoch für die Entnahme aus dem Bad zu weich.

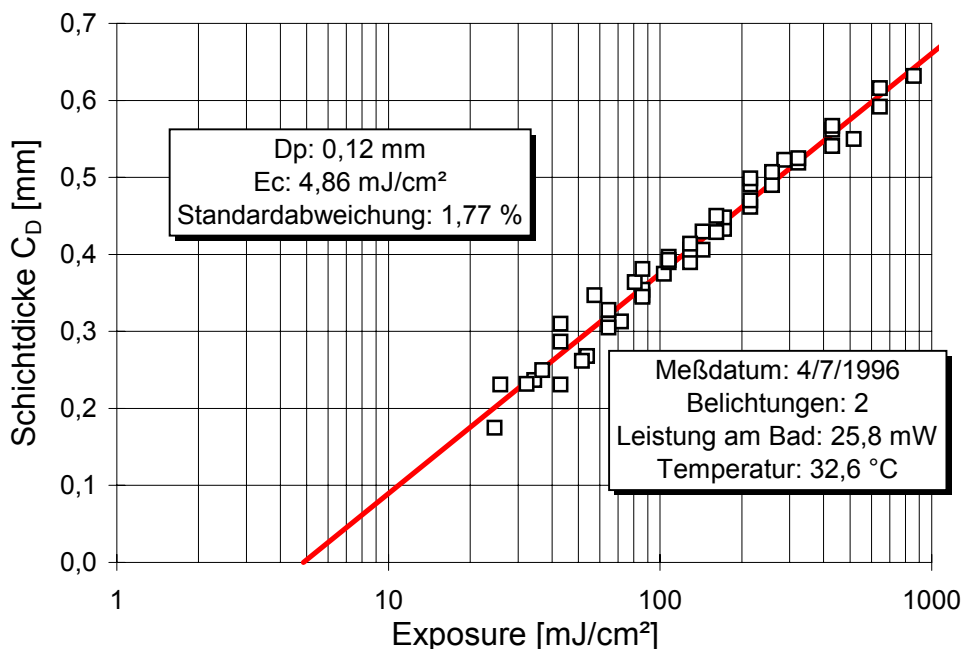


Abbildung 2-12: Arbeitskurve von Silacur 1485 ermittelt nach /3/

Die Standardabweichung berechnet sich aus der Differenz zwischen der gemessenen Schichtdicken und der theoretischen Arbeitskurve und gibt Aufschluß über die angewandte Sorgfalt bei der Messung. Jedoch zeigt sich bei manchen Harzen, daß die Materialcharakterisierung mit den Materialkonstanten E_C und D_P nicht exakt

zutritt. Bei vielen Materialien ist bei hohen Bestrahlungsdosen die erzielbare Schichtdicke deutlich geringer als sie nach der Arbeitskurve sein müßte. Unterschiedliche Meßpunkte bei gleicher Bestrahlungsdosis ergeben sich durch die Verwendung von verschiedenen Spurabständen und Belichtungsgeschwindigkeiten. Liegen die Meßpunkte deutlich auseinander, deutet dies auf einen Einfluß des Spurabstandes auf die Kritische Bestrahlungsdosis E_C oder eine Änderung der optischen Eigenschaften, der Eindringtiefe D_p , während der Aushärtereaktion hin.

Abbildung 2-13 zeigt die Arbeitskurven von Silacur 1485 und Somos 6110 bei Einzelbelichtung im Vergleich. Beide Harze sind für Schichtdicken zwischen 0,1 und 0,2 mm entwickelt worden. Die Beträge von D_p (Geradensteigung) unterscheiden sich nur geringfügig, die kritischen Energien (siehe x-Achsenabschnitt) jedoch deutlich. Dies wirkt sich bei Bestrahlungsdosen unter 100 mJ/cm^2 auf die Aushärtetiefen aus.

Insbesondere bei Acrylatharzen wie dem Silacur 1485 zeigt sich ein starker Einfluß der Belichtungsanzahl auf E_C . Dabei werden die Streifen mit gleicher Bestrahlungsdosis E_0 durch mehrmaliges Belichten bei mehrfacher Scangewindigkeit v_L hergestellt.

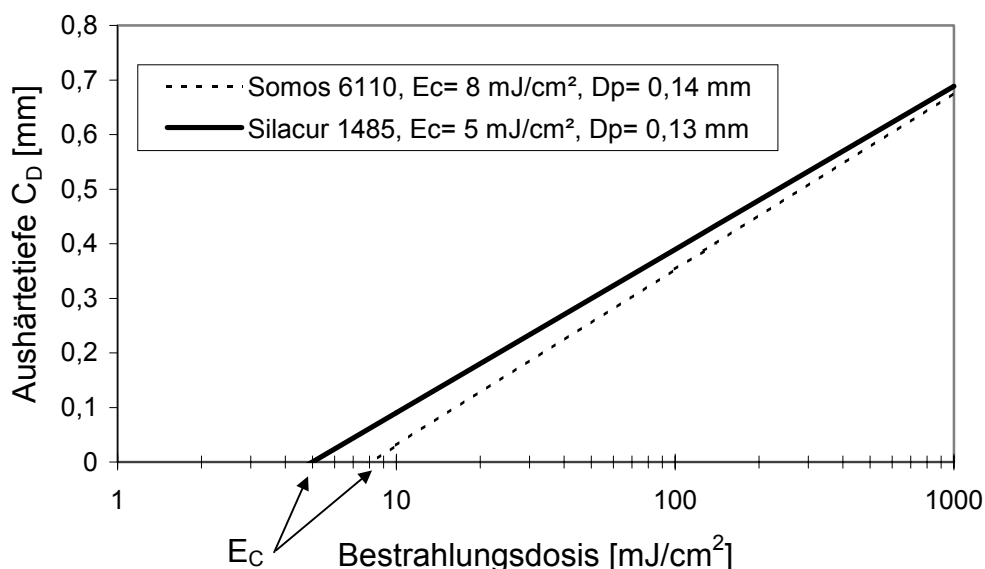


Abbildung 2-13: Arbeitskurven von Silacur 1485 und Somos 6110

Abbildung 2-14 zeigt den Einfluß der Bestrahlungsanzahl auf E_C . Die Abnahme von E_C bei zwei- bis viermaliger Belichtung läßt sich dadurch erklären, daß bei der ersten Belichtung der im Harz gelöste Sauerstoff mit den Initiatorradikalen reagiert und somit gebunden ist. Wird nun nochmals belichtet, ist die Inhibierung reduziert - die Reaktion kann effektiver ablaufen. Bei fünffacher Belichtung tritt ein gegenläufiger Effekt auf. In den vorhergegangenen Belichtungen wurde schon ein so hoher Polymerisationsumsatz erreicht, daß die Beweglichkeit der Moleküle für eine weitere Reaktion zu weit eingeschränkt ist.

Die Aushärtetiefe c_D ändert sich nur geringfügig, die Absorbtionseigenschaften sind nicht beeinflusst.

Da die im Prozeß eingestellte Schichtdicke, der Betrag, um den das Bauteil abgesenkt wird, deutlich geringer ist als die verwendete Aushärtetiefe, werden die Schichten durch die darüberliegenden Schichten hindurch nochmals belichtet. Ebenfalls mehrere Belichtungen je Schicht ergeben sich bei bestimmten

Belichtungsstrategien wie zum Beispiel dem xy- Scan, bei Belichtung in y- und x-Richtung.

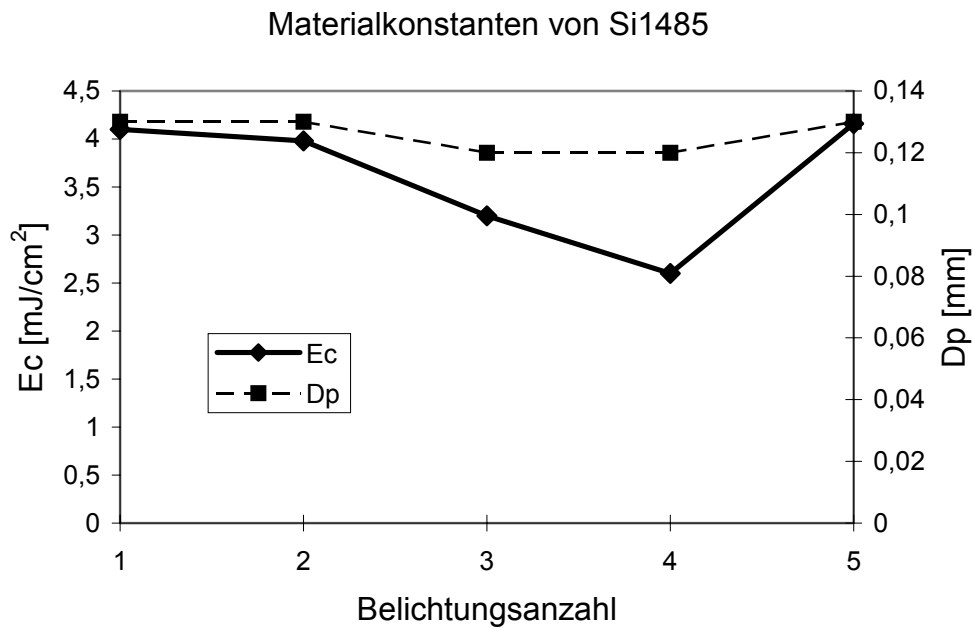


Abbildung 2-14: Einfluß der Belichtungsanzahl auf E_C und D_P

3 Methoden zur Messung des Reaktionsumsatzes von Stereolithographieharzen

Bei der Charakterisierung von Stereolithographieharzen ist der zeitliche Polymerisationsverlauf von entscheidender Bedeutung.

Ein ideales Stereolithographieharz härtet unmittelbar mit der Belichtung aus, so daß ohne Wartezeit mit dem nächsten Beschichtungsvorgang und der Belichtung der nächsten Schicht begonnen werden kann. Bei realen Harzen verlängert sich die Zeit der Bauteilherstellung durch eben diese Wartezeiten erheblich. Bei dünnen Strukturen oder den Bauteilsupports können Probleme auftreten, wenn diese nicht ausreichend ausgehärtet sind, und dann, durch die beim Beschichtungsvorgang auftretenden Kräfte, deformiert werden.

Auch zum Verständnis des Bauteilverzugs während des Bauprozesses sind zeitauflösende Verfahren zur Messung des Reaktionsumsatzes notwendig.

Weiterhin muß der zeitliche Polymerisationsverlauf während der Nachbelichtung oder Temperung bekannt sein, um Bauteile mit definierten Eigenschaften herstellen zu können.

Während des Einsatzes eines Bauteils unter erhöhter Temperatur oder durch Alterung ist eine Änderung der Bauteileigenschaften durch weitere Polymerisation unerwünscht.

Zur Charakterisierung des Reaktionsumsatzes von Stereolithographieharzen steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung:

- IR- Spektroskopie,
- DDK, Dynamische Differenz-Kalorimetrie,
- TGA, Thermogravimetrische Analyse,
- TMA, Thermomechanische Analyse,
- Universalhärte – Mikrohärte,
- Viskositätsmessung,
- Dichtemessung,
- Messung der dielektrischen Eigenschaften.

Die meisten dieser Methoden finden unter Laborbedingungen statt, d.h. die Polymerisation verläuft unter anderen Bedingungen als in der Stereolithographieanlage. Insgesamt erweisen sich nur einige als einsetzbar. Da die Harze vor dem Beginn der Polymerisation (dünn-) flüssig und am Ende fest sind, kann mit den meisten Verfahren nur ein Teil des Polymerisationsvorganges verfolgt werden. Weiterhin ist zu beachten, daß die Photopolymerisation immer ortsabhängig stattfindet (siehe 2.6) und sich somit der Reaktionsumsatz lokal unterscheidet. Geeignete Verfahren sollten diese Unterschiede auflösen können. Die Charakterisierung zum Beispiel mittels der Messung der dielektrischen Eigenschaften ist deshalb ungeeignet /9/. Die Problematik einiger Verfahren, unter anderen DDK

(Dynamische Differenz Kalorimetrie) und TGA (Thermogravimetrische Analyse), ist in /8/ bis /10/ ausführlich beschrieben.

3.1 Bestimmung des Reaktionsumsatzes in Bauteilen

Mit den folgenden Verfahren kann der Reaktionsumsatz direkt oder indirekt nach der Entnahme eines Bauteils aus der Stereolithographieanlage gemessen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Proben altern. Insbesondere die kationischen Materialien polymerisieren noch eine unbestimmte Zeit nach der Belichtung (Dunkelpolymerisation) weiter. Die Messungen sollten also unverzüglich nach der Entnahme durchgeführt werden.

Zur Untersuchung des noch flüssigen Stereolithographieharzes (0 % Reaktionsumsatz) eignen sich die Infrarotspektroskopie und die Dichtemessung. Nur diese Verfahren erlauben es folglich, den Reaktionsumsatz absolut oder quantitativ anzugeben, vorausgesetzt, daß auch der maximal mögliche Reaktionsumsatz bekannt ist. Insbesondere bei Harzen mit mehrfunktionellen Komponenten wird nur selten 100 % Reaktionsumsatz, das heißt, daß 100 % der funktionellen Gruppen umgesetzt werden, erreicht. Der Reaktionsumsatz innerhalb einzelner Schichten läßt sich nur mittels der IR-Spektroskopie und der Mikrohärtigkeit bestimmen.

3.1.1 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Anhand eines Absorptionsspektrums ist es möglich, bestimmte Moleküle oder Molekülgruppen in Stoffen oder Stoffgemischen zu identifizieren und deren Konzentration zu bestimmen. Ist dies auch für die an der Polymerisation beteiligten Gruppen möglich, kann deren Konzentration als Maß für den Reaktionsumsatz herangezogen werden.

Die C-C-Doppelbindung des untersuchten Acrylatharzes (siehe 2.4) zeigt bei der Wellenzahl 1637 cm^{-1} eine ausgeprägte Absorptionsbande, die im Laufe der Reaktion deutlich geringer wird /3/. Die Infrarotspektroskopie eignet sich zur quantitativen Untersuchung des Reaktionsumsatzes. Als Probe wird ein dünner (10-20 μm) Film des flüssigen oder polymerisierten Harzes verwendet. Mit Hilfe eines Mikroskops kann der Reaktionsumsatz punktuell auf 20 μm genau bestimmt werden. Dies erlaubt die Bestimmung des Reaktionsumsatzes an verschiedenen Stellen im Bauteil, oder sogar in den einzelnen Bauschichten /8/. Abbildung 3-1 zeigt den mittels FT-IR-Spektroskopie gemessenen Reaktionsumsatz über den Querschnitt eines nachbelichteten Bauteils. Die Absorption des Harzes ist im Wellenlängenbereich der Nachbelichtungslampen (Philipps R-UVA, $\lambda = 300 - 400\text{ nm}$) zum Teil deutlich geringer als in dem des Lasers. Die Strahlung kann tiefer eindringen. Dennoch ist die Bestrahlungsintensität und somit der Reaktionsumsatz in der Bauteilmitte geringer.

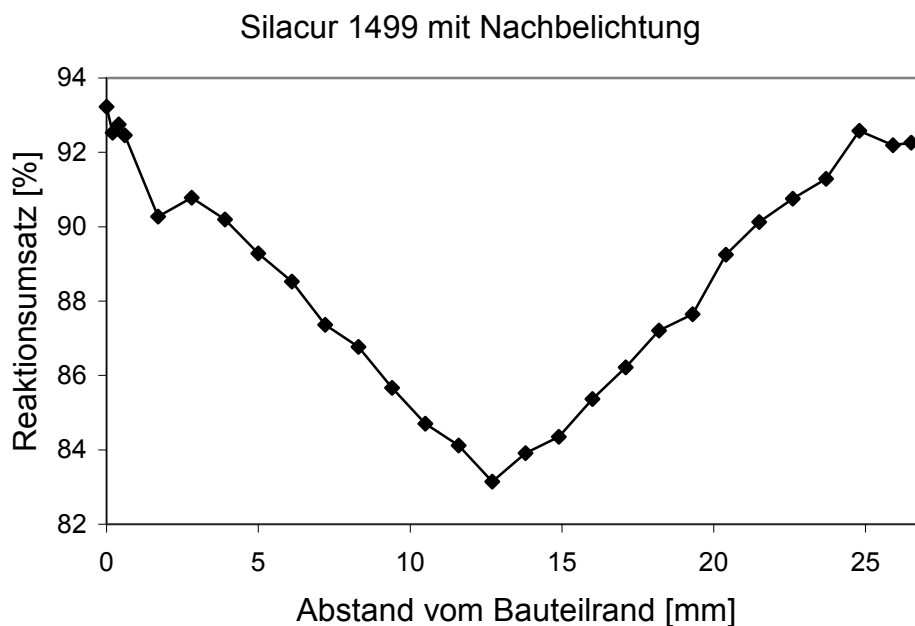


Abbildung 3-1: Reaktionsumsatz in einem Bauteil mit Nachbelichtung (Acrylat)

Obwohl in der Literatur /11/ Wellenzahlen für die Epoxygruppe (Oxiranring) genannt werden (1258 , 926 bis 900 , 862 bis 833 cm^{-1}), sind bei dem untersuchten Acrylat-Epoxid-Hybridharz keine auswertbaren Banden vorhanden. Ursachen hierfür sind unter anderem:

- Starke Beeinflussung der Oxiranschwingung durch benachbarte Gruppen,
- Überlagerung der Absorption der Epoxydgruppe mit anderen Verbindungen bei zu geringer Absorption der Gruppe selbst, sowie
- zu geringe Konzentration.

Dieses Verfahren ist für EP-Harze eher ungeeignet.

3.1.2 Dichtemessung

Die zum Reaktionsumsatz proportionale Volumenschwindung ist gleichbedeutend einer Erhöhung der Dichte. Zur Bestimmung der Dichte des flüssigen Harzes (0 % Umsatz) eignen sich das Pyknometer, das Aräometer /12/ oder das sehr genaue Densiometer.

Das gehärtete Harz wird mit der Auftriebsmethode untersucht. Damit ergeben sich folgende Probleme:

- Es sind große Probekörper mit kleinem Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu verwenden, da an der rauhen Oberfläche anhaftende Gasbläschen das Meßergebnis beeinträchtigen.

- Die Proben sollen in der Auftriebsflüssigkeit verweilen, bis sich möglichst alle an der Oberfläche anhaftenden Gasbläschen gelöst haben. In dieser Zeit kann es zu Quellung kommen, und/oder es lösen sich Bestandteile der Probe in der Flüssigkeit.

Aus den genannten Gründen wird diese Methode nur zur groben Bestimmung des Reaktionsumsatzes an Bauteilen aus mehreren Schichten eingesetzt. Sie eignet sich für alle Harze. Abbildung 3-2 zeigt die Korrelation von Dichtemessungen mit dem mittels IR-Spektroskopie ermittelten Reaktionsumsatz.

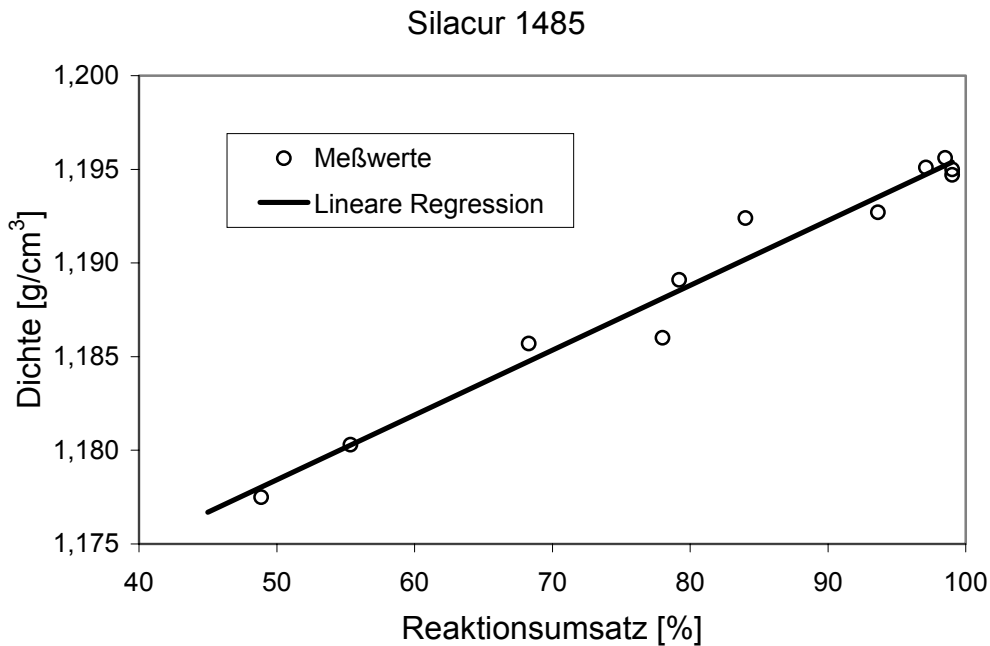


Abbildung 3-2: Korrelation der Dichte mit dem Reaktionsumsatz (IR)

3.1.3 Universalhärte mit Vickers-Prüfkörper; Mikrohärte

Zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes mittels Härteprüfung, ist ein Verfahren notwendig, mit dem sowohl die Härte des noch weichen (angehärteten) als auch des (vollständig) ausgehärteten Harzes ermittelt werden kann. Diese Anforderung erfüllt die Mikrohärteprüfung, wie sie am IKP entwickelt worden ist, fast vollständig. Eine Pyramide mit einem Spitzenwinkel von 136° als Prüfkörper wird dafür mit vorgewählter Prüfkraft in das zu untersuchende Material gedrückt. Die Härte verhält sich reziprok zur Eindringtiefe. Da die Eindruckfläche mit der Eindringtiefe quadratisch anwächst, eignet sich dieses Verfahren für die vergleichende Messung von gummiartigen bis harten Materialien. Lediglich ganz weiches, nur leicht angehärtetes Stereolithographieharz kann nicht untersucht werden.

Problematisch ist jedoch die Probenvorbereitung insbesondere bei hohem Reaktionsumsatz. Die Proben müssen eine ausgesprochen glatte Oberfläche aufweisen, da die Meßspitze nur wenige Mikrometer weit in das Material eindringt. Meist müssen die Proben aufwendig poliert werden.

3.1.4 Extraktion

Die Extraktion erlaubt es, den Anteil unvernetzten Harzes zu bestimmen. Das zerkleinerte und getrocknete Probenmaterial wird gewogen, über lange Zeit (z.B. 100 h) in Lösungsmittel wie Aceton gelagert. Anschließend wird es getrocknet und wieder gewogen. Die Massedifferenz gibt Aufschluß über den Reaktionsumsatz. Dieses Verfahren hat sich als geeignet erwiesen, ist jedoch aufwendig (/1/, /10/).

3.1.5 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Von besonderer Bedeutung sind die mechanischen Eigenschaften, da sie die Auswahl des Stereolithographieharzes für die jeweilige Anwendung bestimmen. Soll ein Prototyp mit Schnappelementen dargestellt werden, wird ein dehnungsfähiges Material gewählt. Zur Herstellung eines Einsatzes für ein Spritzgießwerkzeug werden feste Harze mit hohen Erweichungstemperaturen benötigt. Diese sowie die Moduln hängen stark vom Reaktionsumsatz ab.

Für diese Charakterisierung besonders geeignet ist der Torsionsschwingversuch. Hierbei wird ein Probenstab bei kleinen Auslenkungen im linear(visko)elastischen Bereich oszillierend tordiert. Der Speicherschubmodul G' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ können temperatur- und frequenzabhängig in einer Messung bestimmt werden.

Bei den Proben (10 mm x 4 mm x 60 mm) müssen die Randschichten entfernt werden, um die Homogenität zu verbessern. Da die Proben aus mehreren Bauschichten bestehen, kann der Reaktionsumsatz innerhalb der Schichten variieren (siehe auch 2.6).

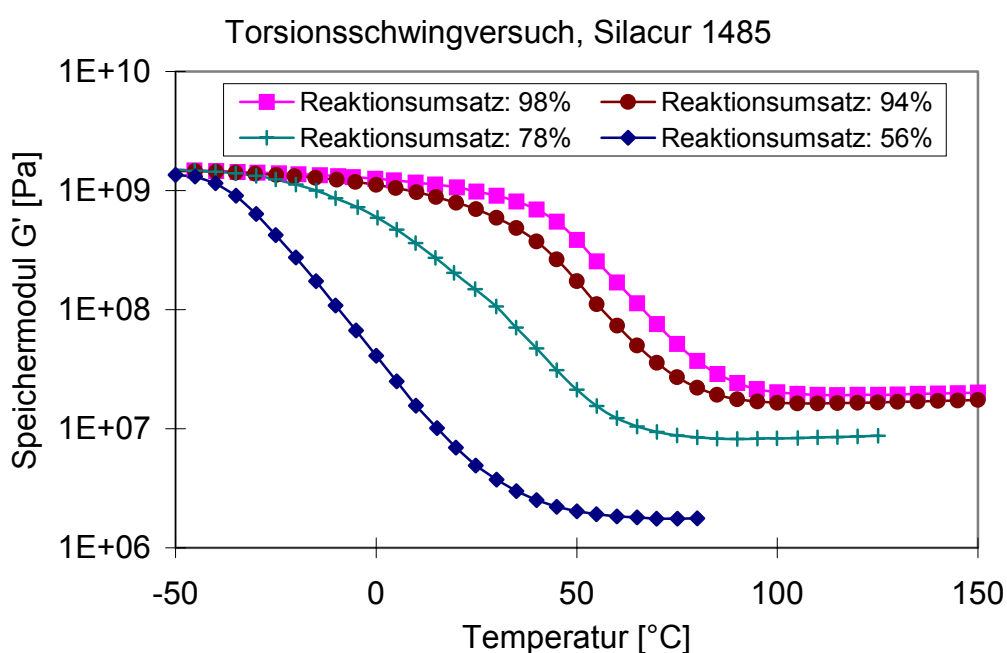


Abbildung 3-3: Speicherschubmodul über der Temperatur bei unterschiedlichem Reaktionsumsatz

Abbildung 3-3 zeigt den Schubmodul in Abhängigkeit der Temperatur bei der Belastungsfrequenz von 1 Hz bei verschiedenen Reaktionsumsätzen für das Acrylatssystem Silacur 1485. Deutlich ist der Anstieg der Erweichungstemperatur mit dem Reaktionsumsatz zu erkennen. Aus der Höhe des Schubmoduls bei Temperaturen über dem Erweichungsbereich ist der Vernetzungsgrad beziehungsweise die Netzwerkknotendichte n nach Treloar /13/ zu bestimmen:

Tabelle 3-1: Im Torsionsschwingversuch ermittelte Netzwerkknotendichte nach Treloar

Polymerisationsumsatz [%]	Netzwerkknotendichte nach Treloar [mm^{-3}]
56	$1,6 \cdot 10^{24}$
78	$3,0 \cdot 10^{24}$
94	$3,5 \cdot 10^{24}$
98	$3,5 \cdot 10^{24}$

Die Breite des Übergangs ist ein Anzeichen für die Homogenität des Materials. Dieser Effekt zeigt sich noch deutlicher am Verlustfaktor $\tan \delta$ (Abbildung 3-4).

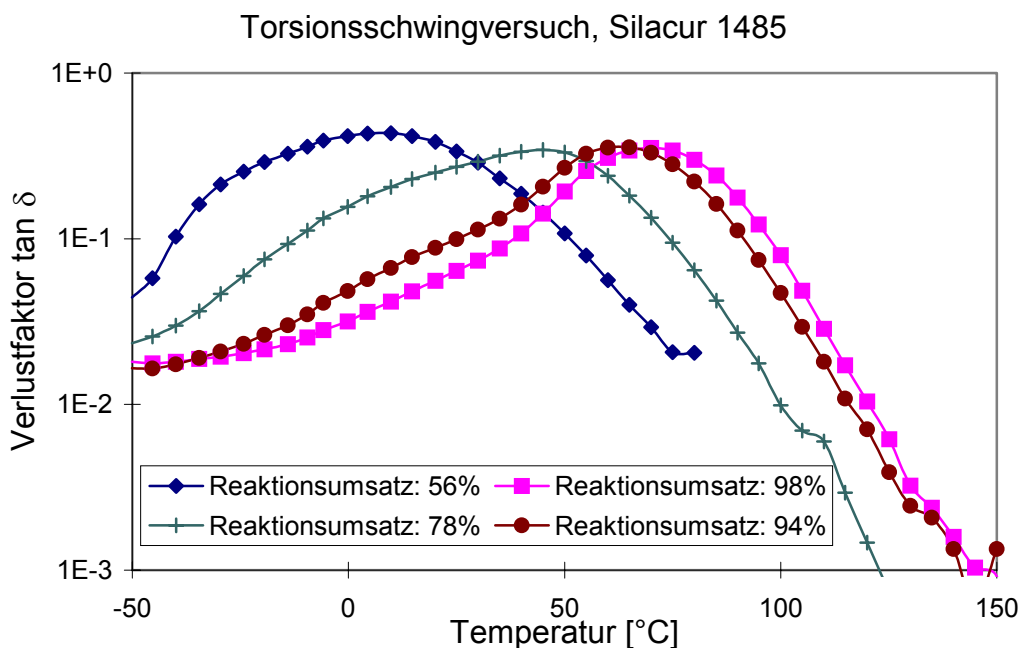


Abbildung 3-4: Verlustfaktor ($\tan \delta$) über der Temperatur bei unterschiedlichem Reaktionsumsatz

Etwas unterschiedlich erweist sich ein zweites acrylatbasiertes Harz (Silacur 1620) im Torsionsschwingversuch. Der Schubmodul einer direkt aus der Stereolithographieanlage entnommenen Probe (Grünling) liegt deutlich niedriger als der einer gleich hergestellten, jedoch zwei Stunden im UV-Schrank nachgehärteten.

Bei der weniger vernetzten Probe zeigt sich weiterhin ab ca. 130 $^{\circ}\text{C}$ ein Anstieg der Steifigkeit als Folge thermisch induzierter Polymerisation.

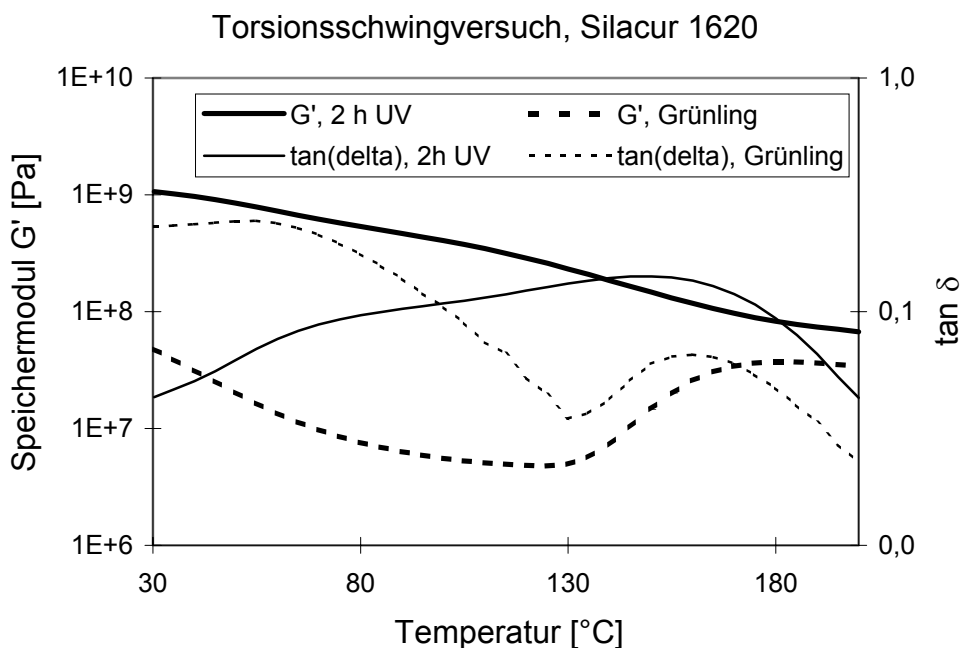


Abbildung 3-5: Thermische Nachvernetzung des Silacur 1620 anhand des Speicherschubmoduls und der Dämpfung ($\tan(\delta)$) im Torsionsschwingversuch

Abbildung 3-6 zeigt die Dunkelpolymerisation anhand des Speicherschubmoduls über 24 Stunden für das Acrylat-Epoxid-Hybridharz Somos 6100 bei konstant 65 °C (ca. Glasstemperatur). Nach 40000 Sekunden überwiegt thermischer Abbau die Polymerisation. Der Schubmodul nimmt wieder ab.

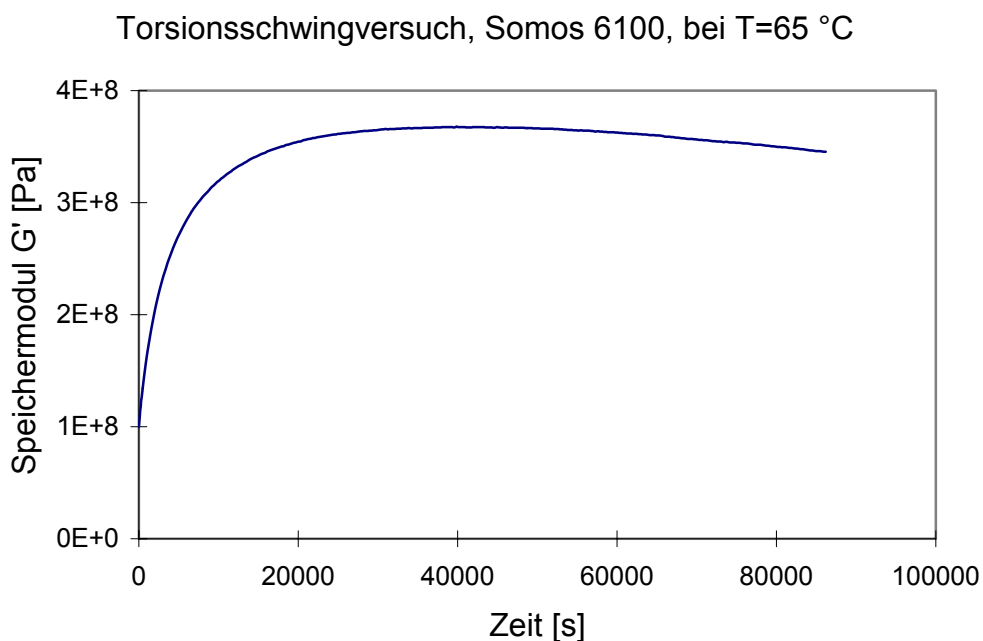


Abbildung 3-6: Nachvernetzung eines Acrylat-Epoxid-Hybrid-Harzes anhand des Speicherschubmoduls

3.2 Methoden zur Charakterisierung der Aushärtung von Harzen in der Stereolithographieanlage

Die Aushärtung von Photopolymeren wird durch Faktoren wie Temperatur, Bestrahlungsintensität, Bestrahlungsdauer sowie der Anzahl der Bestrahlungen /8/ maßgeblich beeinflusst. Dies ist bei der Charakterisierung der Aushärtung von Stereolithographieharzen zu berücksichtigen.

Geeignete Methoden müssen folgende Kriterien erfüllen:

- eine Bestrahlung mit dem fokussierten Laser erlauben,
- die Oberfläche des Harzbades muß für die Bestrahlung frei zugänglich sein,
- Bestrahlung in gleicher Weise wie im Stereolithographieprozess (Bestrahlungsdosis, -raster, Anzahl der Belichtungen),
- temperiertes Harzbad,
- definiertes, kontrolliertes Klima.

Aufgrund dieser engen Vorgaben wurden verschiedene Methoden entwickelt:

3D Systems, Inc. , Valencia, Kalifornien, USA:

Paul F. Jacobs /3/ entwickelte das Modell des Photomoduls, um die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Bestrahlungsenergie zu beschreiben. $Modul_{max}$ ist der maximal erreichbare Modul, E_C die kritische Bestrahlungsdosis und β ein Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{Modul}{Modul_{max}} = 1 - \exp\left[-\beta \left(\frac{E}{E_C} - 1\right)\right] \quad (5)$$

mit $E \geq E_C$

Dieses Modell bestätigte er experimentell, indem er Harz zwischen zwei Glasplatten von beiden Seiten in der Stereolithographieanlage mit dem Laser belichtete und anschließend den Elastizitätsmodul maß. Der zeitliche Verlauf des Moduls kann aber nicht bestimmt werden. Problematisch ist auch das Belichten erst von der einen und anschließend von der anderen Seite (Doppelbelichtung, siehe auch Abbildung 2-14), der fehlende Kontakt zur Luft (Sauerstoffinhibierung) sowie die zum Stereolithographieprozeß unterschiedliche Temperaturgeschichte.

Universität Dayton, Ohio, USA:

An der Universität Dayton wurde eine Methode zur Messung der linearen Polymerisationsschwindigkeit von Einzelspuren entwickelt /6/, /14/, /15/, /16/. Dabei wird eine Spur mit einem durch eine Ablenkeinrichtung (Scanner) bewegten Laserstrahl auf der Harzoberfläche belichtet. Das eine Ende härtet dabei fest an den Rand des Harzbades, das andere verbindet sich mit einem drehbaren Arm. Durch die Schwindung der Spur gerät dieser in Bewegung, welche aufgezeichnet wird. Es ist somit möglich, die Linearschwindigkeit zeitaufgelöst zu messen. Gerasterte Flächen wurden nicht untersucht. Die Linearschwindigkeit kann nicht mit dem

Reaktionsumsatz korreliert werden. Auch ist es nicht möglich die von der Schwindung verursachten Kräfte oder Spannungen zu messen.

Eine andere Methode zur Messung des Reaktionsumsatzes in Echtzeit nutzt die reflektive IR-Spektroskopie /6/. Ein Harzfilm wird zwischen einer temperierten Messingplatte und einem NaCl-Fenster mit UV-Licht bestrahlt und gleichzeitig die Veränderung der Acrylatbande (810 cm^{-1}) gemessen.

Die Aushärtebedingungen sind bei diesem, nur für Acrylatharze geeigneten, Verfahren deutlich anders als im Stereolithographieprozeß. Gerade bei den radikalisch initiierten Acrylatharzen hat die Sauerstoffkonzentration im Harz entscheidenden Einfluß auf die Reaktion (Inhibierung). Wird das Harz durch ein Fenster und nicht an einer freien Oberfläche belichtet, ist die Sauerstoffkonzentration und der Aushärtungsverlauf unterschiedlich.

Sandia National Laboratories, Livermore, Kalifornien, USA:

Es wird eine Spur auf der Oberfläche eines Harzbades belichtet /17/. Ein Ende polymerisiert an den Rand des Bades. Das andere Ende verbindet sich mit einem auf der Harzoberfläche schwimmenden reflektierenden Plättchen. Die Bewegung des Plättchen wird mittels Videoaufzeichnung ausgewertet.

Bei einer zweiten Methode belichtet man eine Spur zwischen einem Kraftsensor und einer numerisch kontrollierbaren Verschiebeeinheit. Es kann die Kraft gemessen werden, die entsteht, wenn die Spur am Schwinden gehindert wird. Durch Dehnen der Spur läßt sich die dabei entstehende Kraft und deren Relaxation ermitteln sowie die zeitabhängigen mechanischen Eigenschaften (Sekantenmodul) eines Acrylat- und eines Epoxidharzes.

Beide Versuche (Schwindungs- und Modulmessung) können jedoch nicht in einem Experiment kombiniert werden.

Kyushu Institute of Technology, Iizuka, Japan:

Am Kyushu Institute of Technology in Japan wurden Methoden zur Messung der Schwindung und der auftretenden Spannungen bei behinderter Schwindung entwickelt /18/. Ähnlich wie die Apparatur der Sandia National Laboratories wird der Schwund ermittelt, indem die Bewegung einer auf dem Bad schwimmenden magnetischen Nadel gemessen wird. Bei der Kraftmessung sind beide Enden festgehalten.

Jedoch wurden hier nicht nur einzelne Spuren sondern auch Verbände bestehend aus drei Spuren bezüglich ihres Schwindungs- und Kraftverhaltens untersucht. Dabei wurde die Belichtungsreihenfolge der Spuren variiert um verschiedene Belichtungsstrategien nachzustellen.

Zusätzlich kann die Temperatur in den belichteten Bereichen mit einem Thermoelement gemessen werden.

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Japan:

Mittels eines Temperatursensors aus 18 nebeneinanderliegenden nur ca. $225\text{ }\mu\text{m}$ großen Thermoelementen wurde das zeitabhängige Temperaturprofil innerhalb eines Spurquerschnitts während der Aushärtung ermittelt /19/. Im normalen Stereolithographieprozeß entstehen Spuren, die die Breite des Laserstrahls besitzen ($150 - 300\text{ }\mu\text{m}$). Bei diesen Experimenten mußte der Laserstrahl auf 1 mm bzw. 2 mm aufgeweitet werden.

Weiterhin konnte der Mikrohärteverlauf im Querschnitt einer 0,5 mm breiten und 0,4 mm tiefen Spur ermittelt werden. Dazu wurde die Spur eingegossen und ein Schliff des Querschnitts hergestellt.

Tabelle 3-2: Methoden zur Charakterisierung der Aushärtung von Harzen:

	Methode	Kommentar
3D Systems Inc. , Valencia	Photomoduls: Korrelation von E-Modul und Bestrahlungsdosis durch Aushärtung von Probekörpern zwischen Glasplatten und Ermittlung der Moduls	Atmosphäre und Temperatur sind anders als im Stereolitho- graphieprozeß
Universität Dayton	Messung der Linearschwindung an Einzelspuren	Polymerisation in Einzelspuren unterscheidet sich von der Polymerisation in Flächen
	Messung des Polymerisationsumsatzes mittels IR-Spektroskopie unter Glas	Atmosphäre ist anders als im Stereolithographieprozeß
Sandia National Laboratories	Messung der Linearschwindung an Einzelspuren	Polymerisation in Einzelspuren unterscheidet sich von der Polymerisation in Flächen
	Messung der beim behinderten Schwinden auftretenden Kräfte an Einzelspuren	dito
	Ermittlung der mechanischen Eigenschaften an Einzelspuren	dito
Kyushu Institute of Technology, Japan	Messungen wie an den Sandia National Laboratories, aber auch von flächigbelichteten (gerasterten) Probekörpern	Methode ähnelt der in dieser Arbeit vorgestellten
	Messung des Temperaturverlaufs während der Aushärtung von flächigbelichteten Probekörpern mit Thermoelementen	
Institute of Industr. Science, Tokyo, Japan	Messung des zeitabhängigen Temperaturprofils innerhalb eines Spurquerschnitts während der Aushärtung an mm großen Spuren	Die Spurbreite ist deutlich größer als im Stereolithographieprozeß und somit ist der Aushärtungsverlauf unterschiedlich
	Ermittlung der Mikrohärte innerhalb einer Spur	

4 Methode zur Untersuchung von Harzen während der Aushärtung in der Stereolithographieanlage hinsichtlich ihres Verzugsverhaltens

Da die Charakterisierung der Stereolithographieharze mit den vorhandenen Methoden nur eingeschränkt möglich ist, wurde ein Versuchsaufbau und eine Methodik zur prozeßnahen, zeitaufgelösten Bestimmung der charakteristischen Größen Schwindung, Kraft oder Spannung und mechanische Eigenschaften in einer aushärtenden Schicht oder Spur entwickelt. Somit lassen sich Harze hinsichtlich ihres Verzugsverhaltens (Kapitel 0) und ihrer Prozeßtauglichkeit charakterisieren.

4.1 Versuchsaufbau

Grundlage ist der in /8/ beschriebene Versuchsaufbau, der um einen Mikroschrittmotor und ein verbessertes Steuer- und Meßwerterfassungsprogramm erweitert wurde /20/.

4.1.1 Anforderungen

Bei der Methodenauswahl ist darauf achten, daß die Versuchsbedingungen denen des Stereolithographieprozesses entsprechen. Ziel ist die Ermittlung der linearen Polymerisationsschwindung, der entstehenden Eigenspannungen und des Verlaufs der mechanischen Eigenschaften während und nach der Aushärtung, da sie maßgeblich die Bauteilgenauigkeit beeinflussen. Folgende Anforderung müssen erfüllt sein:

- Analoge Belichtung wie im Stereolithographieprozeß punktuell mittels Laser und Ablenkeinrichtung (gleiches Rastern, Belichtungsanzahl).
- Belichtet wird an der freien Oberfläche (Atmosphäre).
- Untersucht werden die geometrischen Grundelemente des Stereolithographieprozesses (Einzelspuren – und schichten, Flächen).
- Die Harztemperatur soll einstellbar sein.
- Der Temperaturverlauf der Reaktion darf nicht beeinflußt werden.
- Das Material muß möglichst unbehindert schwinden können. Verluste durch Reibung und Massenträgheit sollen vernachlässigbar sein.
- Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgt in Anlehnung an bekannte Versuche (Zugversuch, Zugschwellversuch). Zur Vergleichbarkeit sind ähnliche Dehngeschwindigkeiten zu ermöglichen.

Weitere Vorgaben sind eine einfache Bedienbarkeit, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und die Möglichkeit des Datenaustausches zur einfachen Auswertung mittels EDV.

4.1.2 Beschreibung der Meßapparatur

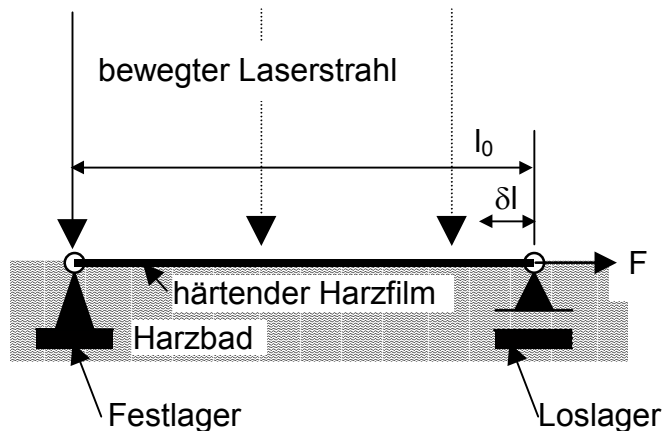


Abbildung 4-1: Prinzipskizze des Versuchs

Das Meßprinzip ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Der Laserstrahl einer Stereolithographieanlage belichtet eine Spur oder einen Film der Anfangslänge l_0 auf der Oberfläche eines Harzbad. Ein Ende wird an einem Festlager fixiert. Das andere Ende kann sich beim Schwinden um den Betrag δl mit dem Loslager frei bewegen. Zusätzlich ist es möglich, das Loslager festzuhalten oder zwangsweise, ähnlich dem Zugversuch, zu bewegen. Die dazu notwendige Kraft wird mit dem Kraftsensor gemessen.

Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 zeigen den Versuchsaufbau im Prinzip und in der praktischen Umsetzung. Die Apparatur läßt sich direkt unter der Belichtungseinheit in der Prozeßkammer einer Stereolithographieanlage in der Fokusebene platzieren. Als Fest- und Loslager dienen Haken, die bis knapp unter die Harzoberfläche geführt werden. Das Loslager ist luftgelagert und in Aluminium ausgeführt, um möglichst geringe Trägheit und geringen Reibungswiderstand zu gewährleisten. Wird der Laserstrahl vom Festlager bis zum Loslager über die Harzoberfläche geführt, härtet das Material an ihnen aus und bildet die Probe.

Die Probenlänge beträgt üblicherweise 10 mm. Die Breite variiert von ca. 0,2 mm (Einzelspur) bis mehrere Millimeter. Eine Breite von 3 mm hat sich als günstig erwiesen [21]. Dazu wird der Laserstrahl mehrmals zwischen Fest- und Loslager mit etwas Versatz (Hatchabstand meist 0,05 mm) hin und her geführt (siehe auch 2.6). Die Dicke der Proben ergibt sich aus der Bestrahlungsdosis und liegt zwischen 0,1 und 0,7 mm.

Die Bewegung des Loslagers wird berührungslos kapazitiv gemessen. Zur Messung der bei arretierten oder zwangsweise verschobenen Loslager (Zugversuch) entstehenden Kräfte dient ein Kraftmeßbalken mit Dehnmeßstreifen (DMS), der auf einem Lineartisch montiert ist. Dieser wird verwendet, um den Abstand zwischen den Haken vor Beginn der Messung auf die Probenlänge einzustellen.

Der Laserstrahl wird zu Beginn einer Messung über eine Photodiode geführt. Dieses Signal wird verstärkt und löst die Meßwertaufzeichnung aus (Trigger). Die Signale des Triggers, des kapazitiven Wegmeßsystems und des Kraftmeßbalkens werden mittels der 12 Bit Analog/Digital-Wandlerkarte „ME26“ der FIRMA MEILHAUS ELECTRONIC in den Meß- und Steuer PC überführt.

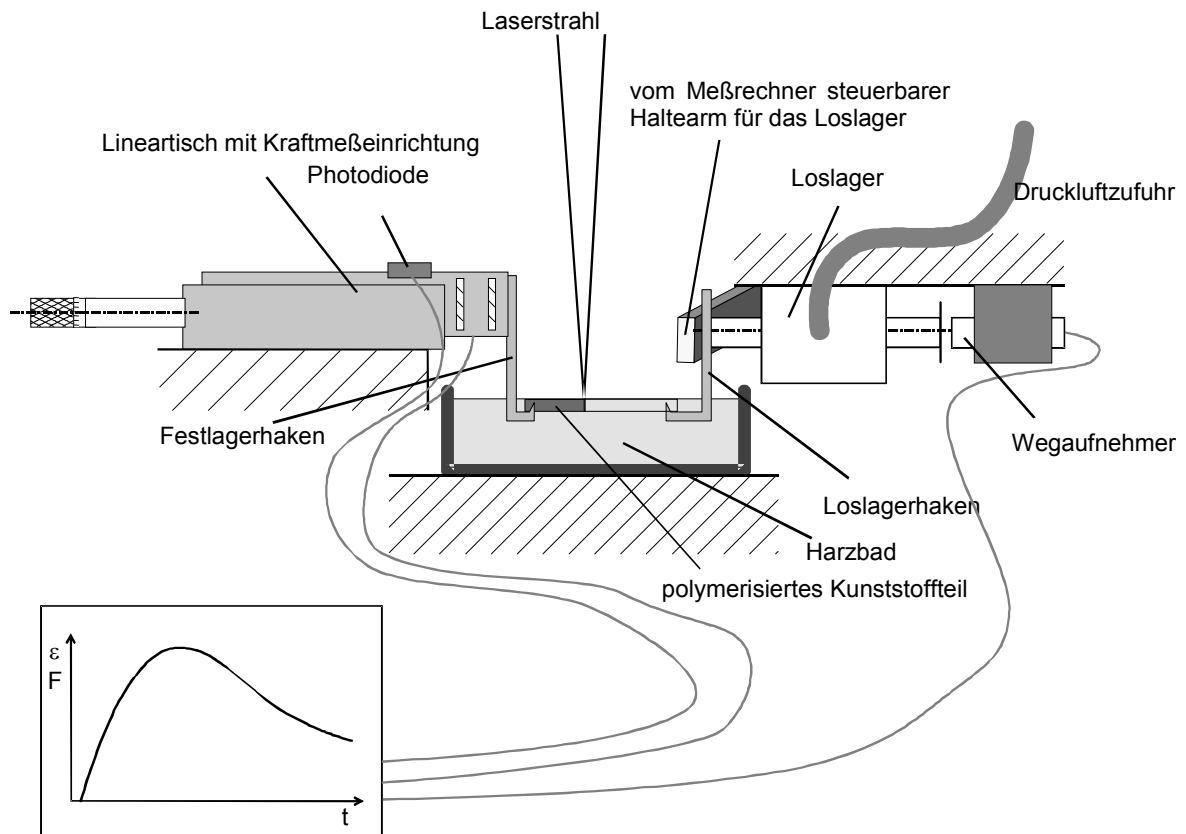


Abbildung 4-2: Komponenten des Meßaufbaus zur Messung der Schwindung und der Kräfte beim behinderten Schwinden

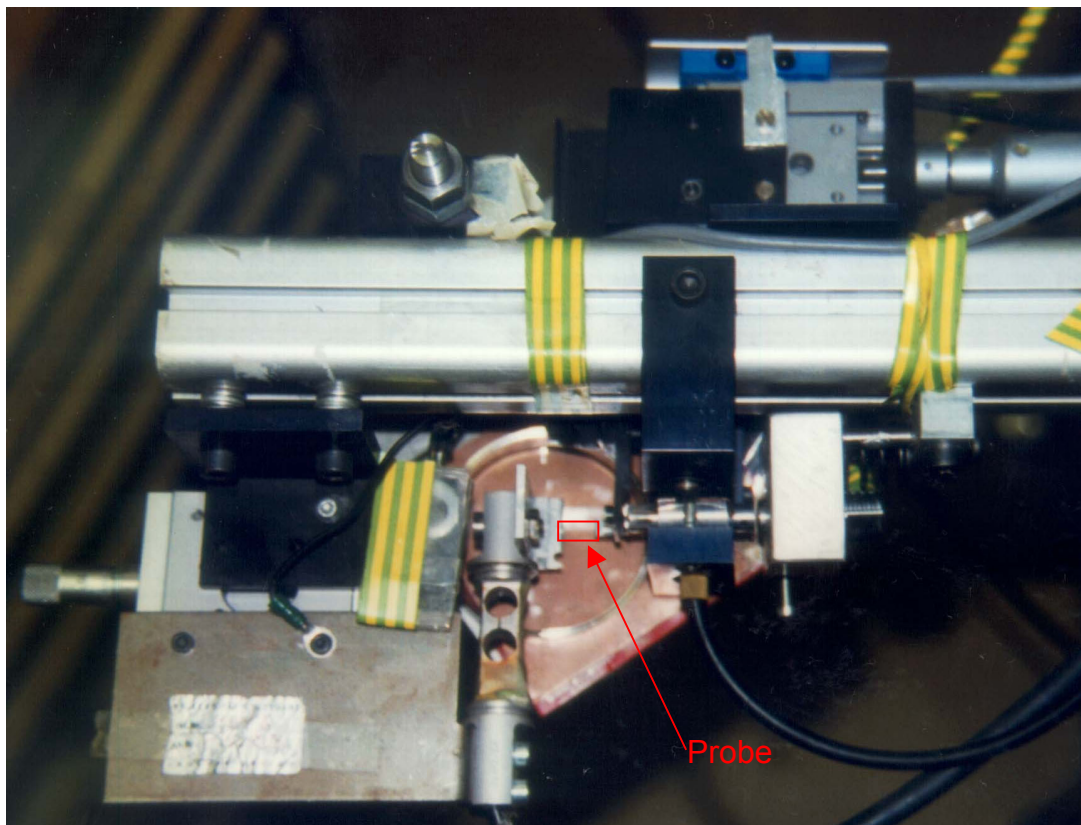


Abbildung 4-3: Meßaufbau zur Messung der Schwindung und der Kräfte beim behinderten Schwinden von oben

Die Auflösung nach der Analog/Digitalwandlung (A/D) beträgt 0,24 µm bzw. 1,22 mN. Ausführliche Beschreibungen dieser Komponenten finden sich in /8/, /20/ und /21/.

Das Harzbad, eine Petrischale mit 50 mm Durchmesser, wird über eine Heizfolie temperiert. Ein eingetauchtes Thermoelement mißt die Harztemperatur, welche manuell protokolliert wird. Die Temperatur der Umgebungsluft wird über die Heizung der Prozeßkammer der Stereolithographieanlage geregelt.

Um die Probe zu dehnen oder um die bei der Kraftmessung aufgrund der geringen Steifigkeit auftretende Verformung des Kraftmeßbalkens zu kompensieren, kann das Loslager mit Hilfe eines Mikroschrittmotors in Schritten von 0,0428 µm (1/64 Schritt) mit einer Geschwindigkeit von bis zu 0,14 mm/s bewegt werden (Motor SM24 aus der Modellreihe DIGI-MIC der Firma OWIS FEINMECHANISCHE UND OPTISCHE SYSTEME). Dies entspricht einer Dehngeschwindigkeit von 1,4 %/s bei 10 mm Probenlänge. Die Auflösung der Dehnungsmessung beträgt $4,28 \cdot 10^{-6}$ (/20/). Der Motor wird über eine PC-Einsteckkarte mit dem Meß- und Regelprogramm angesteuert.

4.1.3 Das Meß- und Regelprogramm

Das Meß- und Regelprogramm erfaßt zeitabhängig die Bewegung des Luftlagers und die Werte des Kraftaufnehmers und steuert den Schrittmotor zur Bewegung des Loslagers. Weiterhin bietet es die Möglichkeit, die Versuchsparameter zu den Meßdaten hinzuzufügen, die Meß- und Steuerkurven darzustellen und zur weiteren Auswertung mit Tabellenprogrammen zu exportieren. Eine ausführliche Beschreibung des Programms gibt /20/.

4.2 Mögliche Versuche

Im Folgenden werden die mit der oben beschriebenen Apparatur durchführbaren Experimente im Detail beschrieben. Jedes dieser Experimente bedarf einer eigenen Auswertemethode.

4.2.1 Prüfkörper

Als Prüfkörper dienen einzelne belichtete Spuren oder auf der Harzoberfläche belichtete Streifen (2.6). Um möglichst nahe am Bauprozess zu bleiben, werden Streifen mit zehn Millimeter Länge und drei Millimeter Breite untersucht, da:

- In der Regel massive Bauteile (Rapid Tooling) oder Bauteile mit Wandstärken vergleichbar dem Spritzguß (1-4 mm) hergestellt werden.
- Auch dünne Strukturen (z.B. Hohlbauteile für das Feingießen) nicht durch Einzelspuren dargestellt werden.

- Bei Einzelspuren der Reaktionsablauf, insbesondere der einhergehende Temperaturverlauf und der erreichte Reaktionsumsatz sich deutlich von den Bedingungen im Bauprozeß unterscheidet und nur bei extrem hohen Bestrahlungsdosen meßbar ist.

Die Dicke der Streifen ergibt sich als Aushärtetiefe c_D aus der Bestrahlungsdosis (2.6.2) und beträgt wenn nicht anders angegeben 0,4 mm. Es muß hier daran erinnert werden, daß bei der theoretischen Aushärtetiefe die Reaktion gerade startet, das Material also nur minimal aushärtet. Insbesondere sind die ermittelten mechanischen Eigenschaften nur der Mittelwert über dem Querschnitt der Streifen.

4.2.2 Schwindungsmessung

Die Schwindungsmessung dient der ersten Charakterisierung von Stereolithographieharzen. Hiermit lassen sich schon grundlegende Eigenschaften wie die Polymerisationsgeschwindigkeit, für den Bauprozeß geeignete Bestrahlungsdosis und auch erste Anhaltspunkte für die Verzugsneigung des Materials gewinnen.

Durchführung der Schwindungsmessung

Nachdem das Harz in der Petrischale auf die gewünschte Temperatur geheizt wurde, werden die Haken knapp unterhalb der Harzbadoberfläche positioniert. Die gewünschte Meßlänge l_0 (meist 10 mm) wird mittels eines Lineartisches mit einer Genauigkeit von 10 μm eingestellt.

Beim Belichten einer Probe zwischen den Haken zieht diese beim Schwinden das Loslager aus seiner Anfangsposition.

Versuchsauswertung

Zur Versuchsauswertung wird die Linearschwindung ε aus der Verschiebung des Loslagers δl und der Anfangslänge l_0 berechnet. Die Schwindung ist bei einer Verkürzung des Probekörpers positiv.

$$\varepsilon = -\frac{\delta l}{l_0} \quad (6)$$

Abbildung 4-4 zeigt die an einer Streifenprobe mit einer Breite von 3 mm und einer Länge von 10 mm gemessene Schwindung über der Zeit nach Beginn der Belichtung. Sie stellt eine für Acrylatharze typische Messung dar. Die Belichtungszeit beträgt ca. 7,2 Sekunden. Nach einer Inhibierungszeit aber noch während der Belichtung schwindet der Streifen schnell. Nach ca. 10 Sekunden verringert sich die Schwindung signifikant. Nach einigen tausend Sekunden tritt Quellung ein, der Streifen längt sich wieder.

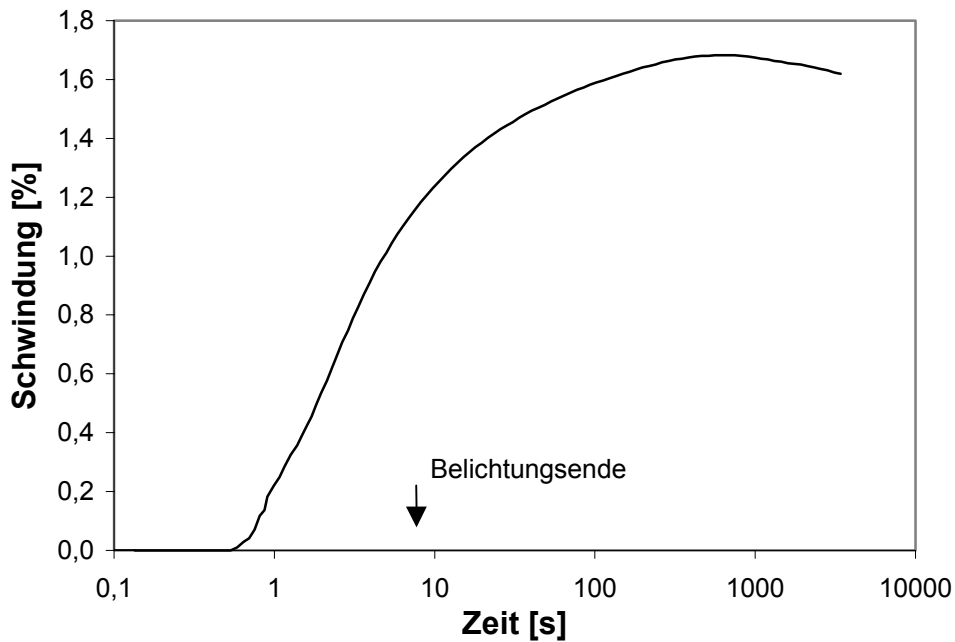


Abbildung 4-4: Schwindungsmessung an Silacur 1485, Einfachbelichtung, $c_D=0,4$ mm

Zur Versuchsauswertung lassen sich verschiedene charakteristische Größen heranziehen:

- Maximale Schwindung,
- Startzeitpunkt der Schwindung,
- Schwindungsrate als 1. Ableitung der Kurve,
- Betrag der Quellung,
- Geschwindigkeit der Quellung.

Diese Größen lassen sich aus dem Diagramm ablesen, können aber auch berechnet werden. Dazu wird die Meßkurve durch eine Summe von Exponentialfunktionen (Gleichungen (7), (8)) angenähert.

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1-4} \varepsilon_i \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Start}}{\tau_i}} \right) \quad (7)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Start}}{\tau_1}} \right) + \quad (8)$$

Reaktionsschwindung

$$\varepsilon_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Start}}{\tau_2}} \right) +$$

therm. Schwindung

$$\varepsilon_3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Start}}{\tau_3}} \right) +$$

Retardation

$$\varepsilon_4 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{Start}}{\tau_4}} \right)$$

Quellung

Das Ergebnis dieser Analyse zeigen Abbildung 4-5 sowie Tabelle 4-1. Dabei ist der Graph der Messung von der Näherung kaum zu unterscheiden.

Die vier Exponentialfunktionen (Tabelle 4-1) unterscheiden sich deutlich in ihren Zeitkonstanten τ_i . Somit lassen sie sich der Reaktionsschwindung, der thermischen Schwindung, der Retardationsschwindung sowie der Quellung zuordnen.

Während die Reaktionsschwindung (Term 1) direkt mit dem Reaktionsfortschritt stattfindet, tritt die thermische Schwindung zeitverzögert auf. Die exotherme Reaktion hat den aushärtenden Streifen im noch weichen Zustand erwärmt. Kühlt er sich im ausgehärteten Zustand wieder ab, führt dies zu einem zusätzlichen Schwindungsanteil. Temperaturmessungen [19] zeigten, daß die Streifen nach ca. 15 Sekunden wieder abgekühlt sind. Somit kann der zweite Term der thermischen Schwindung zugeordnet werden.

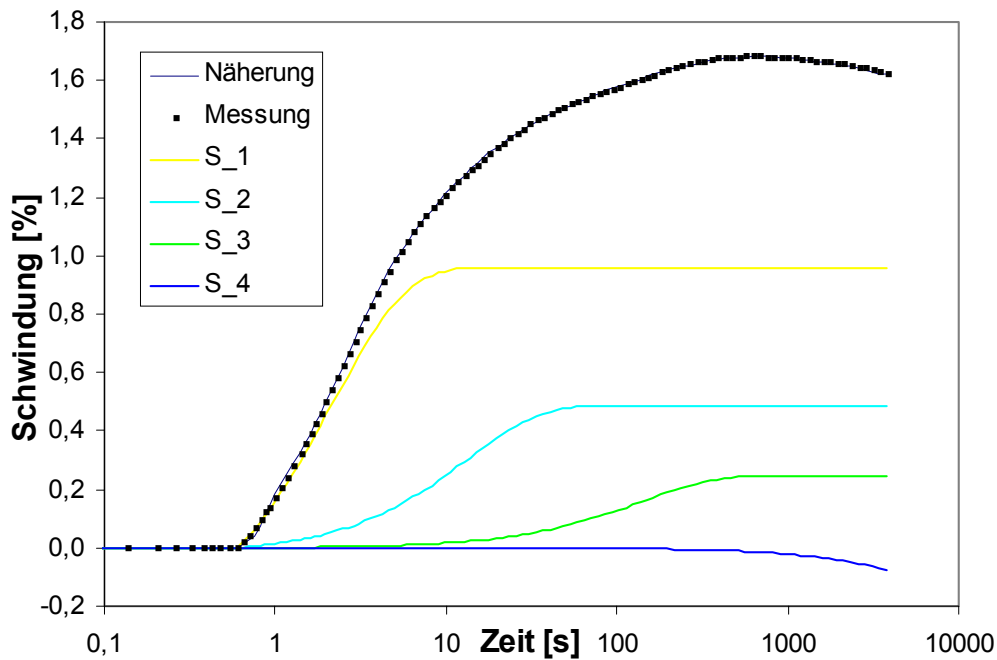


Abbildung 4-5: Analyse der Schwindungskurve aus Abbildung 4-4

Der kleinste und sich zuletzt einstellende Schwindungsanteil ε_3 wird Retardationsschwindung genannt [8]. Besonders die langen Kettenmoleküle benötigen längere Zeit, um das durch die Schwindung entstandene freie Volumen auszufüllen und sich umzuordnen.

Die Quellung ergibt dem Vorzeichen entsprechend den Anteil ε_4 (Term 4).

Mit dieser Methode ist es somit möglich, während der Aushärtung überlagernde Vorgänge getrennt zu betrachten.

Tabelle 4-1: Kennwerte der Schwindungskurve aus Abbildung 4-5

t_{start} [s]	0,6067
Schwindungsbetrag [%]	Zeitkonstante [s]
ε_1	τ_1
0,9608	2,155
ε_2	τ_2
0,4880	13,17
ε_3	τ_3
0,2484	137,7
ε_4	τ_4
-0,3836	1723

4.2.3 Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung

Verzug tritt erst auf, wenn sich durch Behinderung der Schwindung in den Schichten Spannungen aufbauen. Dies ist der Fall, wenn das Harz zum Beispiel durch Anpolymerisation auf der darunter liegenden Schicht am Schwinden gehindert wird. Die Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung simuliert genau diesen Fall. Zwischen den festgehaltenen Haken der Apparatur kann das polymerisierende System

während der Aushärtung nicht schwinden. Die Länge des Streifens entspricht der Ausgangslänge. Die Schwindung führt zum Spannungsaufbau im Streifen. Die an den Haken auftretende Haltekraft wird gemessen. Sie gibt direkt Aufschluß über die Verzugsneigung eines Stereolithographieharzes.

Um die Spannungen zu ermitteln, werden die ausgehärteten Streifen nach dem Versuch in ihrer tatsächlichen Dicke und Breite gemessen. Im Folgenden werden Schichten mit einer Breite von 3 mm und soweit nicht anders vermerkt einer Dicke von 0,4 mm untersucht, so daß die Kräfte direkt in Spannungen umgerechnet werden können.

Durchführung der Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung

Der Haltearm wird an das Luftlager bewegt bis ein gerade noch sichtbarer Spalt verbleibt. Dann wird das luftgelagerte Loslager ein wenig gekippt, so daß es durch die Schwerkraft gegen den Haltearm läuft und arretiert ist.

Wird nun eine Probe zwischen den Haken belichtet, baut sich während des Aushärtens durch die behinderte Schwindung eine Zugspannung auf.

Versuchsauswertung

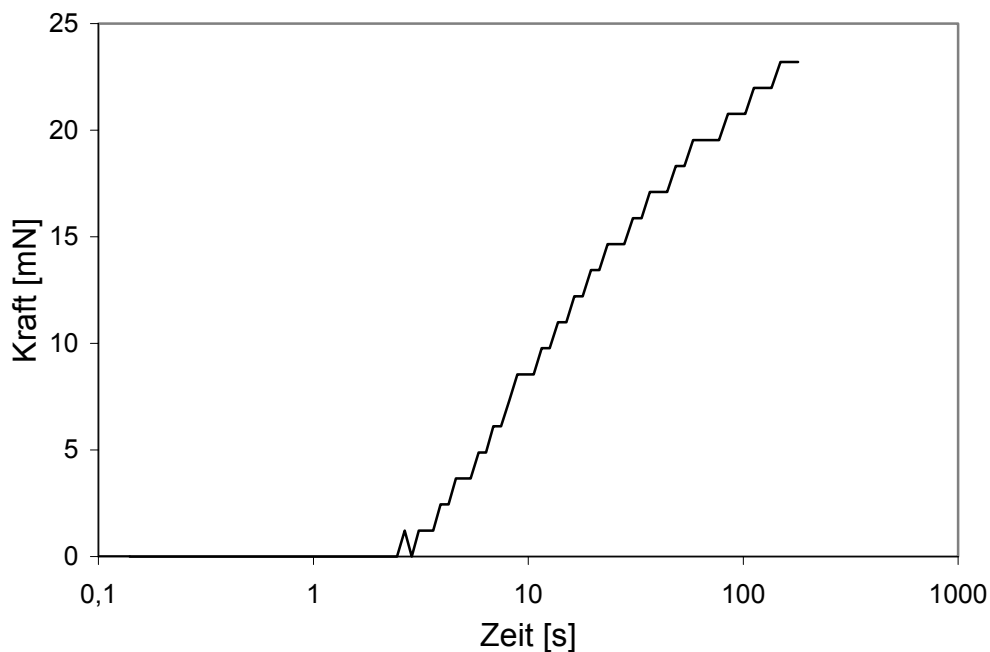


Abbildung 4-6: Kraftmessung an Silacur 1485, Einfachbelichtung, $c_D = 0,4$ mm

Charakteristische Größen dieses Versuches sind die maximale Kraft oder die Kraft nach einer festen Zeit nach der Belichtung bzw. die Spannungen.

Die Schwindung setzt etwa 2 Sekunden früher ein als der Kraftanstieg (Abbildung 4-7). Grund dafür ist, daß erst ein gewisser Aushärtezustand vorliegen muß, bis die Schwindung eine meßbare Kraft aufbauen kann. Um festzustellen, ob nicht schon früher geringe Kräfte nicht zu messende Kräfte vorliegen, wurden auch Kraftmessungen mit verbesserter Auflösung (0,02 mN) durchgeführt. Diese zeigten jedoch den gleichen Verlauf.

Während nach zehn Sekunden nur noch ein Drittel der Schwindung stattfindet, entstehen in dieser Zeit aufgrund der zunehmenden Steifigkeit zwei Drittel der Kraft.

Zusätzlich erhöht sich die Steifigkeit durch die Abkühlung des Streifens nach der Erwärmung durch die exotherme Reaktion.

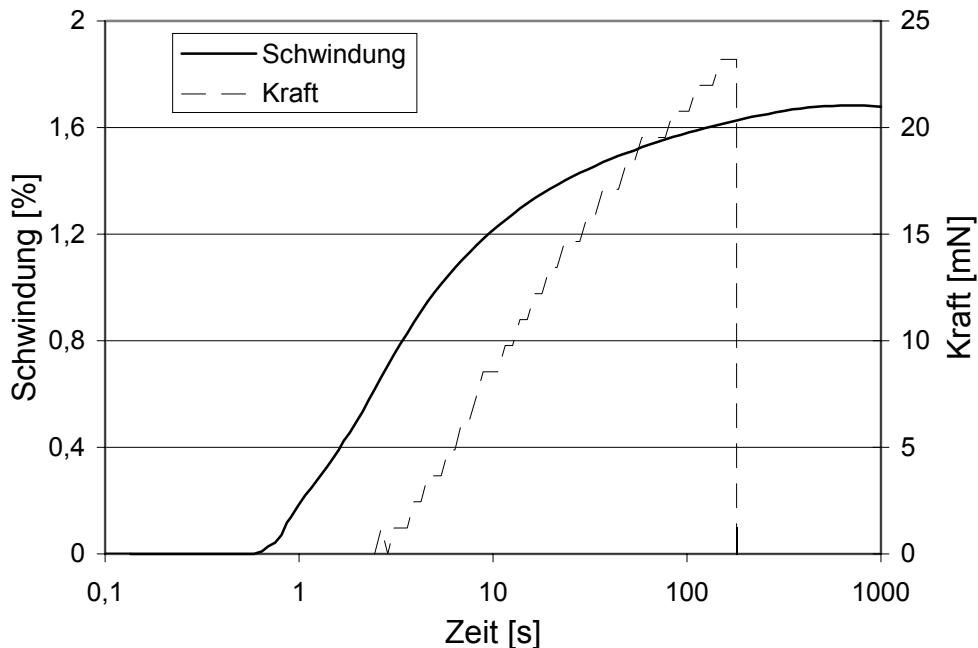


Abbildung 4-7: Kraft- und Schwindungsmessung an Silacur 1485, Einfachbelichtung, $c_D=0,4$ mm

4.2.4 Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung mit anschließender Entspannung

Die durch die Schwindung bedingte Dehnung während der Kraftmessung führt zu einer elastischen und bleibenden (plastischen) Verformung des Streifens. Diese Verformung bestimmt man, indem am Ende einer Kraftmessung eine Schwindungsmessung durch Freigeben des Luftlagers erfolgt. Der Streifen wird spannungsfrei und zieht sich zusammen. Man nennt dieses Experiment deshalb Entspannung.

Die elastische Verformung wird direkt zum Zeitpunkt der Entspannung sichtbar, Neben der plastischen Verformung liefert der Versuch auch Information über das viskoelastische Materialverhalten.

Versuchsdurchführung des Entspannungsversuchs

Nach einer vorgegebenen Versuchszeit wird der Haltearm des Luftlagers während einer Kraftmessung bei Dehnungsbehinderung gelöst. Es kann sich nun wieder frei bewegen, die Probe kann frei schwinden.

Versuchsauswertung

Abbildung 4-8 zeigt die zeitlichen Verläufe der Kraft und der Dehnung nach Entspannung. Zum Vergleich ist der Graph der (freien) Schwindung aus Abbildung 4-4 aufgetragen. Die Entspannung findet nach 30 Sekunden statt. Die Kraft fällt

erwartungsgemäß auf Null. Die Dehnung nach der Entspannung startet bei Null. Der Graph der Dehnung nach der Entspannung verläuft bei langen Zeiten weitgehend parallel zum Graphen der freien Schwindung. Die Verschiebung ist die plastische Verformung ϵ_{pl} .

Die plastische Verformung wird größer, je später die Entspannung stattfindet, und charakterisiert die Neigung des Materials, unter dem Einfluß der Spannungen während der Dehnungsbehinderung zu fließen.

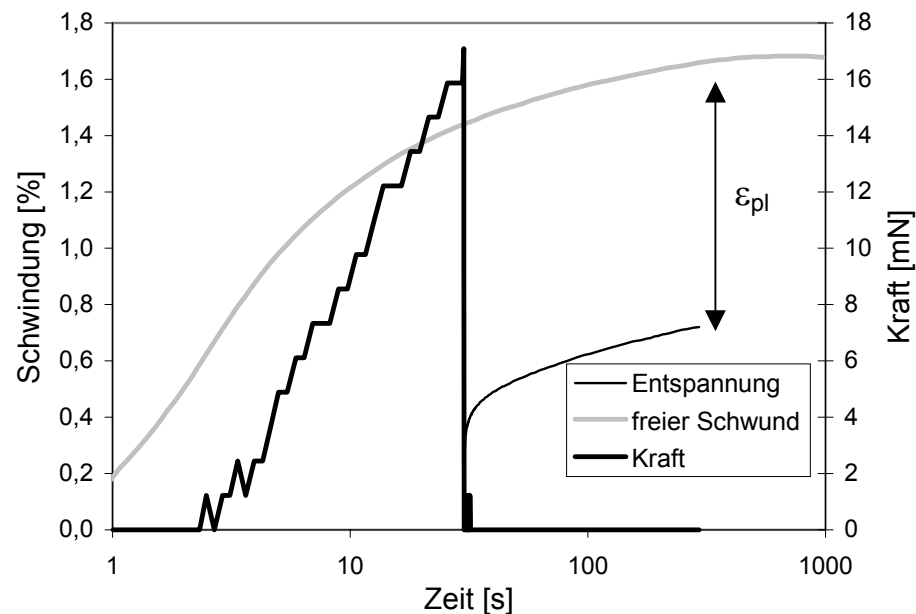


Abbildung 4-8: Entspannungsmessung, Silacur 1485, Einfachbelichtung, $c_D=0,4$ mm

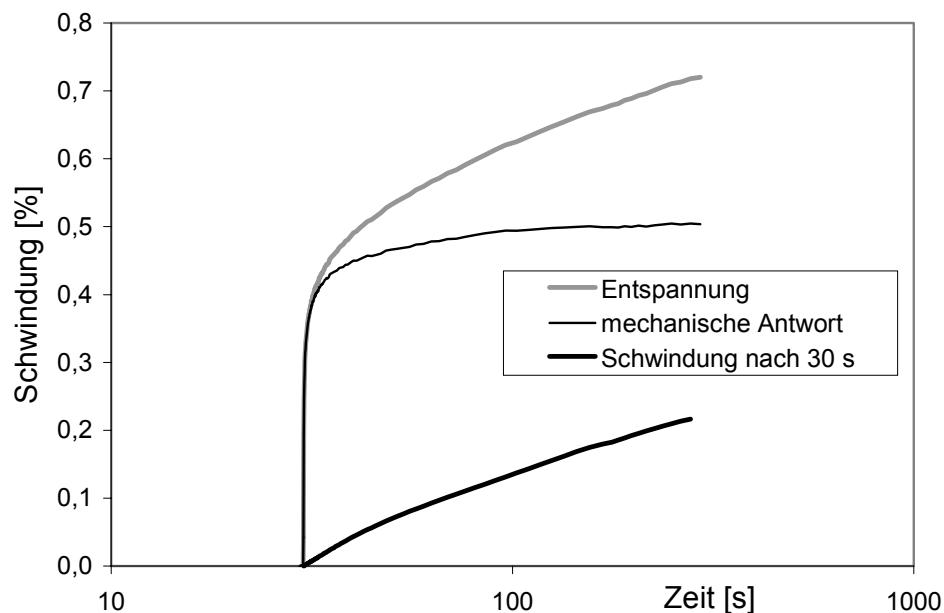


Abbildung 4-9: Entspannungsmessung (30 s) und berechnete mechanische Antwort, Silacur 1485, Einfachbelichtung, $c_D=0,4$ mm

Die Parallelität der Graphen von Schwindung und Entspannung zeigt, daß das Schwindungsverhalten des Harzes nicht durch die Dehnungsbehinderung beeinflusst

wird. Die Schwindung, die während der Entspannung stattfindet, ist aus der vorangegangenen Messung der freien Schwindung bekannt. Subtrahiert man diese von der Entspannung, verbleibt die mechanische Antwort (Abbildung 4-9).

Nach dem elastischen Sprung wird allmählich der Endbetrag erreicht. Dieses Verhalten ist in den mechanischen (viskoelastischen) Eigenschaften des aushärtenden Harzes begründet und wird in Kapitel 5 ausführlich untersucht.

Die Entspannungsmessung gleicht dem Kriechversuch (/22/, Abbildung 4-10) oder der Kriecherholung (Abbildung 5-6) in denen die zeitabhängige Längung eines Probekörpers infolge von Kraftsprüngen ermittelt wird. Bei der Entspannung ist der Kraftsprung negativ, so daß die verbleibende Kraft gleich Null wird.

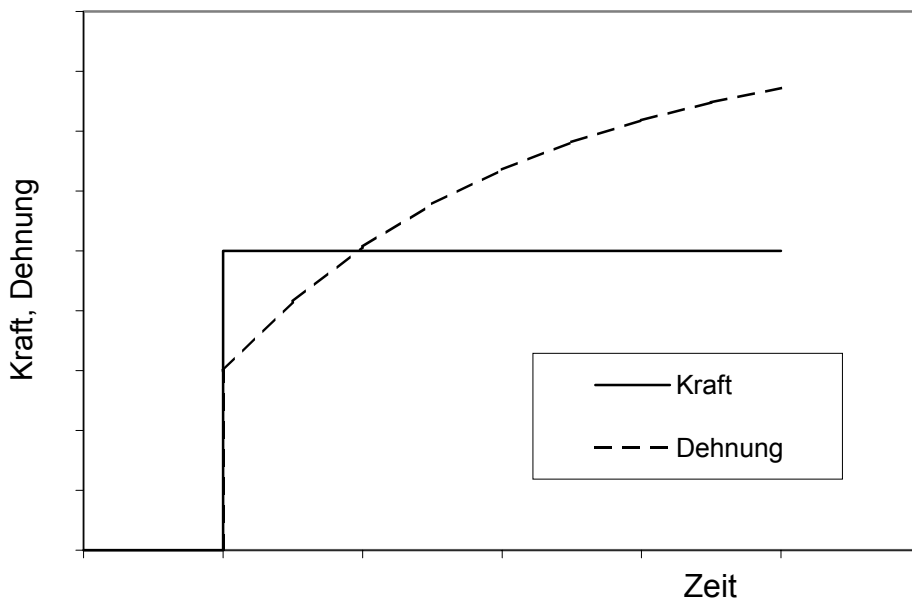


Abbildung 4-10: Kriechversuch (schematisch)

Der Entspannungsversuch hat gegenüber dem Kriechversuch den Vorteil, daß der Kraftsprung größer wird, je länger die Schicht gehalten wird und je weiter sie ausgehärtet ist. Ist das Material nur wenig ausgehärtet, genügen schon kleine Kräfte, um große Verformungen hervorzurufen. Bei stärker ausgehärtetem Material sind wesentlich größere Kräfte für den Kriechversuch notwendig. Ein weiterer Vorteil ist es, daß nach der Entspannung keine Kraft mehr auf die Schicht wirkt und die Spannungsgeschichte sich ab dem Entspannungszeitpunkt nicht mehr ändert (siehe auch 5.1 und 5.3).

4.2.5 Kraftmessung bei behinderter Dehnung mit überlagerter Deformation

Die Apparatur eignet sich auch zur Durchführung von Zug- oder Schwellversuchen. Dazu wird während einer Schwindungs- oder Kraftmessung die Probe mit Hilfe des schrittmotorgesteuerten Haltearms gedehnt.

Die Kraftmessung mit überlagerter Dehnung erlaubt die Bestimmung des Verlaufs der mechanischen Eigenschaften während der Aushärtung in nur einem

Experiment. Um die Probe nicht zu schädigen und um die Polymerisation nicht zu beeinflussen, wird kurzzeitig eine geringe Dehnung aufgebracht.

Versuchsdurchführung

Die Apparatur wird wie für die Kraftmessung vorbereitet. Während der Kraftmessung wird zu bestimmten Zeiten die Probe für eine Sekunde um ca. 1 % (100 μ m) gedehnt (Abbildung 4-11). Bei Dehnungen dieser Größenordnung liegt näherungsweise linear viskoelastisches Materialverhalten vor.

Nach einer weiteren Sekunde sollte wieder 0 % Dehnung erreicht sein. Da der Haltearm an der Probe nur ziehen kann, ist dies lediglich näherungsweise realisierbar. Die Probe benötigt eine gewisse Zeit, um sich wieder zusammenzuziehen. Die Kraft steigt zuerst erwartungsgemäß linear mit der Dehnung an. Während die Dehnung gehalten wird, relaxiert das Material. Die Kraft fällt ab. Mit der Rücknahme der Dehnung fällt die Kraft bis auf Null. Zwischen Haltearm und Luftlager ergibt sich ein Spalt. Mit Verzögerung zieht sich die Probe soweit zusammen, daß das Luftlager am Haltearm anliegt und eine Kraft meßbar wird.

Aus Kraft- und Dehnungsverlauf können nach [23] auch die rheologischen Eigenschaften des Materials ähnlich wie in Kapitel 5 ermittelt werden.

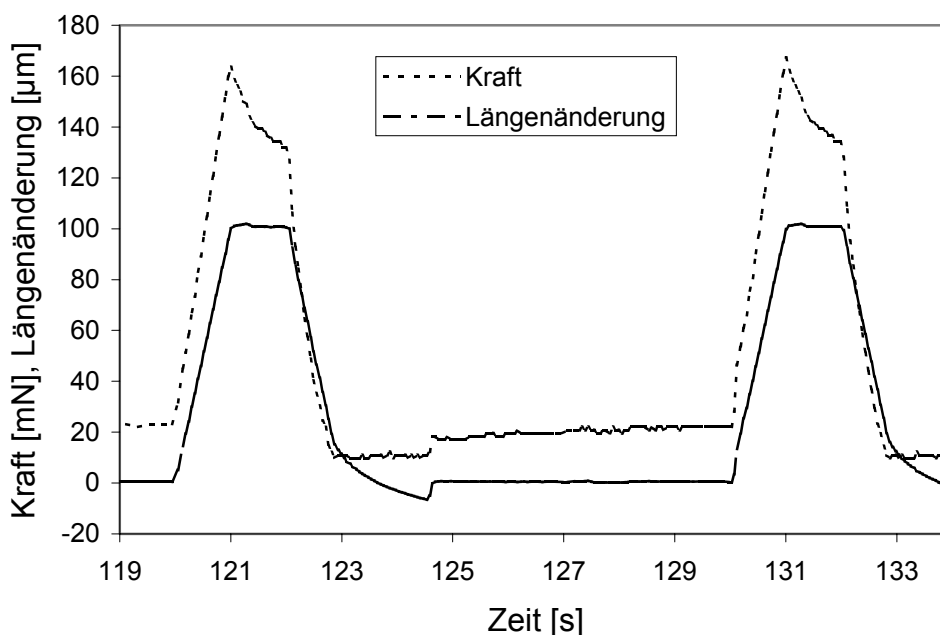


Abbildung 4-11: Kraftmessung mit überlagerter Dehnung, Silacur 1485, $c_D=0,4$ mm

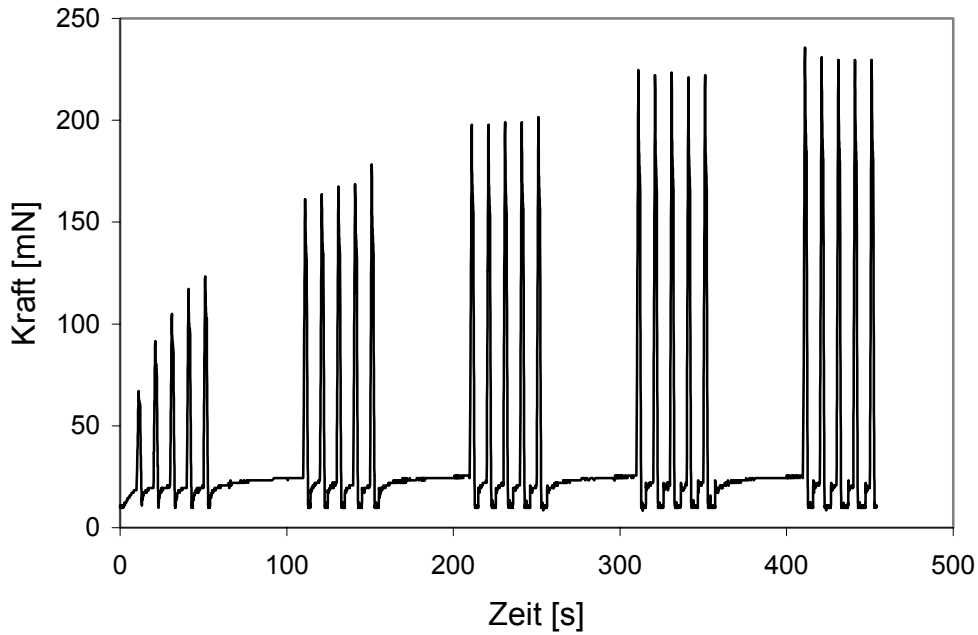


Abbildung 4-12: Kraftmessung mit überlagerter Dehnung, Silacur 1485, $c_D=0,4$ mm

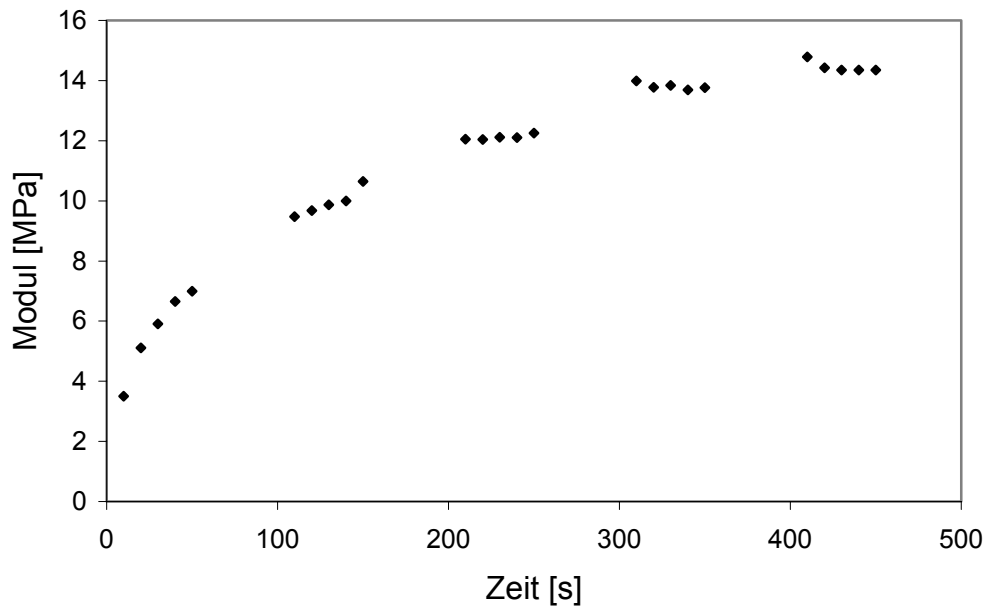


Abbildung 4-13: Sekantenmodul über der Aushärtezeit von Silacur 1485, $c_D=0,4$ mm

Versuchsauswertung

Abbildung 4-12 zeigt den Kraftverlauf einer Kraftmessung mit überlagerter Dehnung ($100\mu\text{m}$ oder 1% für 1 Sekunde) am Beispiel des Silacur 1485. Deutlich ist der schwindungsbedingte Kraftanstieg, wie aus Abbildung 4-6 bekannt, zu erkennen. Überlagert ist dieser von Serien zu 5 Peaks im zeitlichen Abstand von 10 s, welche sich alle 100 s wiederholen. Die Höhe dieser Peaks nimmt mit der Zeit

entsprechend der Steifigkeit zu. Aus der Peakhöhe über der Kraftkurve kann der Sekantenmodul des Materials berechnet werden (siehe Abbildung 4-13). Der Anstieg des Sekantenmoduls ergibt sich sowohl aus dem Anstieg des Reaktionsumsatzes sowie durch die Abkühlung des Materials nach der exothermen Reaktion.

4.3 Vergleichende Ergebnisse von Messungen an Acrylat- und Epoxidharz

Die Versuche wurden bei Bedingungen durchgeführt, wie sie sonst im Bauprozeß herrschen:

- Die Prozeßtemperatur liegt zwischen 23 und 26 °C für das Acrylatharz Silacur 1485, zwischen 28 und 30 °C beim Epoxidharz Somos 6110.
- Die relative Luftfeuchte betrug zwischen 40 und 60 %.

4.3.1 Schwindungsmessung

Die Ursache des Verzugs ist die Schwindung. Jedoch bedeutet höhere Schwindung nicht zwingend höheren Bauteilverzug. Wie Abbildung 4-14 zeigt, ist die Linearschwindung des Epoxidharzes (Somos) bei im Bauprozeß üblichen Prozeßparametern größer als der des Acrylats (Silacur). Abbildung 2-7 zeigt jedoch geringere Verzugsneigung des Somos 6110.

Das Epoxidharz beginnt deutlich später zu schwinden, dann aber stärker. Aufgrund der Dunkelpolymerisation erreicht es einen höheren Aushärtezustand und somit eine höhere Schwindung. Wegen der höheren Exothermie ist auch die thermische Schwindung größer.

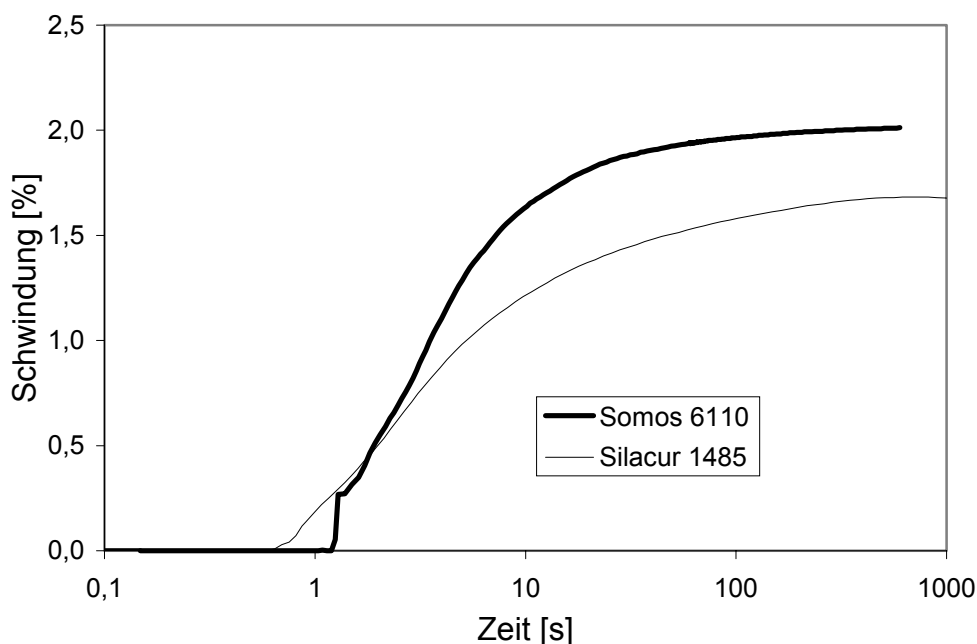


Abbildung 4-14: Schwindungsmessung an Silacur 1485 und Somos 6110, $c_D=0,4$ mm

Tabelle 4-2: Kennwerte der Schwindungskurven aus Abbildung 4-14

Silacur 1485		Somos 6110	
t_{start} [s]	0,6067	t_{start} [s]	0,99751
Schwindungsbetrag [%]	Zeitkonstante [s]	Schwindungsbetrag [%]	Zeitkonstante [s]
ε_1	τ_1	ε_1	τ_1
0,9608	2,155	1,1542	1,9635
ε_2	τ_2	ε_2	τ_2
0,4880	13,17	0,66218	7,3530
ε_3	τ_3	ε_3	τ_3
0,2484	137,7	0,18104	55,119

Die Kennwerte (Tabelle 4-2) zeigen die beschriebenen Unterschiede quantitativ. Insbesondere der spätere Startzeitpunkt und die höhere thermische Schwindung ε_2 des Somos 6110 werden hier deutlich.

Das Acrylatharz polymerisiert bei der ersten Belichtung nur unvollständig. Der Reaktionsumsatz läßt sich durch weitere Belichtungen noch erhöhen (siehe Abbildung 4-15). Bei der zweiten Bestrahlung nimmt die Schwindung nochmals um 0,7 % zu. Das sind 70 % des Schwindungsbetrages bei der ersten Belichtung. Auch im Bauprozeß treten mehrfach Belichtungen auf (siehe 2.6.2), so daß die Bauteile bei der Entnahme aus dem Harzbad ausreichend hohen Reaktionsumsatz erreichen.

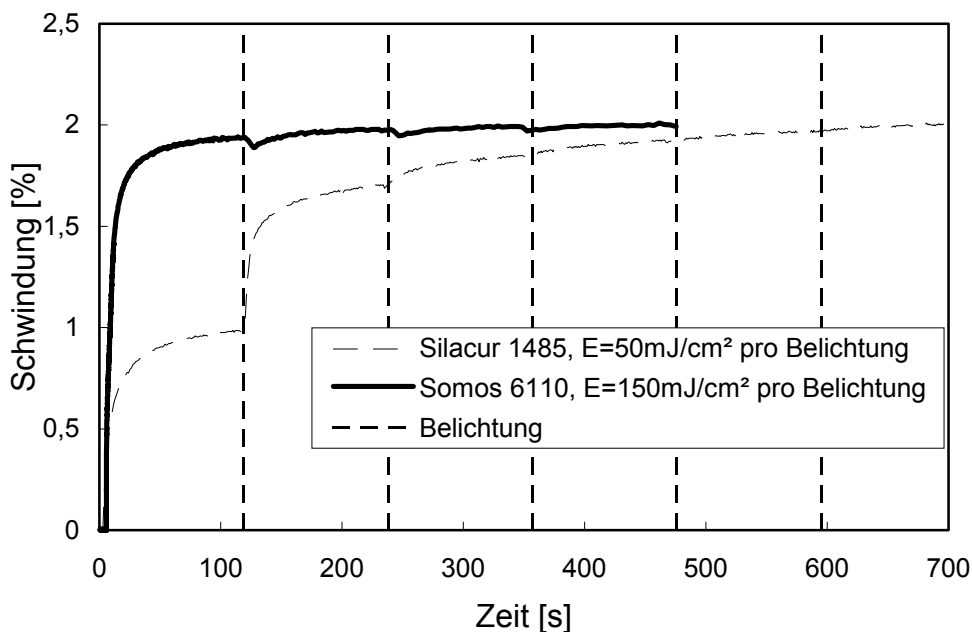


Abbildung 4-15: Schwindungsmessung an Silacur 1485 und Somos 6110, Mehrfachbelichtung

Starken Einfluß auf das Polymerisationsverhalten des Acrylatharzes hat darin gelöster Sauerstoff (siehe 2.5). Die Initiatorradikale reagieren mit Sauerstoff wesentlich schneller als mit dem Acrylat. Bei der ersten Bestrahlung reagieren somit die Initiatorradikale überwiegend mit dem gelösten Sauerstoff. Bei den weiteren

Bestrahlungen ist die Sauerstoffkonzentration folglich niedriger und die Initiatorradikale bewirken die Polymerisation.

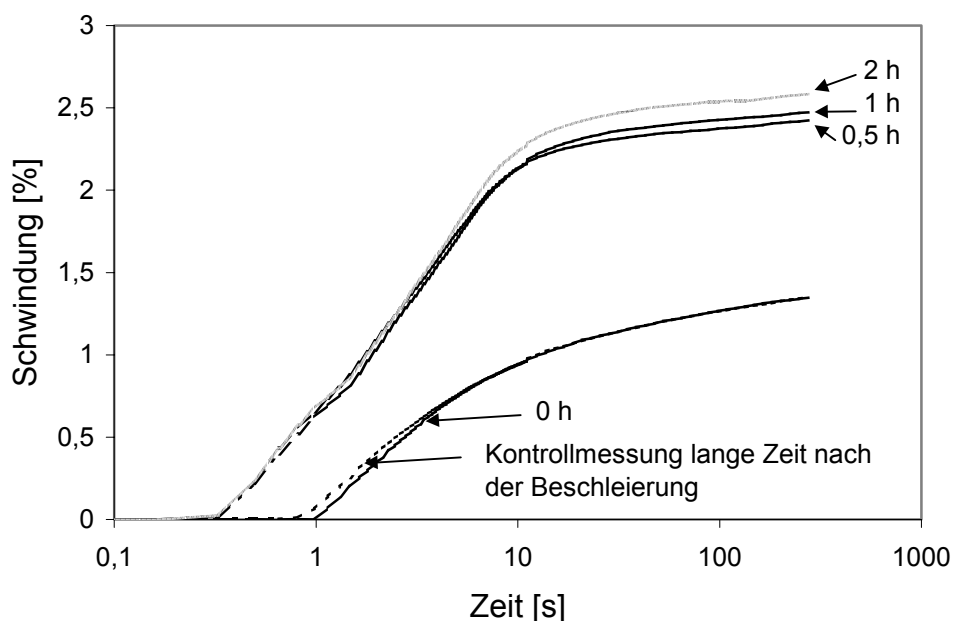


Abbildung 4-16: Einfluß der Atmosphäre auf Schwindungsmessungen an Silacur 1485, $E=80 \text{ mJ/cm}^2$

Wird das Harzbad mit Stickstoff beschleiert, nimmt die Sauerstoffkonzentration im Harz mit der Zeit ab. Währenddessen wurden mehrere Schwindungsmessungen an Silacur 1485 mit einer Bestrahlungsdosis von 80 mJ/cm^2 durchgeführt (Abbildung 4-16). An dem Harz konnte zu Anfang ein Linearschwindung von 1,3 % gemessen werden. Nach Beschleierung (ca. 45 min) hingegen, bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen, wurde ein Schwindungsbetrag von 2,4 % erreicht, noch später wurden 2,6 % erreicht. Dieser Wert wird bei Einfachbelichtungen nur mit sehr hohen Bestrahlungsdosen ($>640 \text{ mJ/cm}^2$) erreicht (/8/). Eine Kontrollmessung lange Zeit nach dem Beenden der Beschleierung ergab wieder den Ausgangswert für die Schwindung von 1,3 %.

4.3.2 Kraftmessung

Wird das Stereolithographieharz während der Aushärtung am Schwinden gehindert, bauen sich Spannungen im Bauteil auf, welche zu Verzug führen (siehe 0). Die beim behinderten Schwinden auftretenden Kräfte von Somos 6110 (Epoxid) führen zu deutlich geringeren Spannungen ($0,0123 \text{ MPa}$) als beim Acrylatharz (Silacur 1485) ($0,0193 \text{ MPa}$) (Abbildung 4-17).

Bei beiden Materialien sind diese Spannungen erst 2,5 Sekunden nach dem Start der Belichtung meßbar, also deutlich später als das Einsetzen der Schwindung. Zu diesem Zeitpunkt hat schon ein Viertel bis ein Drittel der Schwindung stattgefunden. Diese kann jedoch keine meßbaren Spannungen aufbauen, da das Material noch zu weich ist. Beim Acrylatharz steigt die Spannung bis zum Ende der Messung an, obwohl es dann nur noch wenig schwindet.

In den einzelnen Schichten sind die Spannungen gering. Da sie sich jedoch über alle Bauteilschichten summieren, können sie zu erheblichen Verzug führen (siehe Abbildung 2-4 bis Abbildung 2-6).

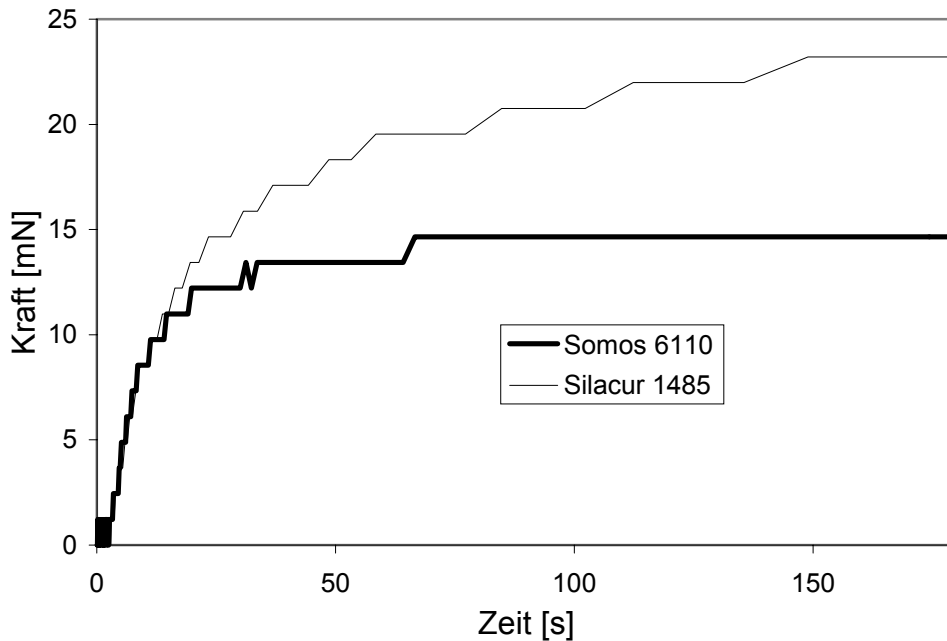


Abbildung 4-17: Kraftmessung an Silacur 1485 und Somos 6110, $c_D = 0,4$ mm

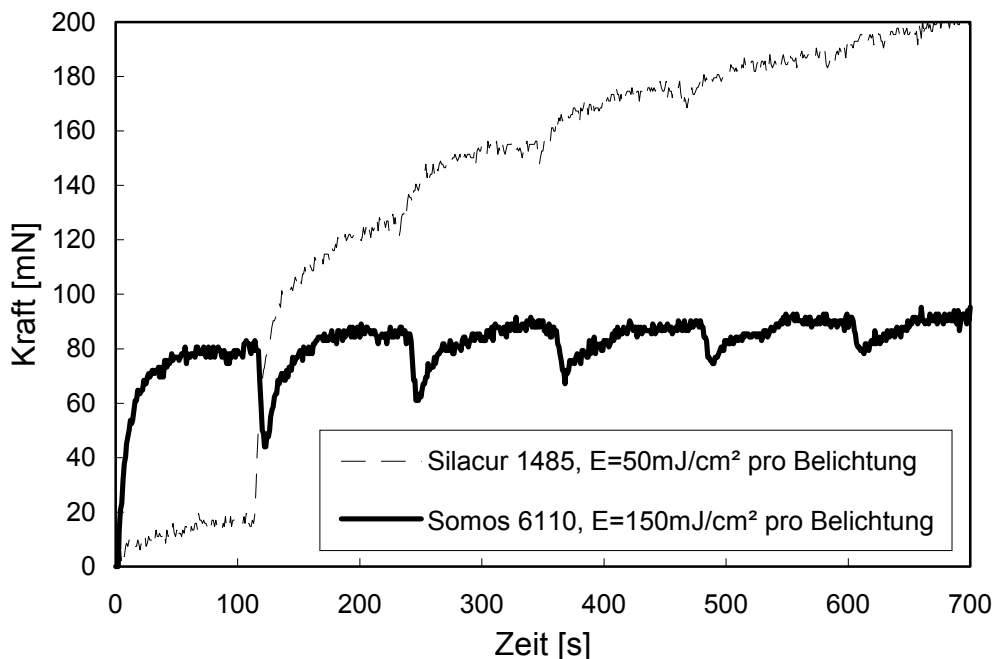


Abbildung 4-18: Kraftmessung an Silacur 1485 und Somos 6110, Mehrfachbelichtung

Bei der Mehrfachbelichtung zeigt die Kraftmessung die Dunkelpolymerisation für das Epoxidsystem sowie die nur ungenügende Polymerisation des Acrylats bei der ersten Belichtung noch deutlicher als die Schwindungsmessung.

Mit der zweiten Belichtung steigt beim Acrylat die Kraft auf das Sechsfache.

Das Nachlassen der Kraft zu jeder Belichtung beim Epoxidharz ist auf eine Temperaturerhöhung durch die eingebrachte Laserenergie und somit auf Längenänderung zurückzuführen.

4.3.3 Kraftmessung mit überlagerter Dehnung

Abbildung 4-19 zeigt Kraftmessungen an Silacur 1485 und Somos 6110 mit wiederholten überlagerten Dehnungen (0,8 % in 1 Sekunde) im Abstand von 60 s. Anders als bisher ist dabei nicht die Dicke der aushärtenden Schicht gleich, sondern die Bestrahlungsdosis, also Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Hatchabstand. Das Epoxidharz härtet folglich in einer dünneren Schicht aus, trotzdem ergeben sich größere Kräfte beim Dehnen, die Steifigkeit ist höher.

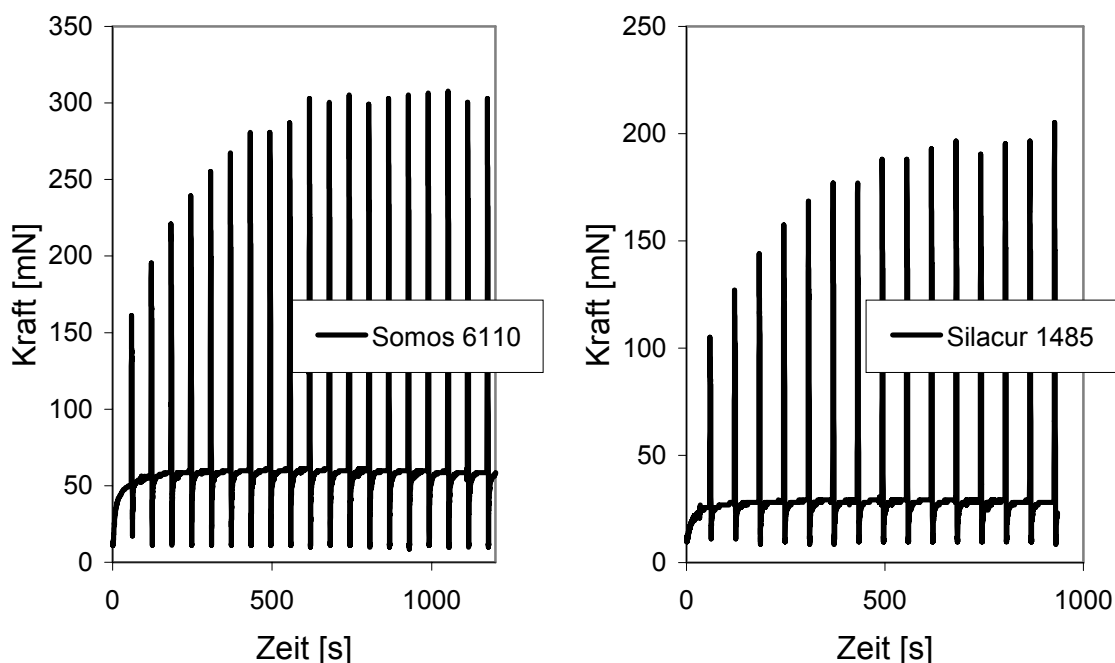


Abbildung 4-19: Kraftmessung mit überlagerter Dehnung an Somos6110 und Silacur 1485, $v_L = 200 \text{ mm/s}$, $E = 140 \text{ mJ/cm}^2$, 0,08 % Dehnung, $32 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus der Dehnung und der Höhe der Kraftspitzen über dem gedachten Kraftverlauf sowie der Schichtdicke kann der Sekantenmodul berechnet werden (Abbildung 4-20). Es ist für das Epoxidharz für Zeiten größer als 60 s deutlich größer als beim Acrylatharz.

Dies ist ein weiterer Grund für die geringere Verzugsneigung des Epoxidharzes: Die höhere Steifigkeit der zuvor gehärteten Schichten verringert den Verzug.

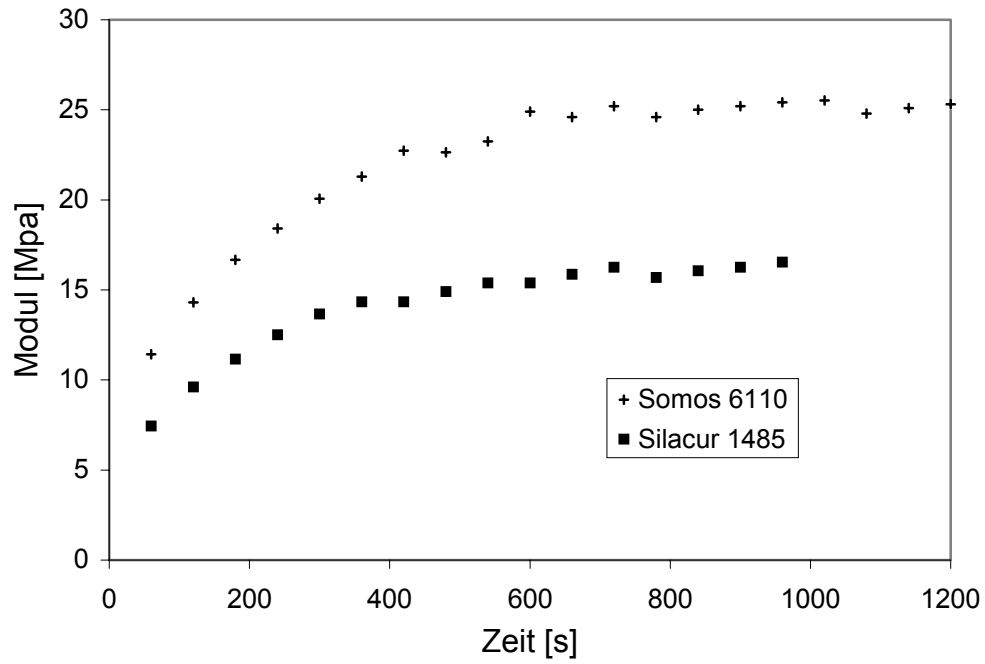


Abbildung 4-20: Modul über Zeit als Auswertung von Abbildung 4-19

Die ermittelten Moduln sind etwas niedrig. Jedoch muß man bedenken, daß der Reaktionsumsatz an der Unterseite der Schicht bis auf Null fällt, der durchschnittliche Reaktionsumsatz in der Schicht somit gering ist.

5 Entwicklung eines rheologischen Modells unter Berücksichtigung des Aushärtezustandes

Vor dem Aushärten sind Stereolithographieharze dünnflüssig. Bei vollständiger Vernetzung sind sie spröde. Während der Aushärtung durchlaufen die mechanischen Eigenschaften alle Zwischenstadien von hochviskos über zäh, viskoelastisch bis spröde elastisch. Diese Eigenschaften beeinflussen zusammen mit der Schwindung die Verzugsneigung der Harze. Tritt Schwindung ein, solange ein Harz viskos ist, relaxieren sich aufbauende Spannungen innerhalb der Bauteilschichten sehr schnell. Die Schwindung findet senkrecht zu den Schichten statt, die Dicke der Schichten reduziert sich um den Betrag der Schwindung. Schwindet das Material bei höherem E-Modul, entstehen bleibende Spannungen, die zu Verzug führen.

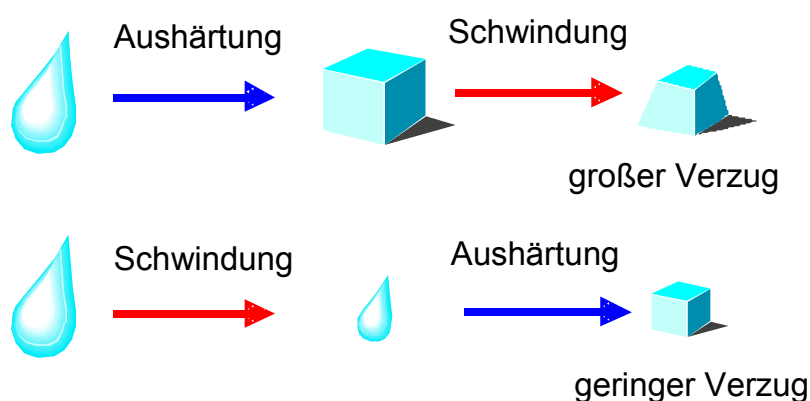


Abbildung 5-1: Durch Schwindung und Aushärtung bedingte Dimensionsänderungen oder Verzug

Im folgenden Kapitel werden die viskoelastischen Materialeigenschaften und das Verzugsverhalten von Acrylat- und Epoxidharzen untersucht sowie ein Modell zur Simulation der Verzugsursachen mittels der Finite Elemente Methode (FEM) hergeleitet. Das FEM-Modell ermöglicht es, die Spannungen, die innerhalb einer Schicht zwischen den Belichtungsspuren auftreten, zu berechnen und den Einfluss der Bauteilbreite (Anzahl der Belichtungsspuren nebeneinander) sowie der Querkontraktionszahl zu betrachten.

Die Ergebnisse der Entspannungsversuche (Abschnitt 4.2.4) lassen sich damit auf wenige Kennzahlen reduzieren. Dabei wurde auf das Burgermodell mit veränderlichen Dämpfern und Federn zurückgegriffen, da sich dies zur Auswertung der Entspannungsversuche, welche ähnlich dem Kriechversuch sind, gut eignet. Theoretisch könnten auch andere Modelle angewandt werden. Jedoch würde dann der Aufwand steigen.

5.1 Rheologische Modelle

Einfache Modelle zur Beschreibung von Stoffen sind idealviskose Flüssigkeiten (Newtonsche Flüssigkeiten), idealelastische Festkörper (Hookesche Körper) oder viskoelastische und linear-viskoelastische Körper [22]. Spezielle meist nicht lineare Modelle gibt es z.B. für Stoffgemische wie Dispersionen und Polymerblends oder für

große Verformungen und Verformgeschwindigkeiten. Zur Beschreibung der untersuchten Stereolithographieharze genügen einfache linearviskoelastische Modelle, da die Schwindung sowie die auftretenden Dehnungen meist 3 % nicht überschreiten.

5.1.1 Idealelastische Festkörper (Hookescher Körper)

Bei einem idealelastischen Stoff oder Festkörper [22] hängt die Spannung im isothermen Fall nur von der Verformung ab und umgekehrt. Ist diese Beziehung linear spricht man von Hookeschen Verhalten. Die gesamte Verformungsarbeit wird bei Entlastung wieder zurückgegeben. Für den Zusammenhang zwischen einachsiger Spannung σ und der Dehnung ε , zwischen einachsiger Schubspannung τ und der Scherung γ und zwischen Druck ρ und Kompression ζ gilt dann:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (9 \text{ a,b,c})$$

$$\tau = G\gamma$$

$$\rho = K\zeta$$

Die Stoffkonstanten werden als Elastizitätsmodul E , Schubmodul G und Kompressionsmodul K bezeichnet. Bei realen Körpern ist der linearelastische Bereich auf kleine Verformungen beschränkt.

Man spricht auch von Hookeschen Federn. Hookesches Verhalten wird in mechanischen Ersatzschaltbildern durch eine Feder dargestellt (Abbildung 5-2).



Abbildung 5-2: Symbol für Hookeschen Körper

Wird ein Hookescher Körper mit einer konstanten Spannung belastet (Kriechversuch) hat dies eine konstante Verformung zur Folge. Bei Entlastung (Kriecherholung) geht der Körper sofort in den Ausgangszustand zurück.

5.1.2 Idealviskose Flüssigkeiten (Newtonsche Flüssigkeiten)

Flüssigkeiten sind Stoffe, die bei Einwirkung einer beliebig kleinen Spannung, außer isotropen Druck, beliebig große Verformungen ausführen. Hängt Spannung im isothermen Fall nur von der Verformungsgeschwindigkeit ab, heißt die Flüssigkeit (rein-) viskos. Ist die Beziehung zwischen Spannung und Verformungsgeschwindigkeit linear, liegt eine linear reinviskose oder Newtonsche Flüssigkeit (DIN 13343, [22]) mit den Stoffkonstanten Dehnviskosität η_E und Scherviskosität η vor. Unter Kompression verhalten sich Flüssigkeiten wie Festkörper.

$$\sigma = \eta_E \dot{\varepsilon} \quad (10 \text{ a,b})$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Mechanisches Ersatzschaltbild ist ein Dämpfer (Abbildung 5-3), da die gesamte Verformungsarbeit in Wärme umgewandelt wird.

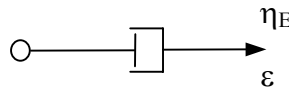


Abbildung 5-3: Symbol für Newtonsche Flüssigkeit

Wird eine Newtonsche Flüssigkeit mit einer konstanten Spannung belastet (Kriechversuch), hat dies eine Verformung mit konstanter Dehnrage zur Folge. Wird die Flüssigkeit wieder entlastet (Kriecherholung), bleibt sie in der erreichten Form zurück (Abbildung 5-4).

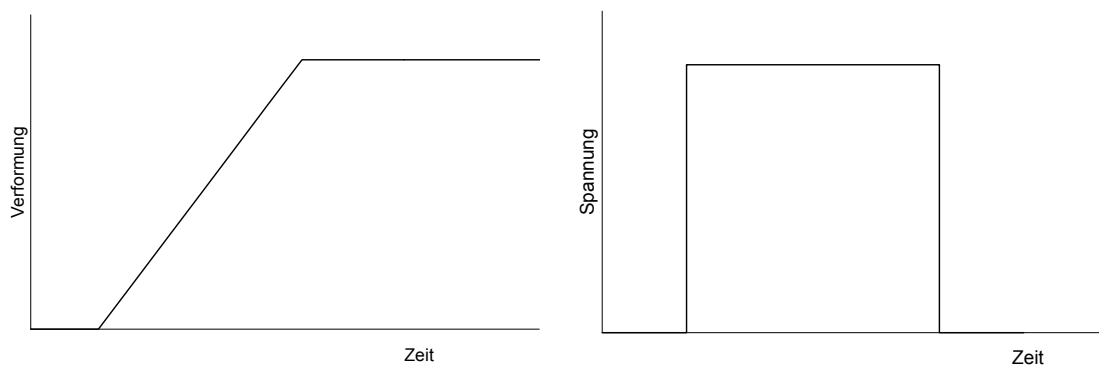


Abbildung 5-4: Kriecherholung an einer Newtonschen Flüssigkeit

5.1.3 Viskoelastische und linear-viskoelastische Stoffe

Stereolithographieharze verhalten sich im unvernetzten Zustand wie Newtonsche Flüssigkeiten. Im weitgehend vernetzten Zustand zeigen sie annähernd Hookesches Verhalten. Während der Aushärtung oder bei unvollständiger Aushärtung weisen sie sowohl elastische wie auch viskose Eigenschaften auf. Ferner ist das σ - ε -Verhalten zeitabhängig.

Dieses Materialverhalten muß durch Kombinationen von Hookeschen Körpern und Newtonschen Flüssigkeiten nachgestellt werden. Sie lassen sich je nach Komplexität des mechanischen Verhaltens parallel, hintereinander oder auch kombiniert schalten.

Das Burgers-Modell eignet sich je nach Wahl der Stoffkonstanten zur Beschreibung von flüssigkeits- oder festkörperähnliches Verhalten (Abbildung 5-5).

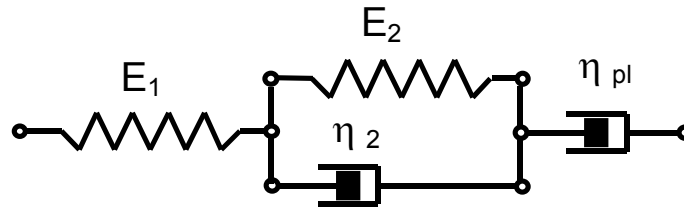


Abbildung 5-5: Symboldarstellung für das Burgers-Modell

Im Kriechversuch addieren sich beim Burgers-Körper die Verformungen des Hookeschen, des Newtonschen sowie des sogenannten Kelvin-Voigt-Anteils (Gleichungen (11) und (12)). Bei der Kriecherholung verformt sich der Körper bis auf den Newtonanteil zurück (Abbildung 5-6). Im Kelvin-Voigt-Körper (KV) entsteht bei der Belastung im Kriechversuch die Dehnung zeitverzögert. In der Kriecherholung wird die in der Feder des KV-Körpers gespeicherte Dehnung ebenfalls zeitverzögert abgebaut. Dieses Verhalten wird auch als Nachwirkung bezeichnet.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{Hooke} + \varepsilon_{Newton} + \varepsilon_{Kelvin-Voigt} \quad (11)$$

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_{pl}} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} \cdot t} \right) \right] \quad (12)$$

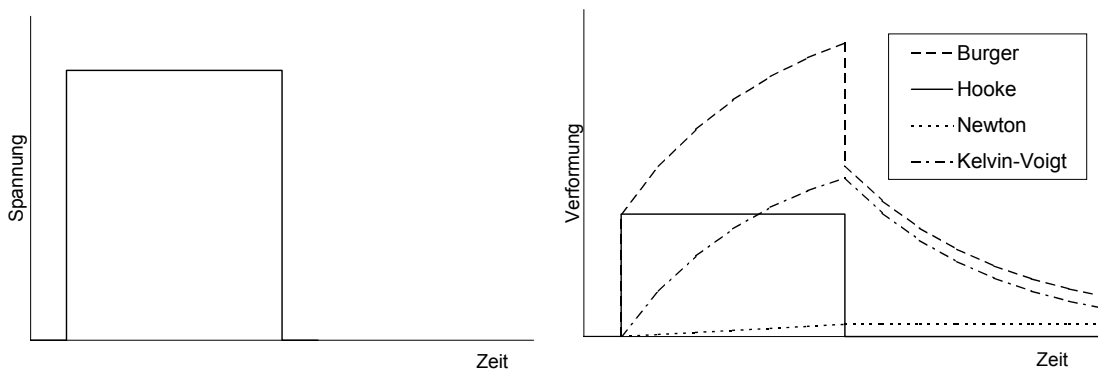


Abbildung 5-6: Beispiel einer Kriecherholung am Burgers-Modell

Nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip kann für linear-viskoelastische Stoffe aus vorgegebenem Spannungsverlauf der zugehörige Verformungsverlauf berechnet werden, wie auch umgekehrt. Weiterhin gilt: vielfache Spannungsverläufe ergeben entsprechend vielfache Verformungsverläufe. Somit läßt sich die Verformung aus dem Kriechversuch auf die Spannung normalisieren, man erhält die Kriechfunktion $f(t)$:

$$f(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (13)$$

Abbildung 5-7 veranschaulicht das Boltzmannsche Superpositionsprinzip anhand dreier zeitlich versetzter Spannungssprünge. Dabei ist der zweite Sprung halb so groß wie der erste, der dritte ist 1,5 mal so groß aber entgegengesetzt, so daß am Ende keine Kraft mehr wirkt.

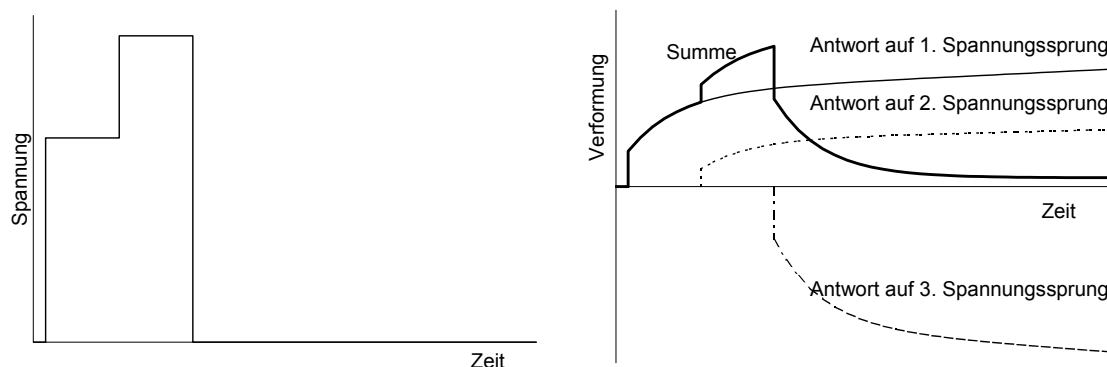


Abbildung 5-7: Beispiel für das Boltzmannsche Superpositionsprinzip (Burgers-Modell)

Mit dem Superpositionsprinzip können die Verformungsverläufe für beliebige Spannungsverläufe berechnet werden, wenn die Antwort auf einen Spannungssprung bekannt ist, in dem die Verformungsantworten der momentanen Spannungsänderungen addiert werden (Gleichung (14)). Stetige Spannungsverläufe können durch Ableiten nach der Zeit in infinite Spannungssprünge zerlegt werden. Die zugehörige Verformungsantwort berechnet sich dann nach Gleichung (15) aus dem Integral über die Verformungsantworten.

$$\varepsilon(t) = \sum_i \varepsilon_{\tau_i}(t) = \sum_i \Delta\sigma(\tau_i) \cdot f(t - \tau_i) \quad (14)$$

$$\varepsilon(t) = \int_{\tau=0}^t \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} \cdot f(t - \tau) d\tau \quad (15)$$

5.2 Burgers-Modell mit zeitlich veränderlichen Werkstoffparametern

Um den zeitlichen Aushärteverlauf der Stereolithographieharze und die durch die Reaktion verursachten Temperaturänderungen zu erfassen, müssen die Werkstoffparameter zeitlich veränderlich sein. Die Viskosität $\eta_{pl}(t)$ erhöht sich mit dem Polymerisationsumsatz, ebenso wie die anderen Parameter $E_1(t)$, $E_2(t)$ und $\eta_2(t)$.

Mit zeitabhängigen Materialparametern gelten die obigen Gleichungen jedoch nicht mehr in dieser Form. Folgendes Beispiel veranschaulicht die Problematik:

Die Elastizitätskonstante eines Körpers im Dehnungszustand ε ändere sich um ΔE . Die Spannung ändert sich entsprechend Gleichung (16).

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \text{const.} & (16) \\ \Delta\sigma &= \Delta E\varepsilon\end{aligned}$$

Da weiterhin eine Zunahme der Verformung die Spannung ändert, gilt Gleichung (17).

$$\dot{\sigma}(t) = E(t)\dot{\varepsilon}(t) + \dot{E}(t)\varepsilon(t) \quad (17)$$

Mit der Spannung ändert sich auch die innere Energie.

Sind die Materialeigenschaften $E_1(t)$, $E_2(t)$, $\eta_{pl}(t)$ und $\eta_2(t)$ zeitabhängige Funktionen kann eine Kriechfunktion nicht mehr gefunden werden. Das äußere und innere Kräftegleichgewicht am Modell (Abbildung 5-5) liefert eine Differentialgleichung (18) zweiten Grades zur Berechnung der Dehnung /24/:

$$\begin{aligned}& \left(E_1 E_2 \eta_1 + E_1 \eta_1 \dot{\eta}_2 - \frac{E_1 \dot{E}_2 \eta_1}{E_2} \right) \cdot \dot{\varepsilon} + E_1 \eta_1 \eta_2 \cdot \ddot{\varepsilon} = \\ & = \left(E_1 \dot{\eta}_2 - \frac{\dot{E}_1 E_2 \eta_1 + E_1 \eta_1 \dot{\eta}_2 + \ddot{E}_1 \eta_1 \eta_2}{E_1} - \frac{E_1 \dot{\eta}_1 \eta_2}{\eta_1} - \frac{E_1 \dot{E}_2 \eta_1}{E_2} + \right. \\ & \quad \left. + 2 \frac{\dot{E}_1^2 \eta_1 \eta_2}{E_1^2} - \dot{E}_2 \eta_1 \eta_2 + \frac{\dot{E}_1 \dot{E}_2 \eta_1 \eta_2}{E_1 E_2} + E_1 E_2 \right) \cdot \dot{\sigma} + \\ & + \left(E_2 \eta_1 + E_1 \eta_2 + E_1 \eta_1 + \eta_1 \dot{\eta}_2 - \frac{\dot{E}_2 \eta_1 \eta_2}{E_2} - 2 \frac{\dot{E}_1 \eta_1 \eta_2}{E_1} \right) \cdot \ddot{\sigma} + \\ & + \eta_1 \eta_2 \cdot \ddot{\sigma}\end{aligned} \quad (18)$$

Zur leichteren Handhabung werden zunächst mit Hilfe der Kriechfunktion die Materialparameter zu verschiedenen Aushärtzuständen ermittelt also ohne der Berücksichtigung ihrer Zeitabhängigkeit. In der FEM-berechnung ändern sich die Materialeigenschaften mit der Zeit, von den Zeitableitungen wird nur E_1' berücksichtigt.

5.3 Parameter-Identifikation

Die Materialparameter der mechanischen Eigenschaften werden durch Entspannungsversuche zu definierten Zeitpunkten und einem Versuch zur Ermittlung der überlagerten Schwindung ermittelt (Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11). Für jeden Entspannungszeitpunkt wird die mechanische Antwort durch eine Kriechfunktion angenähert. Dies ist mit Hilfe des Burgermodells am einfachsten.

Der genormte Kriechversuch, der bei Kunststoffen angewendet wird, hat bei den Stereolithographieharzen gegenüber dem Entspannungsversuch Nachteile:

- Da sich die mechanischen Eigenschaften während der Aushärtung ändern, ist die Wahl der Lastspannung schwierig. Zu Beginn der Aushärtung verursachen schon kleinste Kräfte große Dehnungen. Mit fortgeschrittener Aushärtung steigen die notwendigen Kräfte deutlich an.
- Während der Durchführung des Kriechversuches ändern sich die mechanischen Eigenschaften. Die gemessene Zeit-Dehnungskurve kann nicht zur Ermittlung der viskoelastischen Parameter verwendet werden kann.
- Die Schwindung überlagert den Kriechversuch. Es ist nicht bekannt wie das Material unter den großen Dehnungen im Kriechversuch schwindet. Die Trennung der Schwindung von der Kriechantwort ist kaum möglich.

In der mechanischen Antwort des Entspannungsversuches zeigt sich überwiegend die Rückverformung auf den Kraftsprung bei der Entspannung, da dieser um ein Vielfaches größer ist als die in der Spannungsgeschichte vorhergehenden. Diese liegen auch deutlich länger zurück, so daß deren Nachwirkungen nur noch gering sind und vernachlässigt werden können. Weiterhin wirkt ab der Entspannung keine Kraft auf die Probe, so daß nur die zum Zeitpunkt der Entspannung gespeicherten elastischen Spannungen zur mechanischen Antwort führen.

5.3.1 Parameterermittlung anhand der elastischen Dehnung

Nach Abbildung 4-9 wird für eine Reihe von Entspannungszeitpunkten die mechanische Antwort durch Subtraktion der Schwindung von der Entspannung berechnet. Die mechanische Antwort zeigt die durch die beim behinderten Schwinden aufgebauten Spannungen verursachte elastische Dehnung im Gegensatz zur plastischen Dehnung ε_{pl} , welche aus der Verschiebung der Entspannung zur freien Schwindung hervorgeht.

Für jeden Entspannungszeitpunkt wird die mechanische Antwort durch Kriechfunktionen angenähert.

Je nach untersuchtem Material und gewünschter Genauigkeit sind Kriechmodelle bestehend aus einem Hookeschen und mehreren Kelvin-Voigt-Körpern (siehe 5.2, Gleichung (19)) notwendig.

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_1} + \sum_{i=2\dots} \frac{1}{E_i} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \right] \quad (19)$$

$$\tau_i = \frac{E_i}{\eta_i}$$

Die Höhe des Spannungssprungs σ_0 wird aus der Kraft vor der Entspannung und der Querschnittsfläche (Breite x Aushärtetiefe) des Streifens berechnet.

Man erhält die Parameter E_1 bis E_4 beziehungsweise τ_2 bis τ_4 je nach Genauigkeit der Anpassung (Abbildung 5-8, Tabelle 5-1, Tabelle 5-2).

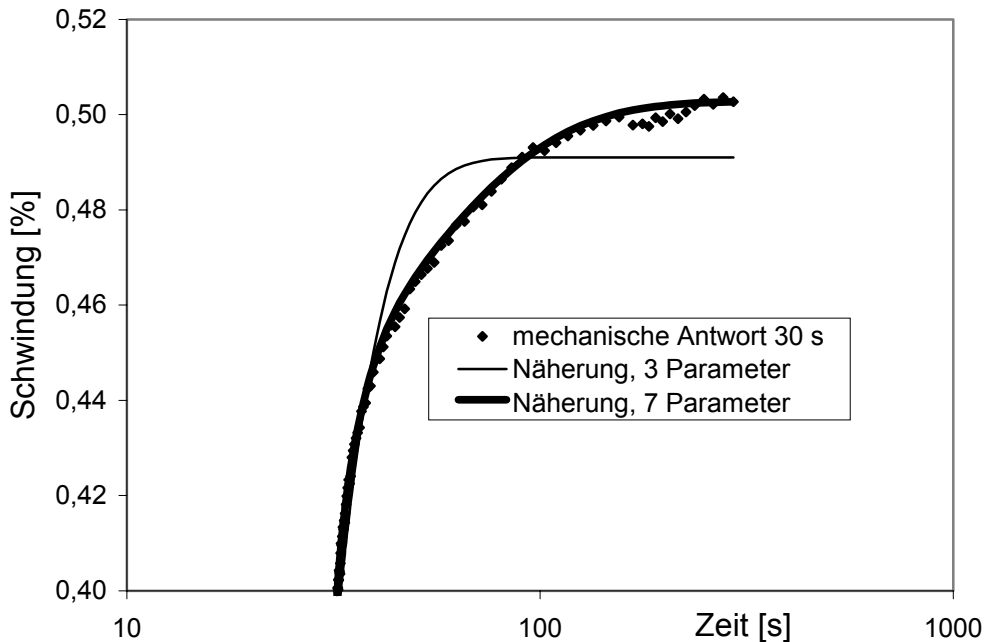


Abbildung 5-8: Näherungen einer Entspannung (30 s) an Silacur 1485, $c_D = 0,4$ mm, durch Kelvin-Voigt-Modelle mit 3 und 7 Parametern

Tabelle 5-1: Parameter für einfache Näherung (3 Parameter)

Einheit	E_1	E_2
MPa	3,7	10,3
		η_2
MPas		84,6

Tabelle 5-2: Parameter für genaue Näherung (7 Parameter)

Einheit	E_1	E_2	E_3	E_4
MPa	4,9	10,5	14,1	163
		η_2	η_3	η_4
MPas		7,55	204,3	12100

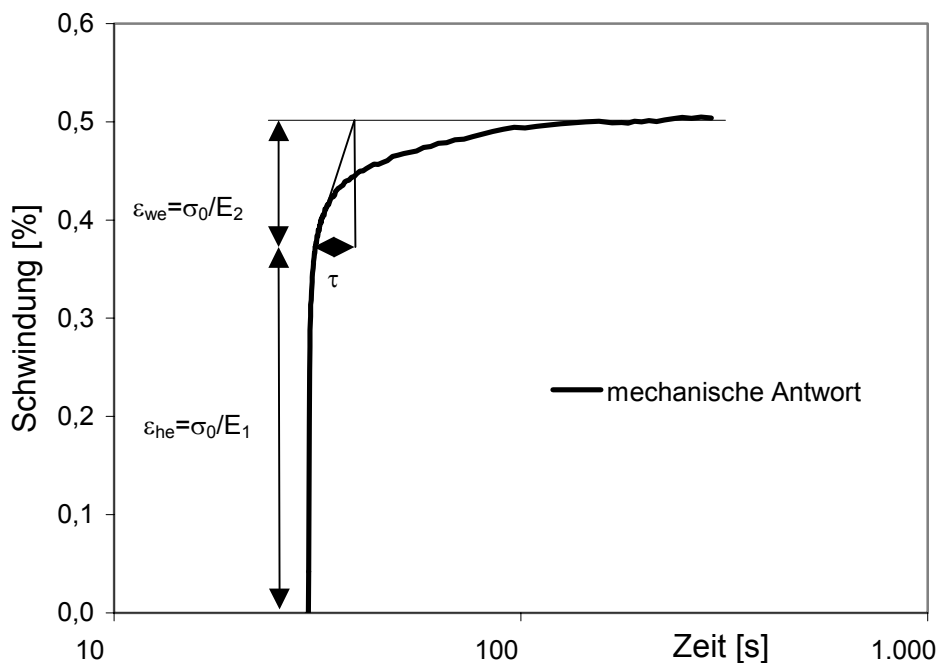
Tabelle 5-3: Parameter für sehr genaue Näherung (13 Parameter)

Einheit	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7
MPa	5,43	103	33,0	16,5	20,7	22,2	709
		η_2	η_3	η_4	η_5	η_6	η_7
MPas		1,03	4,63	12,5	91,0	813	106000

Mit zunehmender Anzahl der Parameter wird die Meßkurve immer genauer angenähert. Da die Messung mit Fehlern behaftet ist, ist nur eine gewisse Anzahl von Parametern sinnvoll.

Mit drei Parametern lassen sich verschiedene Materialien und Prozeßparameter übersichtlich miteinander vergleichen.

σ_0/E_1 charakterisiert den „hart-elastischen“ (Hookeschen) Anteil ε_{he} und σ_0/E_2 den weich-„elastischen“ (Kelvin-Voigt) Anteil ε_{we} der mechanischen Antwort. τ_2 ($=E_2/\eta_2$) ist die zum weich-elastischen Anteil zugehörige Zeitkonstante, (Abbildung 5-9). Um die beiden unterschiedlichen Verhalten deutlich zu unterscheiden, wird E_1 als E_{he} , E_2 als E_{we} und η_2 als η_{we} bezeichnet.

Abbildung 5-9: Grafische Ermittlung der drei Parameter E_1 , E_2 und τ

5.3.2 Parameterermittlung anhand der plastischen Dehnung

In Abbildung 5-10 ist zu erkennen, daß der Unterschied zwischen freier Schwindung und Entspannungsantwort mit dem Entspannungszeitpunkt zunimmt. Die vor der Entspannung wirkenden Kräfte verursachen viskoses Fließen, das zu bleibender (plastischer) Dehnung in den aushärtenden Streifen führt. Zur Beschreibung dieses Materialverhaltens dient der Dämpfer mit der Viskosität η_{pl} im Burgers-Modell (Abbildung 5-5).

Für die plastische Dehnung ε_{pl} gilt:

$$\varepsilon_{pl}(t) = \int_{\tau=0}^t \frac{\sigma(\tau)}{\eta_{pl}(\tau)} d\tau \quad (20)$$

Der zeitliche Verlauf ist jedoch nur von der gemessenen Spannung bekannt. Die plastische Dehnung ist für den Beginn (0 s) und die Entspannungszeitpunkte bekannt. Somit muß die Viskosität $\eta_{pl}(t)$ angenähert werden. Sie wird zwischen zwei Entspannungszeitpunkten t_i und t_{i+1} mit $\eta_{pl,i}$ als konstant angenommen und kann nach Gleichung (22) berechnet werden.

$$\varepsilon_{pl,i+1} - \varepsilon_{pl,i} = \varepsilon(t_{i+1}) - \varepsilon(t_i) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{\tau=t_i}^{t_{i+1}} \frac{\sigma(\tau)}{\eta_{pl,i+1}} d\tau \\ &= \frac{1}{\eta_{pl,i+1}} \cdot \int_{\tau=t_i}^{t_{i+1}} \sigma(\tau) d\tau \end{aligned}$$

$$\eta_{pl,i+1} = \frac{\int_{\tau=t_i}^{t_{i+1}} \sigma(\tau) \cdot d\tau}{\varepsilon_{pl,i+1} - \varepsilon_{pl,i}} \quad (22)$$

$$\approx \frac{\sum_{i+1} \sigma_i(t) \cdot (t_{i+1} - t_i)}{\varepsilon_{pl,i+1} - \varepsilon_{pl,i}}$$

5.4 Vergleich von Acrylat- und Epoxidharz

Die Entspannungsversuche von Acrylat- (Abbildung 5-10) und Epoxidharz (Abbildung 5-11) unterscheiden sich deutlich. Neben den geringeren Kräften fallen beim Epoxidharz die mit zunehmender Zeit niedriger werdenden Entspannungen auf. Abbildung 5-12 bis Abbildung 5-15 zeigen die aus Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 identifizierten Parameter.

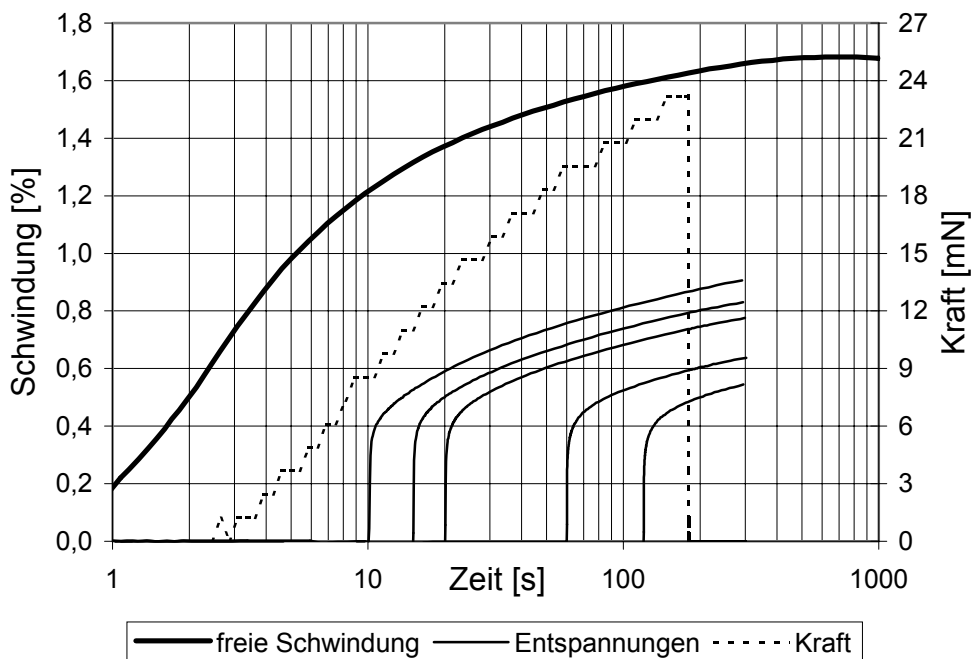


Abbildung 5-10: Schwindungs- und Entspannungsversuche an Silacur 1485, $c_D=0,4$ mm

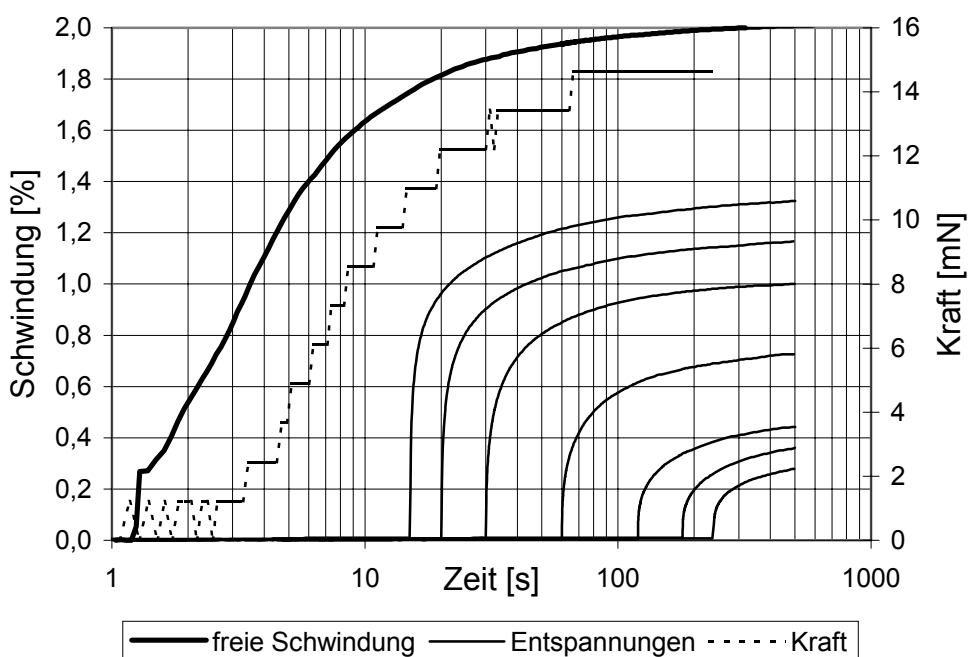


Abbildung 5-11: Schwindungs- und Entspannungsversuche an Somos 6110, $c_D=0,4$ mm

Abbildung 5-12 vergleicht den zeitlichen Verlauf der Viskosität η_{pl} für die beiden Harze in logarithmischer Darstellung. Diese Viskosität beschreibt das flüssigkeitsartige Verhalten der Harze besonders bei geringer Vernetzung. Die Scherviskosität vor der Reaktion ist noch deutlich geringer (300-400 mPas /25/). Am Anstieg über mehrere Dekaden ist der Aushärtvorgang deutlich zu erkennen. Es zeigt sich die langsamere Aushärtung des Epoxidharzes. Die Dehnviskosität

strebt gegen Unendlich. Am Ende ist sie so groß, daß sie praktisch nicht mehr von Bedeutung ist. Die Harze haben nicht mehr flüssigkeitsähnliches Verhalten - das Dämpferelement η_{pl} ist bei den voll ausgehärteten Harzen blockiert.

Wie in Abbildung 5-1 dargestellt ist besonders die Fließfähigkeit der Harze während dem Schwinden ausschlaggebend für die Verzugsneigung. η_{pl} steigt beim Somos 6110 deutlich langsamer an. Das Harz bleibt länger fließfähig. Es bauen sich also geringere Spannungen auf und somit entsteht weniger Verzug.

Der hart- und der weichelastische Elastizitätsmodul E_{he} (Abbildung 5-13) und E_{we} (Abbildung 5-14) sind beim Epoxidharz anfangs niedriger, übersteigen dann mit fortschreitender Polymerisation aber auch mit der Abkühlung des Materials deutlich die Höhe der Moduln des Acrylatharzes. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit der höheren Grünteilsteifigkeit, die Bauteile aus dem Somos 6110 aufweisen.

Bei der zum weichelastischen E-Modul zugehöriger Viskosität η_{we} zeigen sich geringere Unterschiede. Beim Epoxidharz ist sie für Zeiten kleiner 100 Sekunden, auch aufgrund der höheren Temperatur (Reaktionswärme), deutlich geringer.

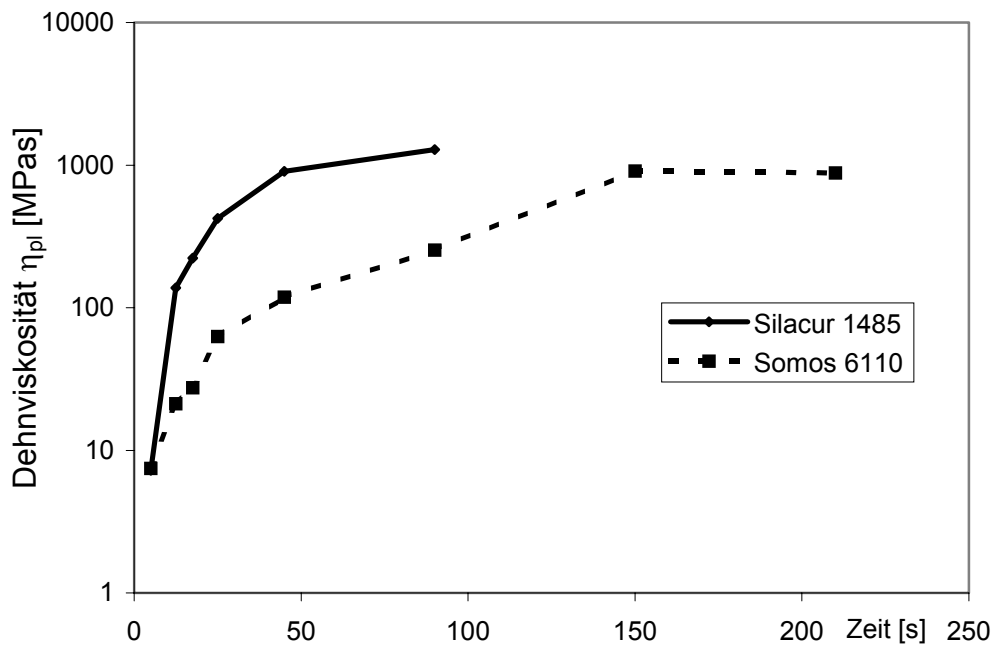


Abbildung 5-12: η_{pl} für Silacur 1485 und Somos 6110, $c_D = 0,4$ mm

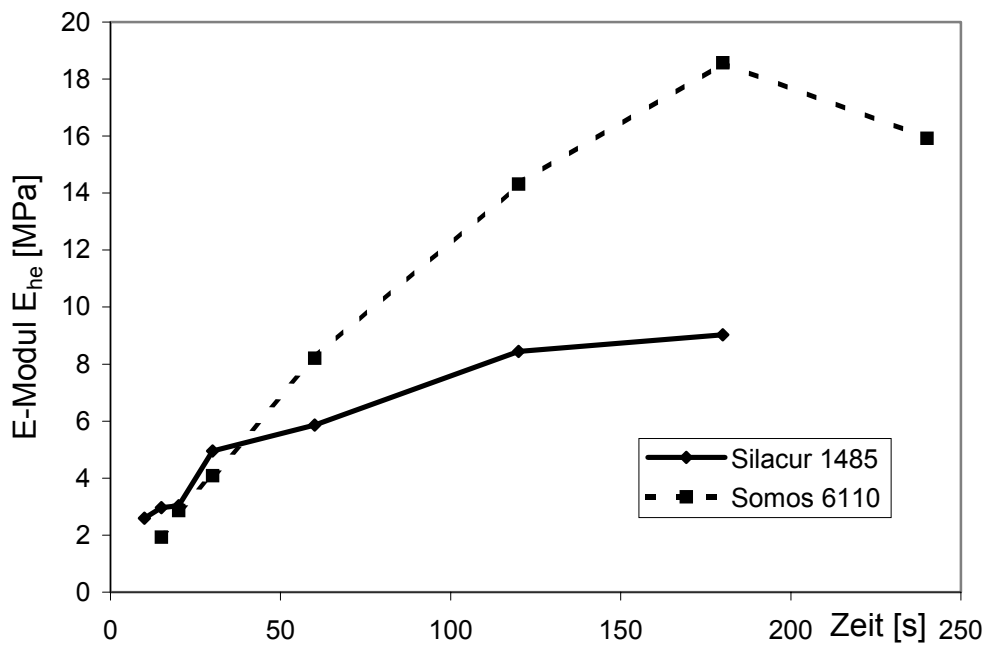


Abbildung 5-13: E_{he} für Silacur 1485 und Somos 6110, $c_D = 0,4$ mm

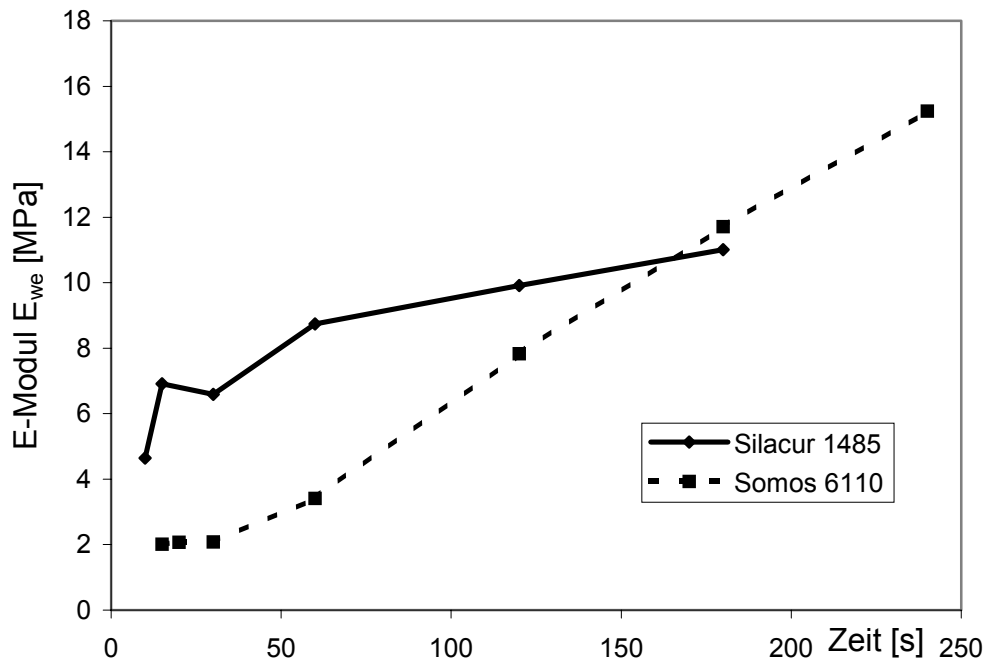


Abbildung 5-14: E_{we} für Silacur 1485 und Somos 6110, $c_D = 0,4$ mm

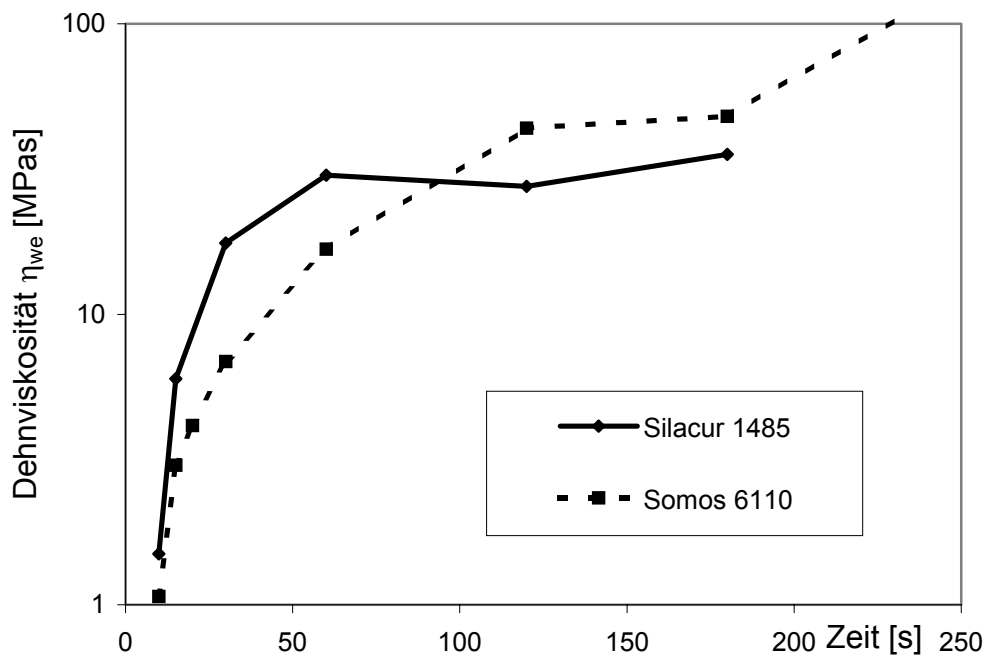


Abbildung 5-15: η_{we} für Silacur 1485 und Somos 6110, $c_D = 0,4$ mm

5.5 Modellierung des Aushärte- und Verzugsverhaltens mit Hilfe der Finite Elemente Methode (FEM)

Die im vorangegangenen dargestellten Messungen geben nur Aufschluß über die lineare Schwindung über der gesamten Breite der untersuchten Streifen und die äußeren Spannungen, nicht aber über die zugrundeliegende Volumenschwindung oder den inneren Spannungszustand.

Das Zusammenspiel der Spannungen zwischen den Belichtungsspuren sowie der Einfluß von Volumenschwindung, der Querkontraktionszahl und der Viskosität des umgebenden Harzes auf die Schwindung des Probekörpers wird mit Hilfe der FEM untersucht mit dem Ziel, verbesserte Belichtungsstrategien zu finden.

5.5.1 Modellbildung, Diskretisierung

Die Berechnung mit Hilfe der Finite Elemente Methode bedeutet immer Vereinfachungen hinsichtlich:

- der Bauteilgeometrie,
- der berücksichtigten äußeren Einflüsse, Randbedingungen
- des Materialmodells oder
- der gewählten Zeitschritte.

Für die Berechnung wurde das Programm Marc mit dem Pre- und Postprozessor Mentat von MSC.Software Corporation verwendet.

Abbildung 5-16 zeigt das in den meisten Fällen verwendete Netz mit Vier-Knoten-elementen und die aufgebrachten Randbedingungen. Dabei stellen die violetten Pfeile das Festlager dar. Die roten Verbindungen am anderen Ende bewirken die gleichförmige Bewegung der Knoten am Loslager. Einer davon wird in x- und y-Richtung festgehalten. Im Fall der behinderten Schwindung ist dieser in allen Richtungen fest (orange Pfeile). Der Laser strahlt in y-Richtung und belichtet den Streifen in z-Richtung wobei die Spuren in der x-Richtung versetzt sind. Die Einteilung des Streifens in Finite Elemente erfolgt mit dem Ziel die Elementzahl und die Rechenzeit zu minimieren, ohne dabei das Ergebnis wesentlich zu verschlechtern.

In den Versuchen betrug die Streifenlänge 10 mm. Sowohl die FEM-Berechnung als auch Versuche zeigten, daß die relative Schwindung in Längs- oder Belichtungsrichtung bei einer Länge von 3 bis 10 mm annähernd gleich ist. Es erfolgte die Einteilung in sechs Elemente über die Gesamtlänge von 3,75 mm. In der Dicke wird der Streifen nicht mehr unterteilt. Die Schwindung ist über der Dicke gleichmäßig. Anderenfalls ergäbe die Simulation deutlichen Verzug senkrecht zur Badoberfläche.

Die Einteilung der Breite des Streifens in Belichtungsspuren erfolgt analog dem Durchmesser des Laserflecks (0,15- 0,2 mm). Bei einer Streifenbreite von 3 mm

ergeben sich 20 Elementstreifen oder Belichtungsspuren (Abbildung 5-16). Die bei der Belichtung mit Spuren im Abstand von 0,05 mm auftretende Überlappung (siehe auch Abbildung 2-11) wird nicht berücksichtigt, da dieser Vorgang im Verhältnis zur nachfolgenden Schwindung in einem sehr kurzen Zeitraum stattfindet und in den Messungen nicht aufgelöst werden kann.

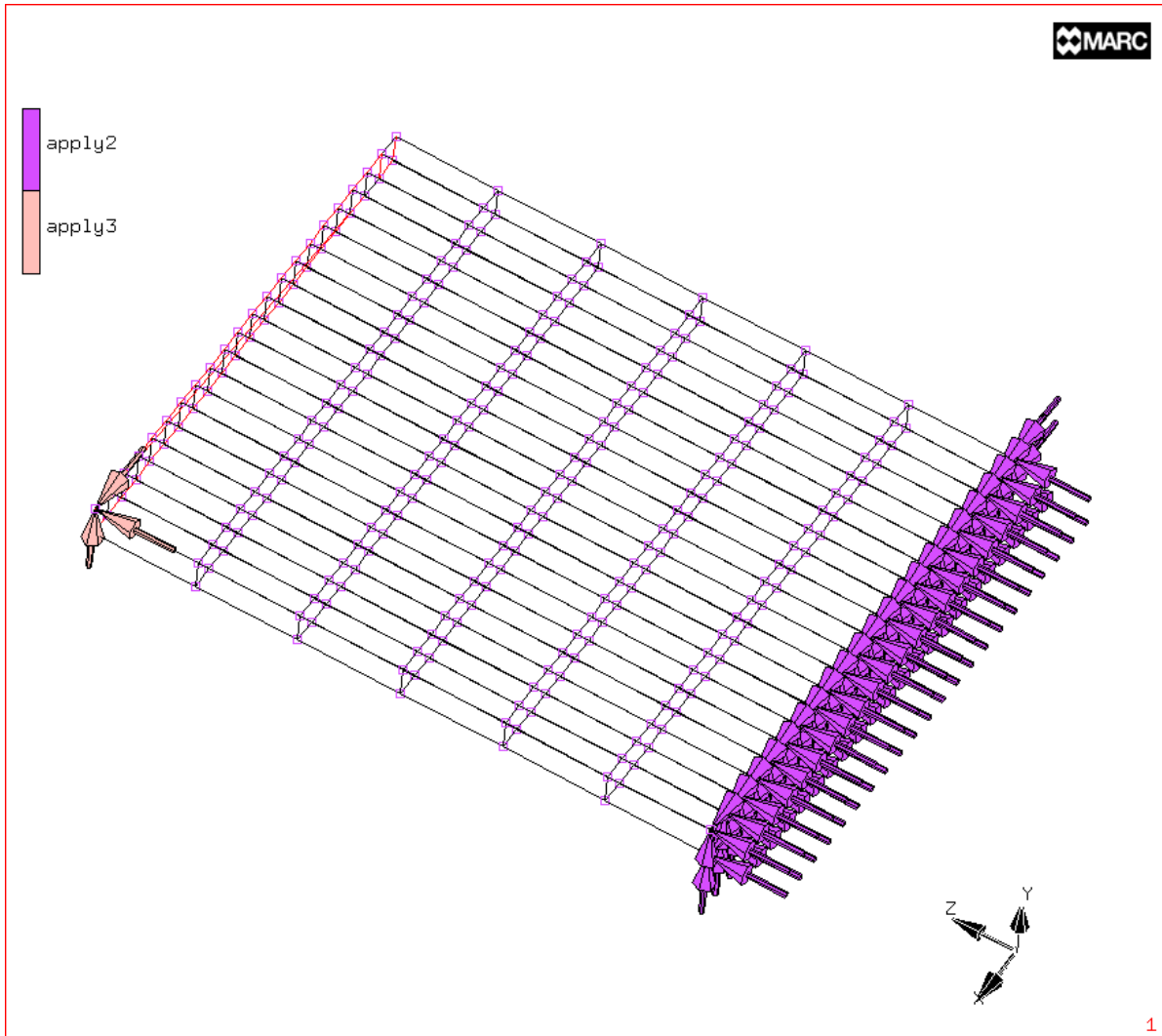


Abbildung 5-16: Verwendetes FEM-Netz, Randbedingungen, z: Streifenlänge, y: Dicke, x: Breite

Die Diskretisierung der Zeit orientiert sich an den Belichtungsschritten. Die Zeit um eine Breite von 0,15 mm mit dem Laser zu schreiben, dauert beim Silacur 1485 0,15 s. Dies entspricht der Dauer der ersten Inkremente. Weiterhin wird die Inkrementdauer an die Spannungs- und Verformungsänderungen angepaßt. Da lange nach der Belichtung nur noch wenig Schwindung stattfindet, kann hier das Zeitintervall 15 s betragen.

Der Kontakt zu den Haken wird als Randbedingung so definiert, daß sich alle Knoten am festen Ende des Streifens nicht bewegen dürfen. Die Knoten am Loslager bewegen sich gleichförmig entsprechend eines bestimmten vorgegebenen Knotens. Dieser kann sich bei der Simulation der Schwindung oder bei Entspannung nur in der Längsrichtung bewegen, bei der Kraftmessung ist er fest. In Abbildung 5-16 ist dies links durch die Knoten verbindende Linien dargestellt (rot).

Weiterhin wird berücksichtigt:

- Die zeitliche Änderung des Volumens der Elemente aufgrund der Vernetzung.
- Das Burgers-Modell mit den zeitlich veränderlichen Parametern $E_1 = E_{he}$, $E_2 = E_{we}$, $\eta_1 = \eta_{pl}$, $\eta_2 = \eta_{we}$.
- Die zeitliche Änderung des Hookeschen Elements \dot{E}_1 (Gleichung (17)).
- Materialeigenschaften werden als konstant über der Bauteildicke angenommen.
- In der Bauteilbreite unterscheiden sich die Materialeigenschaften im Startzeitpunkt des zeitlichen Verlaufs, da jede Belichtungsspur zu einem anderen Zeitpunkt belichtet wird. Die Materialeigenschaften folgen den gemessenen Verläufen (Abbildung 5-12 bis Abbildung 5-15), die durch geeignete Funktionen angenähert wurden.

Temperatureinflüsse werden nicht berücksichtigt, da die ermittelten Materialparameter diese schon beinhalten. Die Temperaturendeckung ist in der Volumenänderung aufgrund der Vernetzung enthalten.

Im Gegensatz zu den Berechnungen in /26/ wird das noch nicht belichtete Harz mit seinen mechanischen Eigenschaften berücksichtigt. Diese, insbesondere die Dehnviskosität des flüssigen Harzes, können nicht experimentell ermittelt werden. Sie wurde zusammen mit der Querkontraktionszahl durch Anpaßverfahren für Zeiten kurz nach der Belichtung ($< 1s$) bestimmt. Gerade dort weichen die Berechnungen aus /26/ von den Versuchen ab.

Wie die Materialeigenschaften ist der Verlauf der Volumenschwindung für jedes Element gleich. Jedoch hängt der Startzeitpunkt vom Ort im Streifen ab. Der zeitliche Verlauf der Volumenschwindung soll zunächst dem der Streifenschwindung entsprechen. In Kapitel 5.5.4 wird der Zusammenhang noch genauer beschrieben.

Die Vorgehensweise bei der Implementierung des Materialmodells in das Programm MARC ® ist detailliert in /26/ beschrieben.

5.5.2 Einfluß der Querkontraktionszahl

Zur Berechnung dreidimensionaler linearelastischer Spannungsfälle ist die Angabe von zwei Materialparametern nötig. Wendet man das Stoffgesetz (Spannungs-Dehnungsbeziehungen) für Volumen- und Gestaltänderung an, sind dies die Kompressibilität K und der Schubmodul G . Beim Stoffgesetz für Formänderungen sind es der Elastizitätsmodul E und die Poisson-Zahl (Querkontraktionszahl) ν . In der linearen Viskoelastizität treten anstelle von K , G , E oder ν die Kriechfunktionen oder Differentialbeziehungen.

Die durchgeführten Versuche führen lediglich zur den dem Elastizitätsmodul E entsprechenden Kriechfunktionen. Für die Querkontraktionszahl muß folglich eine Annahme getroffen werden. Die Variation von ν in Simulationsrechnungen (Abbildung 5-17) zeigt einen geringen Einfluß auf die Linearschwindung.

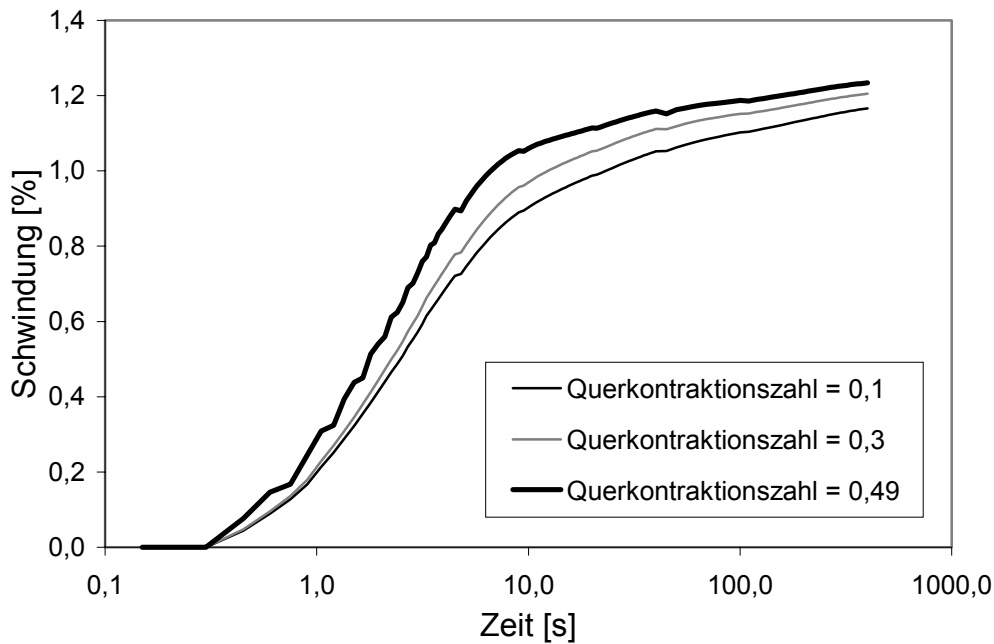


Abbildung 5-17: Einfluß der Querkontraktionszahl auf die berechnete Schwindung

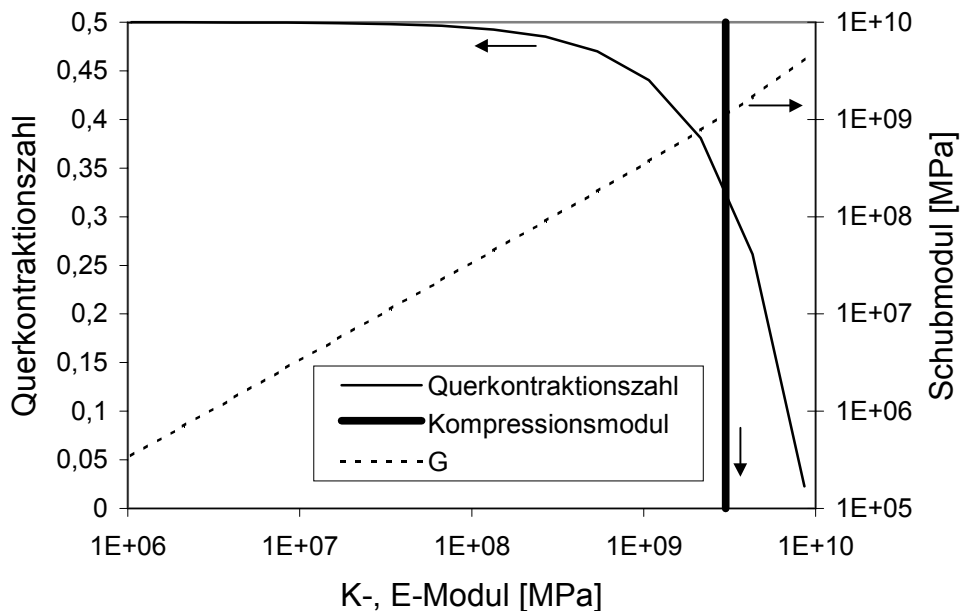


Abbildung 5-18: Zusammenhang zwischen E-Modul und Querkontraktionszahl bzw. Schubmodul bei konstantem Kompressionsmodul

Messungen an Epoxidharzen für den Formenbau (z.B. Bakelite Rütadur Sg 0162) führten zu dem Ergebnis, daß sich die Kompressibilität zwischen flüssigem und festen Harz um ca. 10 % ändert. Die Berechnung von Querkontraktionszahl und

Schubmodul bei konstantem Kompressionsmodul für verschiedene Elastizitätsmoduln entsprechend dem Aushärtezustand ergibt, daß der Elastizitätsmodul kleiner als ein Zehntel des Kompressionsmoduls ist, solange die Querkontraktionszahl zwischen 0,4 und 0,5 liegt (Abbildung 5-18). Der Schubmodul ist dann annähernd ein Drittel des Elastizitätsmoduls.

Reaktionsbedingt entstehen die Spannungen erst bei hohen Aushärtezuständen und hohem E- oder G-Modul, so daß in den folgenden Beispielen die Querkontraktionszahl zu 0,3 gewählt wurde.

5.5.3 Einfluß der Eigenschaften des flüssigen Harzes und der Bauteilgeometrie auf die Schwindung

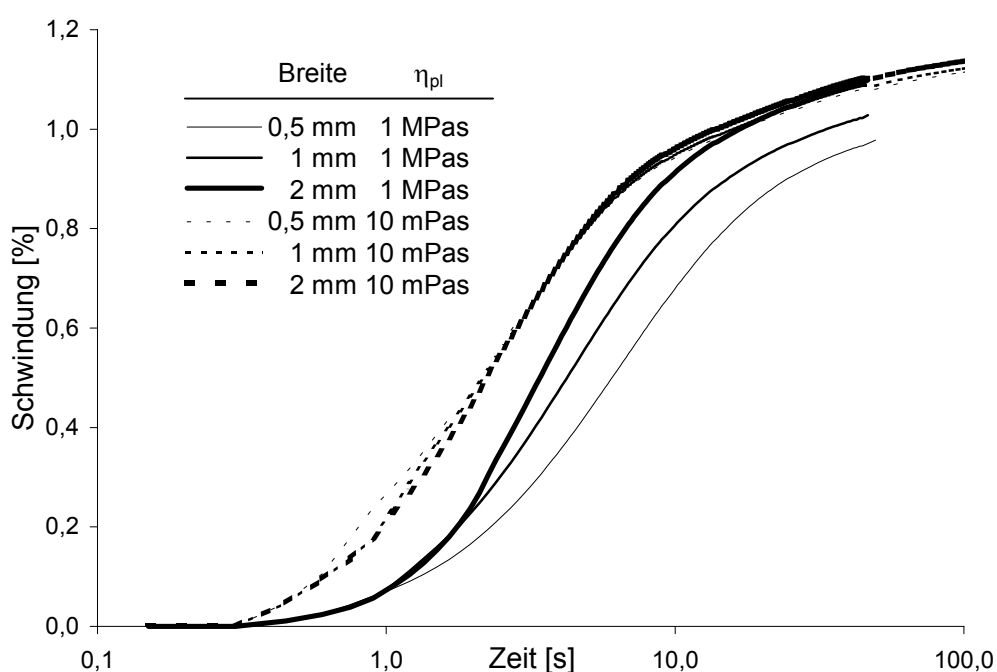


Abbildung 5-19: Einfluß der Probenbreite und der Eigenschaften des flüssigen Harzes auf die berechnete Streifenschwindung

In den Experimenten (4.3) können die Materialeigenschaften erst ca. 10 s nach Belichtungsstart ermittelt werden. Die den Verzug verursachenden und an den Haken meßbaren Spannungen entstehen bereits einige Sekunden nach der Belichtung. Im Gegensatz dazu zeigt die Simulation in /26/, bei der das noch nicht belichtete Harz nicht berücksichtigt wurde, von Anfang an Spannung an den Haken. Der Einfluß der Probenbreite und der Materialeigenschaften des flüssigen unbelichteten Harzes auf die Streifenschwindung zeigt Abbildung 5-19. Die Scherviskositäten von unbelichteten Harze liegen je nach Harz und Temperatur zwischen 0,1 und 10 Pas (Tabelle 2-1). Der Verlauf der Viskosität während der Aushärtung ist durch Gleichung (23) angenähert.

$$\eta_{pl} = 22 \cdot t \quad (23)$$

t: Zeit nach der Belichtung

Die Breite hat in den Simulationen mit geringer Viskosität (10 mPas) geringen Einfluß (Abbildung 5-19) auf den Schwundverlauf. Die Endschwundung ist immer gleich. Die Simulationen mit höher Viskosität (1 MPas) zeigen für die unterschiedlichen Breiten Ähnlichkeit zu den Messungen in /21/ mit hoher Bestrahlungsdosis. Auch dort verlaufen die Schwundungskurven während der Belichtung bei allen Breiten gleich. Am Ende der Belichtung verlangsamt sich die Schwundung und die Kurven unterscheiden sich. Die Belichtung dauert im dargestellten Beispiel je Millimeter Bauteilbreite eine Sekunde. Zusätzlich vergehen noch 0,15 Sekunden bis die Volumenschwindung eintritt.

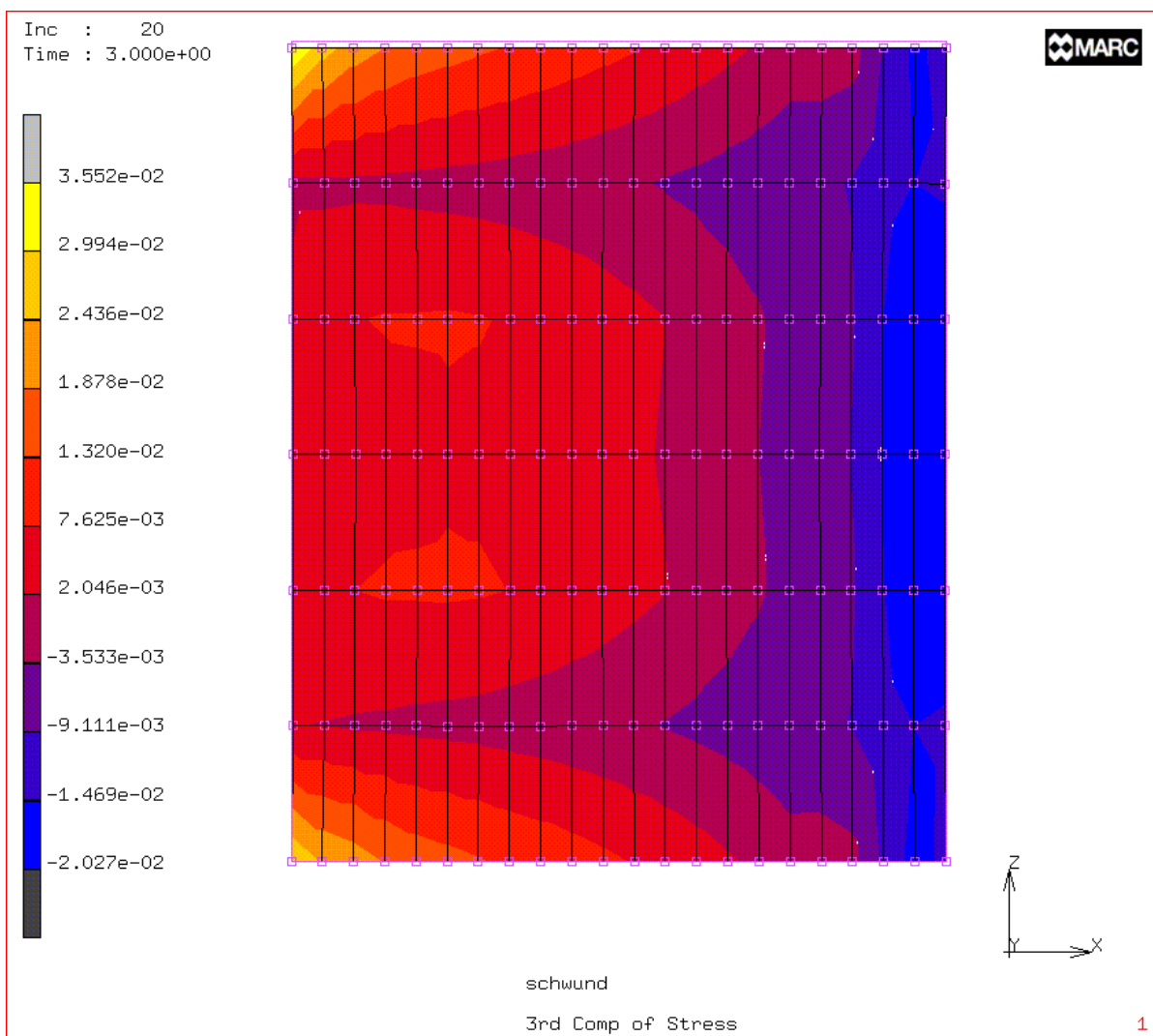


Abbildung 5-20: Spannungen in Längsrichtung (Z-Richtung) eines Streifens während der Schwundung bei Berücksichtigung des flüssigen Harzes zu Belichtungsende

Die Zähigkeit ist für den Start der Streifenschwindung ausschlaggebend, da die schwindenden Spuren erst gegen das flüssige Harz arbeiten müssen. Abbildung

5-20 zeigt einen Streifen drei Sekunden nach der Belichtung, d.h. alle Spuren sind belichtet und schwinden. Die Belichtung erfolgte von links nach rechts. Die zuerst schwindenden Spuren drücken das noch flüssige Harz daneben zusammen und werden dadurch gedehnt (Zugspannungen = rot, Druckspannungen = blau). Hinsichtlich der inneren Spannungen und des Einsetzens der Streifenschwindung unterscheiden sich diese Simulationen von denen in /26/ deutlich. Dort (Abbildung 5-21) haben die später schwindenden Spuren (rechts) vorher keine Druckspannung erfahren und werden durch die weiter ausgehärteten Spuren (links) am Schwinden gehindert, so daß Zugspannungen entstehen.

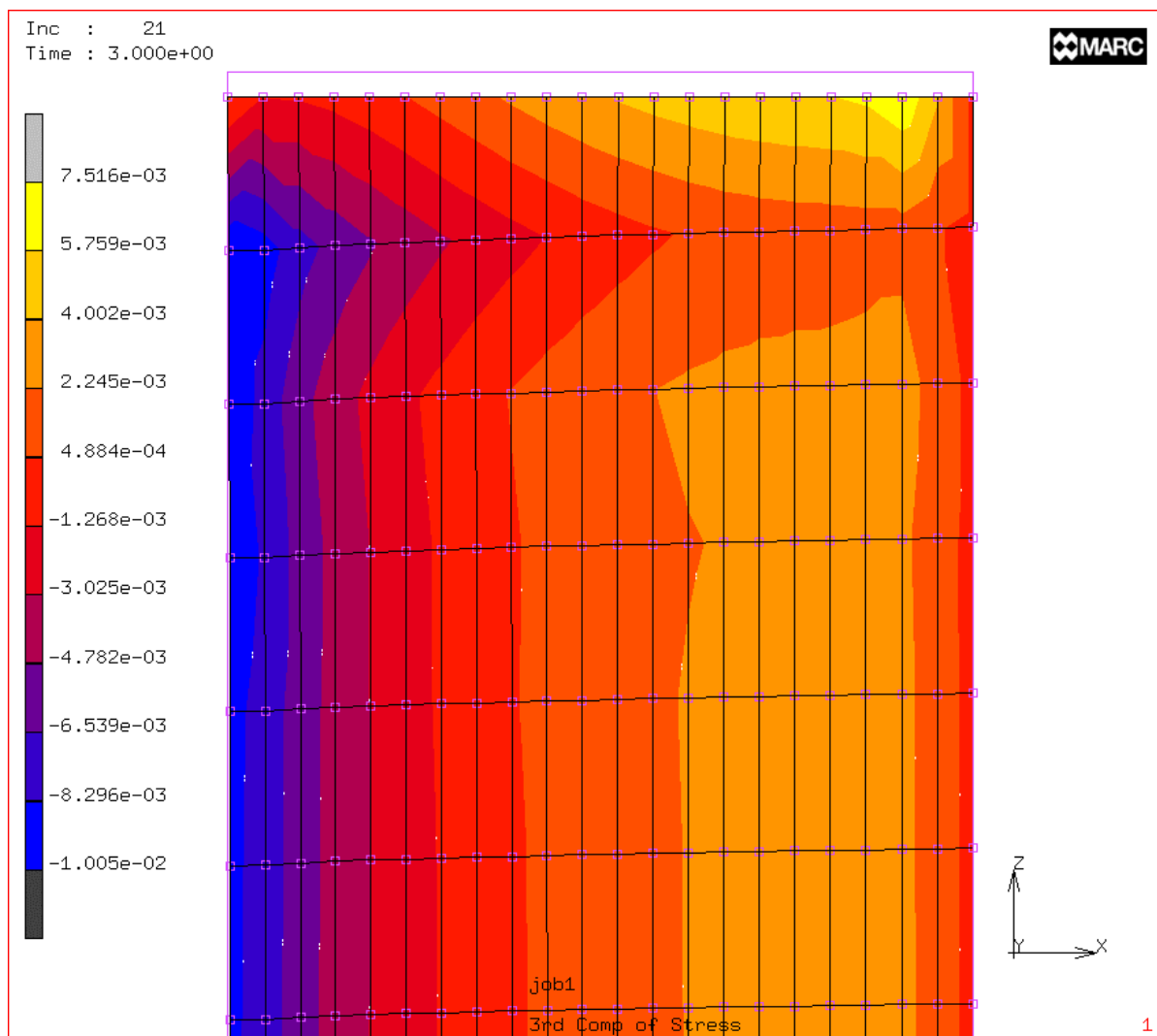


Abbildung 5-21: Spannungen in Längsrichtung (Z-Richtung) innerhalb eines Streifens während des Schwindens ohne Berücksichtigung des flüssigen Harzes zu Belichtungsende (nach /26/)

5.5.4 Simulation der Schwindungs-, Kraft- und Entspannungsversuche

Die in Kapitel 4 beschriebenen Versuche geben Aufschluß über die Linearschwindung und die mechanischen Eigenschaften. Die Linearschwindung und die mechanischen Eigenschaften der einzelnen zeitlich gering versetzt aushärtenden Belichtungsspuren sind daher unbekannt. Die Simulation der Versuche gibt hier mehr Aufschluß.

Die Materialeigenschaften der Belichtungsspuren werden in der Simulation zuerst denen des Streifens gleichgesetzt. Für die Volumenschwindung wird ebenfalls ein der Streifenschwindung ähnlicher Verlauf gewählt. Der Betrag ist ca. dreimal so hoch wie die Linearschwindung. Das Ergebnis (Abbildung 5-22 und Abbildung 5-23) zeigt jedoch deutliche Unterschiede zu den Versuchen:

- Die simulierte Streifenschwindung ist größer als die gemessene.
- Die simulierte Kraft entsteht ca. 10 Sekunden später und ist nur ein Drittel so groß.
- Nach 200 Sekunden tritt in der Simulation ein relaxationsbedingter Abfall der Kraft auf.

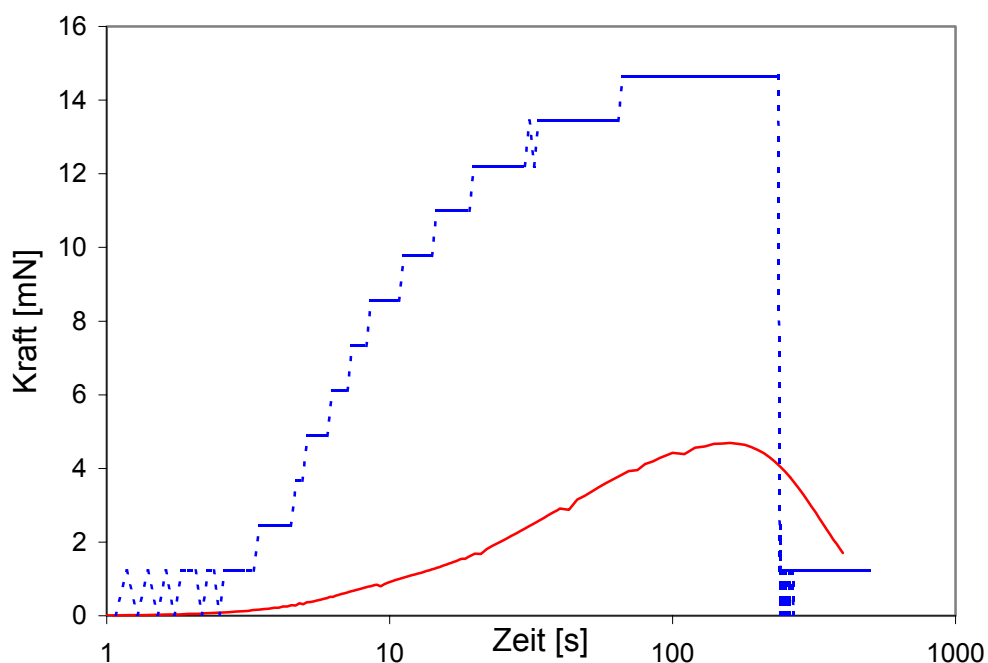
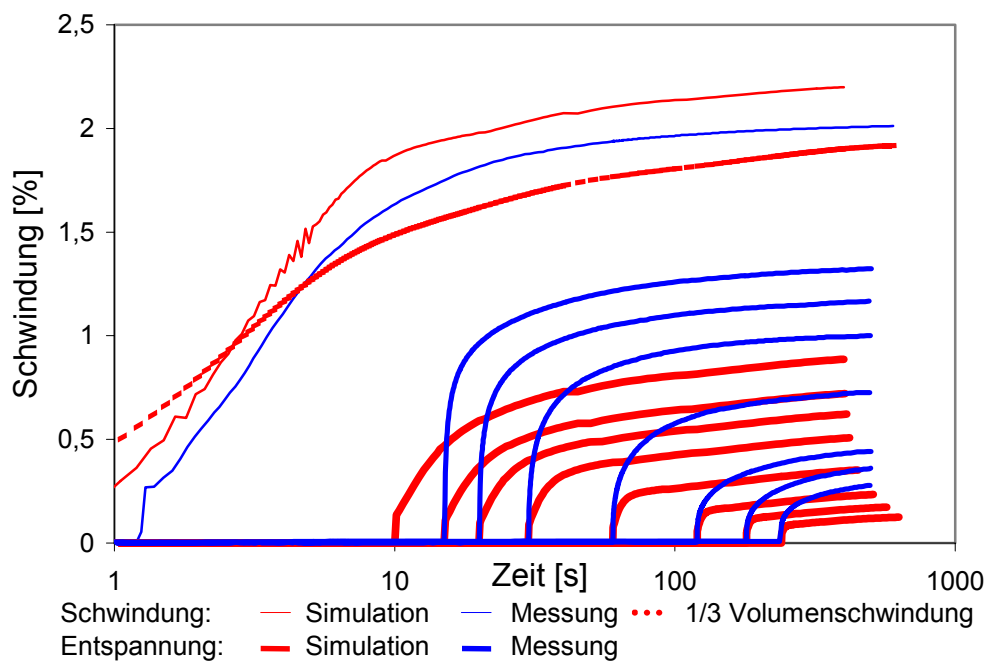


Abbildung 5-22: Simulation von Schwindung-, Kraft- und Entspannungsmessung mit Materialeigenschaften für die Belichtungsspuren wie sie in den Versuchen für die Streifen am Somos 6110 bestimmt wurden.

Wie in Abschnitt 5.5.3 zeigt sich, daß die Wahl der Viskosität des plastischen Dämpfers entscheidend ist: Während der ersten Sekunden nach der Belichtung ist sie zu niedrig. Es kann sich keine Kraft aufbauen. Auch bei großen Zeiten muß sie größer gewählt werden, um die Relaxation zu verhindern.

Die Entspannungsversuche unterscheiden sich in der Charakteristik nur wenig. Hier ist zu berücksichtigen, daß die Kraft in der Simulation nur ein Drittel der gemessenen beträgt. Dementsprechend fallen auch die simulierten Entspannungsantworten niedriger aus.

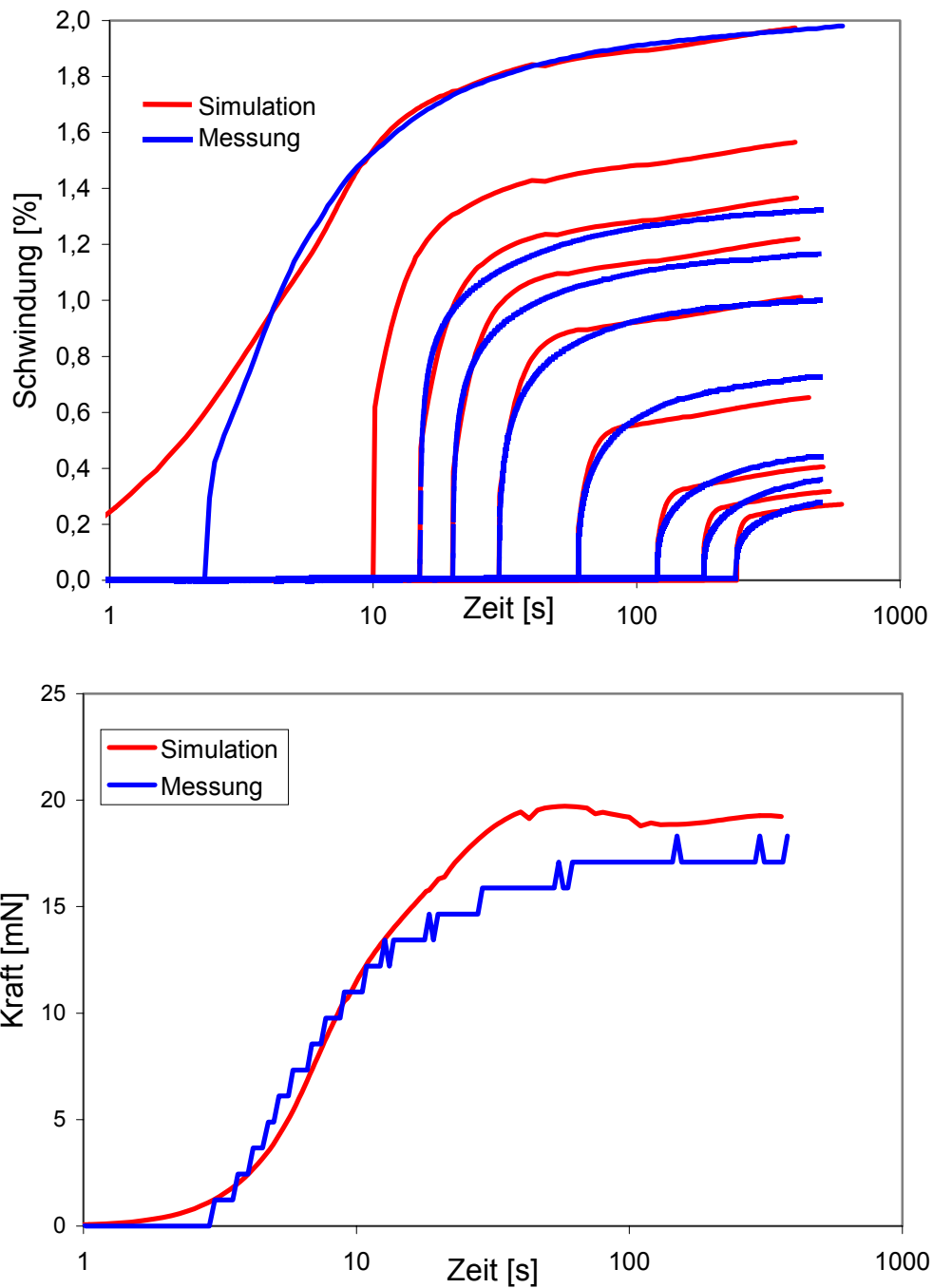


Abbildung 5-23: Vergleich von Simulation und Versuchen mit Somos 6110

Nach dem Anpassen der Materialparameter und des Schwindungsverlaufes der einzelnen Belichtungsspuren (Abbildung 5-26, Abbildung 5-25) erzielt die Simulation gleiches Verhalten wie das in den Versuchen gemessene (Abbildung 5-23, Abbildung 5-27). Die verbleibende Abweichung bei den Entspannungsversuchen des Somos 6110 ist durch das in der Simulation vereinfachte Materialmodell mit nur vier Parametern zu erklären. Das Somos 6110 kann nur mit acht Materialparametern gut beschrieben werden. Als Hybridharz mit ca. 15 % Acrylat- und 85 % Epoxidanteil mit interpenetrierenden Netzwerken zeigt es ein komplexes Materialverhalten.

Die Linearschwindigkeit ist etwas mehr als ein Drittel der Volumenschwindigkeit (Abbildung 5-24). Dies kommt dadurch, dass die Schwindung an der Einspannung der Streifen in zwei Richtungen behindert ist und nur in Meßrichtung stattfinden kann.

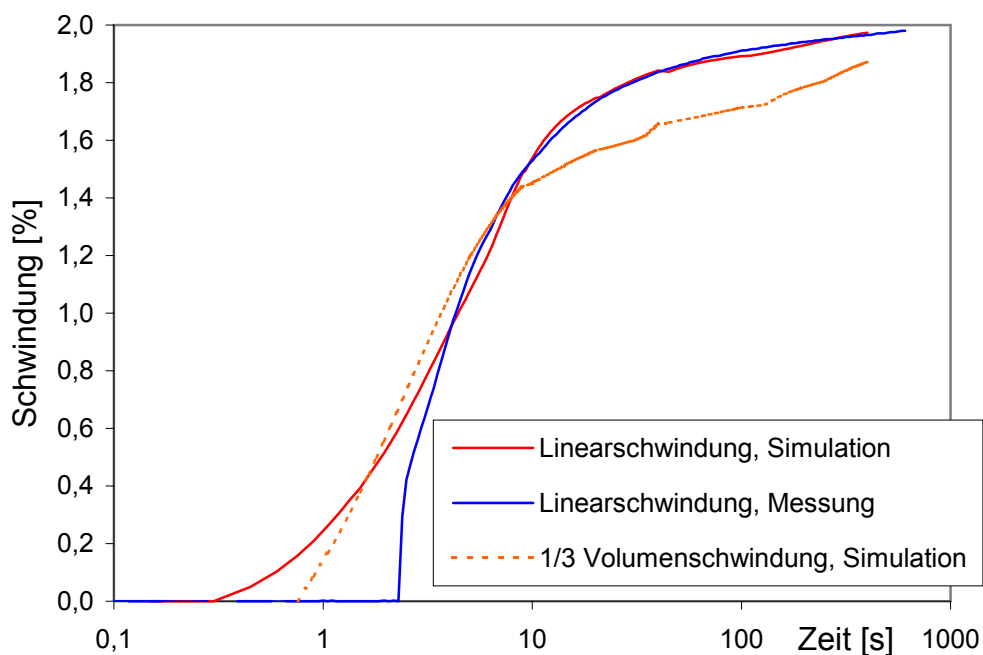


Abbildung 5-24: Vergleich von Volumen- und Linearschwindung in Simulation und Messung

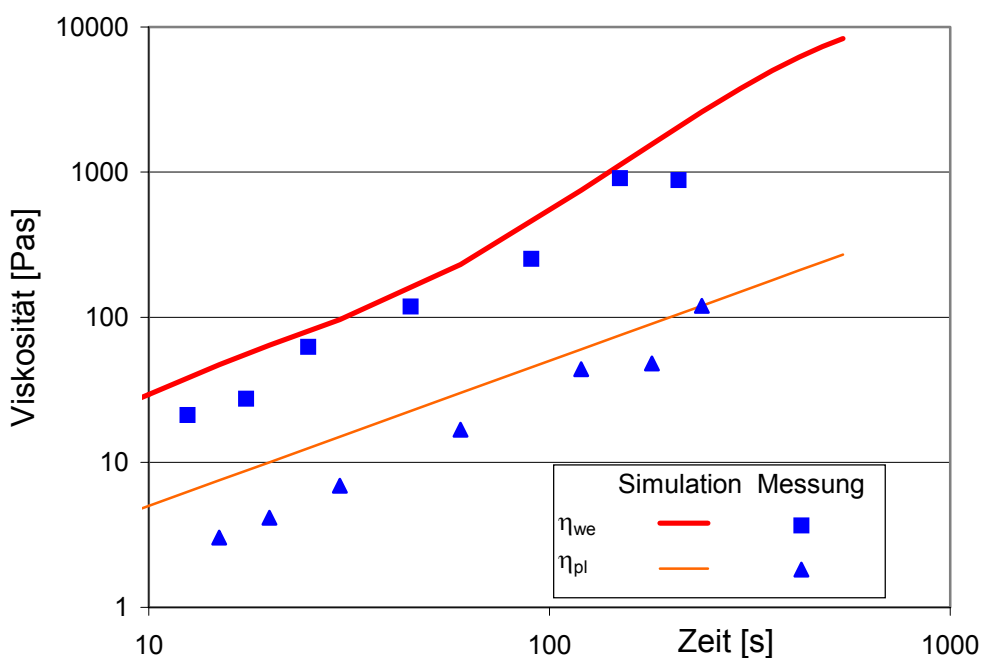


Abbildung 5-25: Vergleich der Viskositäten in Simulation und Messung für das Somos 6110

Die Materialparameter wurden experimentell nur bis 240 Sekunden nach der Belichtung ermittelt. Die Simulation zeigt, daß insbesondere für η_{pl} danach noch ein

Ansteigen um den Faktor 10 notwendig ist, um einem Rückgang der Kraft durch Relaxieren zu verhindern (Abbildung 5-25). Der Unterschied zwischen den gemessenen Viskositäten und den in der Simulation ermittelten ist kurz nach der Belichtung am größten. Grund dafür ist, daß in der Messung eine mittlere Viskosität ermittelt wird. In den zuerst belichteten Spuren ist sie höher - in den später belichteten niedriger.

Für die Simulation mußten die Verläufe für η_{pl} und η_{we} des Somos 6110 durch Gleichungen angenähert werden, dabei haben sich die folgenden als am besten geeignet gezeigt:

$$\eta_{pl} = 0,5 \cdot t + 0,001 \quad (24)$$

$$\eta_{we} = 15 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{6}}\right) + 37,5 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t^2}{16^2}}\right) + 11500 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t^2}{480^2}}\right) \quad (25)$$

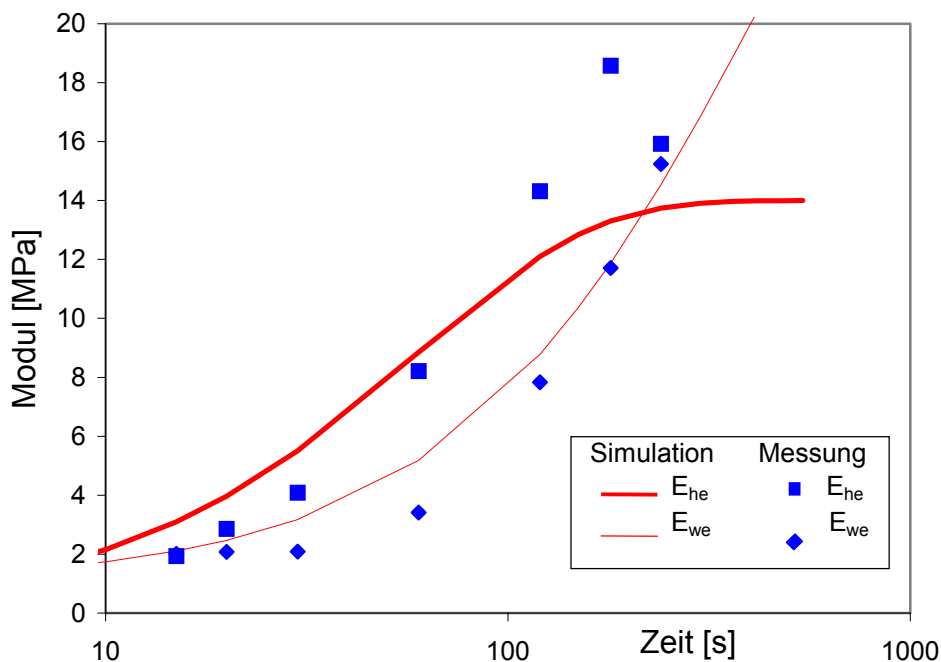


Abbildung 5-26: Vergleich der E-Moduln in Simulation und Messung für das Somos 6110

Der Unterschied zwischen den experimentell ermittelten und den mittels der Simulation angepaßten E-Moduln ist geringer. Größere Unterschiede zeigen sich wie bei den Viskositäten bei kleinen Zeiten. Die zeitlichen Verläufe wurden durch folgende Gleichungen angepaßt:

$$E_{we} = 30 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{400}} \right) + 1 \quad (26)$$

$$E_{he} = 14 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{60}} \right) \quad (27)$$

Die Simulation der Versuche für das Silacur 1485 unterscheidet sich zur Simulation des Somos 6110 nicht wesentlich. Auch hier wurden die Materialparameter in der Simulation wie beim Somos 6110 angepaßt, bis die Ergebnisse der Simulation sich mit den Messungen deckten (Abbildung 5-27). Dabei zeigte sich ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den gemessenen und den in der Simulation ermittelten Eigenschaften wie beim Epoxidharz.

Beim Silacur beschreiben vier Parameter die mechanische Eigenschaften sehr gut, so daß die Berechnungen besser mit den Versuchen übereinstimmen als beim Somos 6110.

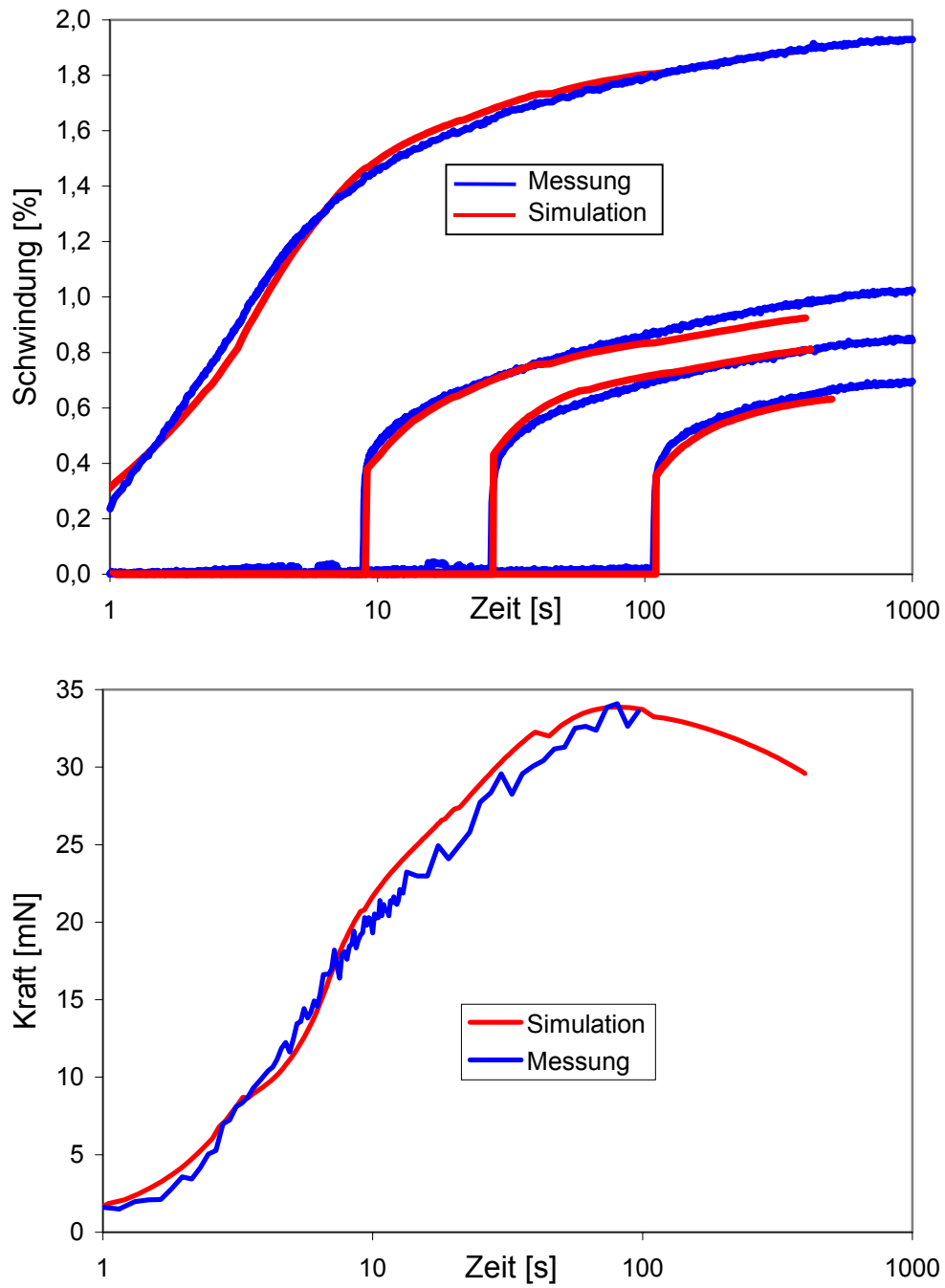


Abbildung 5-27: Vergleich von Simulation und Versuchen für das Silacur 1485

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Polymerisationsvorgang und das Schwindungsverhalten von Stereolithographieharzen als Ursache des Verzugs wurden in der Vergangenheit schon vielfältig untersucht. Es gelang jedoch nicht, das unterschiedliche Verzugsverhalten verschiedener Harze oder bei verschiedenen Prozeßparametern zu erklären.

Die vorliegende Arbeit erklärt die beim schichtweisen Aufbau wirkenden Verzugsmechanismen sowie den Einfluß von Schwindung und Materialeigenschaften und vergleicht ein epoxidbasiertes Material mit geringem Verzug (Somos 6110 von DSM) mit einem Acrylatharz (Silacur 1485 von Siemens) mit größerem Verzug.

Die Grundlage stellt eine eigens konstruierte Apparatur zur Untersuchung des Schwindungsverhaltens, der schwindungsbedingten Eigenspannungen und der Materialeigenschaften während der Aushärtung in der Stereolithographieanlage. Die Möglichkeiten dieser „Miniaturzugprüfmaschine“ wie die Messung der Linearschwindung, die Messung der beim behinderten Schwinden auftretenden Eigenspannungen (Kraftmessung), die Kraftmessung mit anschließender Entspannung oder überlagerter Dehnung werden vorgestellt.

Die Experimente zeigen bei ähnlicher Linearschwindung deutliche Unterschiede bei den Eigenspannungen von Acrylat- und Epoxidharz beim behinderten Schwinden. Die Kraftmessung mit anschließender Entspannung ähnelt dem Standardkriechversuch und erlaubt die Beschreibung des mechanischen Materialverhaltens mittels des Burgers-Modells zu verschiedenen Aushärtezeiten. Die Parameter des rheologischen Modells sind somit zeitlich veränderlich und folgen dem Reaktionsumsatz. Daher berücksichtigen sie auch die Temperaturgeschichte. Da das Burgers-Modell je nach Wahl der Parameter sowohl flüssigkeits- als auch festkörperähnliches Verhalten darstellt, kann damit das flüssige Photopolymer wie auch die aushärtende Schicht beschrieben werden.

Die Fließfähigkeit der Harze während dem Schwinden ist ausschlaggebend für die Verzugsneigung. Das Somos 6110 bleibt länger fließfähig - es entstehen also geringere Spannungen und somit Verzug. Die am Ende höhere Steifigkeit wirkt sich ebenfalls günstig auf die Bauteilgenauigkeit aus.

In den Experimenten konnten lediglich ganze Schichten untersucht werden, das heißt, die über alle Belichtungsspuren gemittelte Linearschwindung und die äußeren Spannungen. Weiterhin können die Materialeigenschaften erst nach dem Ende des Belichtungsvorganges ermittelt werden. Dies erfordert es, die Versuche mittels der Finite-Elemente-Methode zu simulieren, um die Vorgänge während der Belichtung und die Spannungen innerhalb der Schicht zu untersuchen.

Dabei ergibt sich neben der Spannungsverteilung innerhalb der Streifen, daß der Einfluß der Querkontraktionszahl gering ist und daß die Viskosität des umgebenden flüssigen Harzes den Zeitpunkt des Auftretens der Linearschwindung der Streifen beeinflusst.

Stereolithographieharze lassen sich mit der vorgestellten Methode hinsichtlich ihres Verzugsverhaltens charakterisieren. Jedoch unterscheidet sich der Stereolithographieprozeß vom Belichten einer einzelnen Schicht: Die Höhe, um die Bauteilplattform abgesenkt wird, ist geringer als die Schichtdicke. Die Schichten

werden beim Belichten der darüberliegenden nochmals belichtet und härten weiter aus. Derzeit wird noch nicht verstanden, wie sich dies auf Schwindung, Eigenspannungen, die Materialeigenschaften und den Verzug auswirkt, so daß weitere Experimente gefunden werden müssen, die die Untersuchung an mehreren Schichten oder Bauteilen ermöglichen.

Bei der Auswertung der Versuche und in der FEM-Simulation wurden die Eigenschaften der Schichten vereinfacht als homogen angenommen. Tatsächlich unterscheiden sich die Eigenschaften innerhalb einer Schicht beträchtlich. Licht wird im Harz absorbiert und der Reaktionsumsatz nimmt mit der Tiefe ab. Die experimentelle Untersuchung solcher Inhomogenität ist sehr aufwendig (/8/, /19/), mittels der FEM sollte dies jedoch gelingen.

In jüngster Zeit wurden Stereolithographieanlagen für bis zu zwei Meter große Bauteile entwickelt. Da hier die Eigenspannungen zum Bruch und zu unannehmbaren Verzug führen können, gewinnen die entwickelten Methoden neue Bedeutung. Dies trifft ebenfalls bei der Mikrosterolithographie zu. Die erreichbare Bauteilgenauigkeit ist dabei wichtigstes Kriterium.

Die dargestellte Untersuchungsmethode und die Modellierung des Materialverhaltens ist auf das Lasersintern übertragbar, um dort Materialien zu charakterisieren. Das Materialmodell und die Modellierung mittels der FEM wird inzwischen in ähnlicher Weise angewandt, um die Aushärtvorgänge bei Duroplasten mit ähnlicher Problematik (Schwindung, Eigenspannung) zu untersuchen (/1/), kann aber auch auf alle Werkstoffe mit sich zeitlich ändernden Materialeigenschaften (Alterung, Temperaturabhängigkeit) angewandt werden.

Literaturverzeichnis

- /1/ Blumenstock, T. et al : Aushärtvorgänge von Duroplasten - Kennwertermittlung, Modellierung, Simulation , 17. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 14.+15. März 2001
- /2/ Hull, C.: Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, U.S. Patent 4,575330, 11. März 1986
- /3/ Jacobs, P.: Rapid Prototyping & Manufacturing, Fundamentals of Stereolithography, Dearborn, Michigan, Society of Manufacturing Engineers, 1992.
- /4/ Marutani, Y. ,Nakai, T.: Fabrication of 3-dim. objects using laser lithography, Laser Research 17, 1989
- /5/ Eschl, J., FEM-Simulation des Bauteilverzugs infolge des Aushärtungsprozesses in der Stereolithographie", Diplomarbeit, Lehrstuhl für Feingerätebau, Technische Universität München, 1994
- /6/ Chambers, R.S., Guess, T.R., Hinnerich, T.D., A phenomenological finite element model of part building in the stereolithography process, The sixth international conference on rapid prototyping, 1995, Dayton, Ohio, USA
- /7/ Fouassier, J.P.: Photoinitiation, photopolymerization and photocuring, Fundamentals and Applications, Hanser Verlag, München, 1995
- /8/ Wiedemann, B. : Verzugsursachen stereolithographisch hergestellter photopolymerer Bauteile und die Auswirkung der Prozeßführung auf ihr Eigenschaftsprofil, Dissertation, IKP, Universität Stuttgart, 1997
- /9/ Braun, S. : Dielektrische Untersuchungen zur Charakterisierung des Aushärtungsverlaufs im Stereolithographieprozeß, Studienarbeit, IKP, Universität Stuttgart, 1997
- /10/ Herren, F.: Methodenauswahl für die Polymerisationsumsatzmessung an stereolithographisch hergestellten Bauteilen, Studienarbeit, IKP, Universität Stuttgart, 1995
- /11/ Volkmann, H.: Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
- /12/ Sommer, V.: Materialbezogene Prozeßoptimierung für stereolitho-graphische Systeme. , Diplomarbeit, Fachbereich Werkstofftechnik, Fachhochschule Osnabrück, 1994
- /13/ Treloar, L. R. G.: The physics of rubber elasticity, 1958, Oxford, Clarendon Press
- /14/ Chartoff, R.P., Du, J. : Photopolymerization reaction rates by reflectance real time infrared spectrosopy: applications to stereolithography, The sixth international conference on rapid prototyping, 1995, Dayton, Ohio, USA
- /15/ Flach, L., Charthoff, R. P.: Laser scan rates and shrinkage in stereolithography, Proceedings of the 4rd International conference on rapid Prototyping, University of Dayton, 1993, Dayton,

- /16/ Guess, T.R., et al. : Epoxy and acrylate stereolithography resins: in-situ measurements of cure shrinkage and stress relaxation, The sixth international conference on rapid prototyping, 1995, Dayton, Ohio, USA
- /17/ Weissmann, P. T., et al. ; Real time Measurements of linear shrinkage during laser photopolymerisation: implications concerning post cure shrinkage, Proceedings of the 4rd International conference on rapid prototyping, University of Dayton, 1993, Dayton, Ohio, USA
- /18/ Narahara, H., et al.: Reaction heat effect on initial linear shrinkage of stereolithography resins, Solid Freeform Fabrication Symposium 1997, The University of Texas at Austin
- /19/ Xu, Y., et al.: Heat generation of photopolymer by UV-laser exposure, The seventh international conference on rapid prototyping, 1997, San Francisco, California, USA
- /20/ Blumenstock, T.: Entwicklung einer Vorrichtung zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Photopolymeren für die Stereo-lithographie während der Aushärtung, Diplomarbeit, IKP, Universität Stuttgart, 1998
- /21/ Seidel, J.: Zeitaufgelöste Schwund und Kraftmessung während des Vernetzungsvorganges von lichtinduzierten Reaktionssystemen zur Ermittlung der Verzugsursachen in der Stereolithographie; Studienarbeit, IKP, Universität Stuttgart; 1995
- /22/ DIN 13 343 Linear-viskoelastische Stoffe, Begriffe Stoffgesetze, Grundfunktionen, April 1994
- /23/ Orlik, J., et. al.: Modelling and identification of dental restorative material, Identification in Engineering Systems, Proceedings of the second International conference held in Swansea, März 1999
- /24/ Woicke, N.: Ermittlung von reaktionsumsatz- und temperatur-abhängigen mechanischen Kennwerten von ungefüllten Epoxidharz und Implementierung der Kennwerte in die FEM; Studienarbeit; IKP, Universität Stuttgart; 2000
- /25/ DSMSomos Datenblatt zu Somos 6110, 1996
- /26/ Blumenstock, T.: Simulation des Schwundverhaltens und der inneren Spannungen bei der Aushärtung von Stereolithographiebauteilen, Studienarbeit, IKP, Universität Stuttgart; 1997