

**Entwicklung von Rapid Prototyping Verfahren  
zur Herstellung  
verlorener Modelle für den Feinguss**

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Rolf Pfeifer**

aus Eislingen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Fritz Aldinger

Tag der mündlichen Prüfung 17.1.2006

Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde  
der Universität Stuttgart

2006

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde (IKP) der Universität Stuttgart und während meiner Tätigkeit für die DaimlerChrysler AG.

Mein Besonderer Dank gilt dem Direktor des IKP, Herrn Prof. Dr.-Ing. P. Eyerer, für seine stets wohlwollende und vielseitige Unterstützung, sein uneingeschränktes Vertrauen und den Freiraum bei der Durchführung der Arbeit.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger für seine hilfreichen Anregungen und der Bereitstellung hervorragender apparativer Ausstattung, sowie der Übernahme des Mitberichts.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Herren Dr.-Ing. B. Wiedemann und L. Steinhauser bedanken, die mir die Fortführung meiner Arbeit im Hause DaimlerChrysler AG ermöglicht haben.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen Kollegen, insbesondere bei meinen Lektoren Herrn Dr.-Ing. P. Stierlen, Herrn Dr. rer. nat. H. Bausinger und Herrn Dr.-Ing. U. Bader, die mir bei der schriftlichen Ausarbeitung mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Den Herren M. Goßner, D. von Zeppelin, A. Gütlein, Dr. rer. nat. L. Wang, Prof. Dr. rer. nat. W. Sigmund und Ralf Lebbing, die durch ihre Unterstützung mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben. Ferner gilt mein Dank allen Kollegen in den Labors und Werkstätten des IKP und des INAM, sowie denen am Fraunhofer Institut für chemische Technologien (ICT), die mich fundierten Erfahrungen aus der Praxis und stetiger Hilfsbereitschaft bei der Durchführung zahlreicher Versuchsreihen unterstützten.

Ein ganz besonderer großer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. J. Shen, der während meiner gesamten Promotionszeit ein zuverlässiger und freundschaftlicher Ratgeber und Mentor war.

Physische Kraft beeindruckt,  
psychische Kraft hat Bestand

(Konfuzius, 551 - 479 v. u. Z.)

**Meinen Eltern und meinen Paten gewidmet**

## **Abstract**

Rapid prototyping is a relatively new class of different additive fabrication technologies used to build physical models and prototypes directly from three dimensional computer-aided design data. Unlike traditional CNC machining techniques which are subtractive in nature rapid prototyping systems join liquid, powder or sheet materials to complex parts. Layer by layer, rapid prototyping machines produce polymer, ceramic or metal parts based on thin horizontal cross sections from the CAD-model.

The objective of the presented work is the development of rapid prototyping and related rapid tooling processes for investment casting of complex shaped metal parts. As in investment casting it is not possible to fabricate certain hollow structures using the ceramic shell build-up it is necessary to integrate ceramic cores in the process to realize complex internal structures in the cast parts.

By reason of this the two main focuses of the performed investigations are the development of a fast and stable 3D-printing process to fabrication of lost polymer models and ceramic dies and the development of a process to fabrication of ceramic cores. The results can be divided in two parts.

### **3D-printing with coated powder materials**

The presented work comprises the conception and the development of a three dimensional printing process with highest accuracy and building rate which is capable for the fabrication of polymer and ceramic parts. Basis of the development is the selection and testing of applicable binding substances for three dimensional printing techniques which can be coated on a basis powder and exhibit a sufficient stability after the printing process with a solvent. For those powder-binder combinations a powder coating device was developed which enables the coating of alcoholic soluble hydrophobic substances. As a result of the process-related electrostatic attraction of the powder materials measures were taken for electrostatic discharging. By adapting an existing three dimensional printing testing device it was possible to produce polymer parts and also first ceramic parts. The process provides the basis for the fabrication of three dimensional printers with highest building rate and accuracy and enables the fabrication of small series of polymer parts without expensive and complex tool making.

### **Fabrication of ceramic cores**

The objective of the presented work was a process development for rapid fabrication of geometrical complex ceramic cores for investment casting. The developments were based on a slurry development in cooperation with the INAM. Using the finite element method it can be demonstrated that the analyzed consolidating slurry systems do not have a sufficient

stability to provide a crack free demoulding and drying of complex shaped geometries. Finally these problems could be resolved by developing a special rapid tooling process. "Gelatine slurry" is frozen in a hard massive die with integrated flexible mask. The frozen demoulded part is then freeze dried. The rapid tooling process is capable for pressure free casting of homogenous ceramic "gelatine slurries". By adjustment of the required sintering parameters and sintering in a ceramic ball bed ceramic cores for investment casting could be fabricated and tested. The process can be adapted on other ceramic and opens a wide spectrum and potential for the development of other ceramics and applications.

## **Zusammenfassung**

Unter dem Namen Rapid Prototyping ist eine relativ neue Klasse verschiedener additiver Fertigungsverfahren zusammengefasst, die direkt aus CAD-Geometriedatenmodellen physikalische Bauteile aufbauen. Entgegen der herkömmlichen abtragenden CNC-Bearbeitung verbinden Rapid Prototyping Systeme Flüssig-, Pulver oder Plattenmaterial zu komplexen Teilen. Basierend auf dünnen horizontalen CAD-Schnittinformationen fügen Rapid Prototyping Maschinen Schicht für Schicht Bauteile aus Kunststoff-, Keramik- und Metallwerkstoffen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Rapid Prototyping- und den dazugehörigen Rapid Tooling Prozessen für das Feingießen von geometrisch komplexen Metallbauteilen. Da im Feingussprozess bestimmte Hohlstrukturen mittels Keramikschalenaufbau nicht herstellbar sind, ist es notwendig, um komplexe Innengeometrien zu erzeugen, keramische Kerne in den Prozess zu integrieren. Aus diesem Grund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit, neben der Entwicklung eines schnellen und stabilen dreidimensionalen Druckprozesses zur Herstellung verlorener Modelle und Keramikschaalen, auch mit der Entwicklung eines Herstellungsprozesses für keramische Kerne. Die Ergebnisse lassen sich entsprechend in zwei Teilen zusammenfassen.

### **Dreidimensionales Drucken mit beschichteten Pulvermaterialien**

Die durchgeführten Arbeiten umfassten die Konzeption und Entwicklung eines Verfahrens mit höchster Genauigkeit bei gleichzeitig maximaler Baugeschwindigkeit, das sowohl für die Herstellung keramischer als auch polymerer Bauteile geeignet ist.

Die durchgeführten Entwicklungen konzentrierten sich auf die Selektion und Erprobung geeigneter Bindermaterialien für das dreidimensionale Drucken, die sich auf die Basispulver beschichten lassen und durch das Aufbringen der Druckflüssigkeit eine ausreichende Binderwirkung erzielen. Basierend auf diesen Pulver-Binder Kombinationen wurde eine

Pulverbeschichtungsanlage entwickelt, die das Aufbringen alkohollöslicher, wasserabweisender Polymerschichten auf die Basispulver ermöglicht. Aufgrund der verfahrensbedingten elektrostatischen Aufladung der Pulvermaterialien wurden Maßnahmen zur elektrostatischen Entladung und Deagglomeration der Pulver entwickelt und erfolgreich erprobt. Durch die Adaption einer bestehenden Versuchsanlage konnten sowohl polymere und als auch erste keramische Bauteile gedruckt werden. Das entwickelte Verfahren bildet die Basis zur Herstellung von 3D-Druckern mit extrem hohen Baugeschwindigkeiten, die die Fertigung von Kleinserienbauteilen von verlorenen Kunststoffmodellen ohne aufwendigen formgebenden Werkzeugbau ermöglichen. Durch die Adaptierbarkeit des Verfahrens auf die unterschiedlichsten Keramiken besteht ein großes Entwicklungspotential auch zur generativen Herstellung von keramischen Kernen. Durch technisch leicht zu realisierende erhebliche Steigerung der Anzahl der Druckdüsen, bildet die vorliegende Verfahrens- und Materialentwicklung die Grundlage zur Herstellung einer leistungsfähigen, präzisen und kostengünstigen 3D-Druckanlage.

#### **Herstellung keramischer Feingusskerne**

Ziel der Verfahrensentwicklung war die schnelle Herstellung geometrisch komplexer, keramischer Kerne für das Feingießen. Basierend auf der Schlickerentwicklung in Zusammenarbeit mit dem Institut für nichtmetallische anorganische Materialien (INAM) wurde im Rahmen der Arbeit unter anderem durch Anwendung der Methode der Finiten Elemente nachgewiesen, dass die untersuchten konsolidierenden Schlickersysteme keine ausreichende Festigkeit aufweisen, um eine schadlose Entformung und Trocknung komplexer Geometrien zu gewährleisten. Letztendlich konnten diese Probleme durch die Entwicklung eines speziellen Rapid Tooling Formkonzepts, bestehend aus massiver Form und abgeformter flexibler Maske, unter Anwendung der Gefrierentformung und der Gefriertrocknung bei der Verwendung von Gelatineschlickern gelöst werden, so dass ein Rapid Tooling Verfahren zum drucklosen Vergießen von homogenem, optimal dispergierten Keramischlicker entwickelt werden konnte. Durch die Einstellung der Sinterparameter und die Sinterung in einem keramischen Kugelbett konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit einsatzfähige Keramikkerne hergestellt und im Feingussprozess erprobt werden. Da das Verfahren problemlos auf andere Keramiken adaptierbar ist, eröffnet sich zusätzliches Entwicklungspotential im Bereich von Funktionskeramiken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>3D-Drucken mit beschichteten Pulvermaterialien.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>21</b>
2.1.1	Industriell verfügbare Anlagen und Verfahrensentwicklungen zur Herstellung von Metallbauteilen, Stand der Technik.....	21
2.1.1.1	Verfahren basierend auf der Stereolithographie.....	21
2.1.1.2	Verfahren basierend auf der Selektivem Lasersintern .....	22
2.1.1.3	LENS™ (Laser Engineered Net Shaping) .....	23
2.1.1.4	Fused Deposition Modelling .....	23
2.1.1.5	Verfahren basierend auf Dreidimensionalem Drucken.....	23
2.1.2	Ziele und Anforderungen an die Verfahrenentwicklung .....	25
<b>2.2</b>	<b>Konzeption des Verfahrens .....</b>	<b>26</b>
2.2.1	Verfahrensprinzip 3D-Drucken.....	26
2.2.2	Möglichkeiten der Gießformherstellung durch 3D-Drucken .....	28
2.2.3	Verfahrensprinzip des 3D-Druckens mit beschichteten Pulvermaterialien .....	29
<b>2.3</b>	<b>Verfahrensentwicklung.....</b>	<b>30</b>
2.3.1	Aufgabenstellung .....	30
2.3.2	Auswahl geeigneter Bindermaterialien und Pulverherstellung.....	30
2.3.3	Wasserlösliche Binder.....	32
2.3.3.1	Druckflüssigkeit .....	34
2.3.3.2	Verfahrenstechnische Untersuchungen / Ergebnisse .....	34
2.3.3.3	Tensidbeschichtung.....	36
2.3.4	Alkalisch lösliche Binder.....	38
2.3.5	Alkohollösliche Binder .....	39
2.3.6	Pulverherstellung mit alkohollöslichen Bindern.....	40
2.3.6.1	Entwicklung einer Pulverbeschichtungsanlage für alkohollösliche Binder .....	41
2.3.6.2	Agglomerationsmechanismen und Gegenmaßnahmen .....	43
2.3.6.3	Polymerpulverherstellung .....	46
2.3.6.4	Überprüfung der beschichteten Pioloformmasse .....	46
2.3.6.5	Keramikpulverherstellung .....	48
<b>2.4</b>	<b>Druckversuche .....</b>	<b>50</b>
2.4.1	Ermittlung der notwendigen Druckflüssigkeitsmenge .....	50

2.4.2	Druckkopfauswahl.....	51
2.4.3	Anlagenentwicklung .....	52
2.4.3.1	Druckkopf .....	52
2.4.3.2	Recoatingeinheit.....	53
2.4.4	Druckrichtungskorrektur .....	55
2.4.5	Entwicklung der Druckflüssigkeit.....	57
2.4.6	Druckergebnisse .....	63
2.4.6.1	Herstellung verlorener PMMA Modelle.....	63
2.4.6.2	Herstellung von Keramikbauteilen.....	66
<b>3</b>	<b>Herstellung keramischer Feingusskerne .....</b>	<b>68</b>
<b>3.1</b>	<b>Einführung .....</b>	<b>68</b>
<b>3.2</b>	<b>Grundlagen und Begriffsdefinitionen.....</b>	<b>68</b>
<b>3.3</b>	<b>Verfahrensablauf zur Herstellung keramischer Bauteile.....</b>	<b>71</b>
3.3.1	Herstellung keramischer Formmassen .....	72
<b>3.4</b>	<b>Industriell eingesetzte Formgebungsverfahren für Keramiken .....</b>	<b>73</b>
3.4.1	Trockenpressen .....	73
3.4.2	Nasspressen / Feuchtpressen .....	73
3.4.3	Isostatisches Pressen .....	74
3.4.4	Heißpressen (HP) und Heißisostatisches Pressen (HIP).....	74
3.4.5	Spritzgießen (CIM - Ceramic Injection Molding) .....	74
3.4.6	Extrusion .....	75
3.4.7	Niederdruck-Heißgießen .....	76
3.4.8	Foliengießen .....	76
3.4.9	Schlickerguss.....	76
3.4.9.1	Keramische Gießschlicker.....	76
3.4.9.2	Druckloses Schlickergießen .....	78
3.4.9.3	Druckschlickergießen .....	78
<b>3.5</b>	<b>Stand der Technik bei der Herstellung von Feingusskernen.....</b>	<b>79</b>
<b>3.6</b>	<b>Ziele und Anforderungen der Verfahrensentwicklung.....</b>	<b>80</b>
<b>3.7</b>	<b>Konzeption der Verfahren .....</b>	<b>80</b>
3.7.1	Konsolidierende Schlickersysteme .....	81
3.7.1.1	Physikalische Gelierung .....	82
3.7.1.2	Chemische Gelierung.....	84
3.7.2	Auswahlkriterien.....	84
<b>3.8</b>	<b>Temperature Induced Forming (TIF).....</b>	<b>85</b>
3.8.1	Schlickerherstellung .....	86



3.8.2	Konsolidierungsmechanismus .....	87
3.8.3	Herstellung von Grünteilen mittels TIF.....	89
<b>3.9</b>	<b>Gelatineschlicker.....</b>	<b>93</b>
3.9.1	Gelatineschlickerherstellung .....	93
<b>3.10</b>	<b>Mechanisches Verhalten der konsolidierten Schlickersysteme .....</b>	<b>94</b>
3.10.1	Druckversuche .....	95
<b>3.11</b>	<b>Simulation des Verhaltens konsolidierter Schlickersysteme mit der Methode der Finiten Elemente .....</b>	<b>98</b>
<b>3.12</b>	<b>Gefrierentformung und -trocknungsverfahren.....</b>	<b>102</b>
3.12.1	Gefriertrocknung .....	103
3.12.2	Aufbau einer Gefriertrocknungsanlage .....	103
3.12.3	Gefriertrocknungsprozess .....	104
3.12.3.1	Einfrieren .....	105
3.12.3.2	Haupttrocknung .....	106
3.12.3.3	Nachtrocknung .....	106
3.12.3.4	Gefrierentformung .....	107
3.12.3.5	Gefriertrocknungsversuche .....	107
3.12.3.6	Ausbrennen der organischen Bestandteile und Sintern .....	108
3.12.4	Kernmaterialentwicklung für den Feinguss .....	109
3.12.4.1	Kerncharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie.....	109
3.12.4.2	Mikroskopie .....	111
3.12.5	Gelatineschlickerherstellung für Feingusskerne .....	112
<b>3.13</b>	<b>Kernherstellung.....</b>	<b>112</b>
3.13.1	Werkzeugherstellung .....	112
3.13.1.1	Anforderungen an das Werkzeugkonzept.....	112
3.13.2	Werkzeugkonzept und Grünteilherstellung.....	113
3.13.2.1	Kernherstellung und Anwendung .....	117
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion.....</b>	<b>120</b>
4.1	3D-Drucken mit beschichteten Pulvermaterialien.....	120
4.2	Herstellung keramischer Feingusskerne .....	121
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>122</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb.1.1:</b>	Feingussprozess .....	18
<b>Abb.2.1:</b>	3D-Printing Verfahrensprinzip .....	27
<b>Abb.2.2:</b>	Verfahrensvarianten für den Metallguss mittels 3D-Printing .....	28
<b>Abb.2.3:</b>	Verfahrensprinzip des 3D-Druckens mit beschichteten Pulvermaterialien .....	29
<b>Abb.2.4:</b>	Partikelgrößenverteilung des eingesetzten PMMA-Pulvers .....	31
<b>Abb.2.5:</b>	Wasserabsorption beschichteter PMMA-Pulver.....	34
<b>Abb.2.6:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Agglomeratbildung beschichteter PMMA- Partikel [29] .....	35
<b>Abb.2.7:</b>	Abgetragene Schichten durch Anhaften an der Walze [29] .....	36
<b>Abb.2.8:</b>	Ausrichtung der Tensidmoleküle .....	37
<b>Abb.2.9:</b>	Strukturformel von Pioloform <sup>®</sup> B [31] .....	39
<b>Abb.2.10:</b>	Prinzipskizze der Wirbelbeschichtungsanlage .....	41
<b>Abb.2.11:</b>	Überlagerung der FT-IR-Spektren von PVB und PMMA.....	47
<b>Abb.2.12:</b>	Einstellung der dpi durch geänderte Druckkopfmontage beim HP 500 Druckkopf .....	52
<b>Abb.2.13:</b>	Probleme beim Einsatz des Recoatingverfahrens der Fa. Z Corporation .....	53
<b>Abb.2.14:</b>	Optimierte Recoatingeinheit für pioloformbeschichtete Pulvermaterialien.....	54
<b>Abb.2.15:</b>	Umgebaute Versuchsanlage der Fa. Generis.....	55
<b>Abb.2.16:</b>	Ist-Soll-Vergleich des Druckbildes .....	56
<b>Abb.2.17:</b>	Einflussparameter auf den Druckrichtungsversatz.....	57
<b>Abb.2.18:</b>	Unschärfe Bauteilränder beim Drucken mit reinem Isopropanol.....	58
<b>Abb.2.19:</b>	Verdunstungsversuche mit Pioloform .....	62
<b>Abb.2.20:</b>	Verdunstungsversuche mit Mehrfachalkoholen .....	63
<b>Abb.2.21:</b>	Versuchsanlage mit gedruckten Bauteilen (ohne Ionisierungseinheit) .....	64
<b>Abb.2.22:</b>	Entnahme der Bauteile aus dem Pulverbett.....	65
<b>Abb.2.23:</b>	Vierfach verkleinertes SMART-Turboladegerhäuse mit Wandstärken < 1mm	65
<b>Abb.2.24:</b>	Gefinischtes Bauteile mit komplexen Innenstrukturen (Gesamthöhe 50 mm)	66
<b>Abb.2.25:</b>	Gesintertes Keramikbauteil aus ZrSiO <sub>4</sub> .....	67
<b>Abb.3.1:</b>	Einteilung der Keramiken .....	69
<b>Abb.3.2:</b>	Keramische Herstellungsprozesse.....	71
<b>Abb.3.3:</b>	Einflüsse auf das Mikrogefüge bei der Keramikherstellung [44] .....	72
<b>Abb.3.4:</b>	Die sterische und die elektrostatische Abstoßung zur Stabilisierung von Suspensionen .....	77

<b>Abb.3.5:</b>	Verfahrenskonzept.....	81
<b>Abb.3.6:</b>	Verfahrensablauf des TIF-Schlickersystems.....	86
<b>Abb.3.7:</b>	Konsolidierungsmechanismus .....	88
<b>Abb.3.8:</b>	Konsolidierung des TIF-Schlickers bei Temperaturerhöhung [70]. .....	88
<b>Abb.3.9:</b>	Herstellung von Grünteilen mittels Silikonformen .....	89
<b>Abb.3.10:</b>	Mit Silikonformen hergestellte TIF-Grünteile.....	90
<b>Abb.3.11:</b>	Gefügestruktur der TIF-Keramik .....	90
<b>Abb.3.12:</b>	TIF-Schlickergießen und Entformung mittels Wachsformen.....	91
<b>Abb.3.13:</b>	Poren- und Blasenbildung durch Verdampfung von Ammoniak .....	92
<b>Abb.3.14:</b>	TIF-Grünteil nach Entnahme aus dem Ölbad .....	92
<b>Abb.3.15:</b>	Gelatineschlickerherstellung .....	94
<b>Abb.3.16:</b>	Probenkörperherstellung für den Stauchversuch.....	95
<b>Abb.3.17:</b>	Vergleich der Druckfestigkeit von TIF- und Gelatineschlicker.....	96
<b>Abb.3.18:</b>	Stauchversuch mit TIF-Schlicker .....	97
<b>Abb.3.19:</b>	Stauchversuch mit Gelatineschlicker .....	97
<b>Abb.3.20:</b>	Simulation der Verformungen eines TIF-Bauteils in Schwerkraftrichtung.....	99
<b>Abb.3.21:</b>	Von Mises Vergleichsspannungen eines TIF-Bauteils.....	100
<b>Abb.3.22:</b>	Trocknungsriss am TIF-Bauteil mit 16 mm Seitenlänge .....	101
<b>Abb.3.23:</b>	Schlickerguss mit Gefriertrocknung .....	102
<b>Abb.3.24:</b>	Phasendiagramm von Wasser .....	103
<b>Abb.3.25:</b>	Gefriertrocknungsanlage (INAM der Universität Stuttgart).....	104
<b>Abb.3.26:</b>	Trocknungsrisse bei konsolidierten TIF-Schlickern.....	107
<b>Abb.3.27:</b>	Oberfläche einer gesinterten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Keramikmedaille aus Gelatineschlicker	108
<b>Abb.3.28:</b>	XRD-Spektrum der untersuchten Turbinenschaufelkerne .....	110
<b>Abb.3.29:</b>	REM-Aufnahme der Kernoberfläche eines Turbinenschaufelkerns .....	111
<b>Abb.3.30:</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Turbinenschaufelkerns... .....	111
<b>Abb.3.31:</b>	Werkzeugkonzept .....	114
<b>Abb.3.32:</b>	Schlickergießen der Kerne.....	114
<b>Abb.3.33:</b>	Werkzeug und Abformmodell für Turbinenschaufelkern .....	115
<b>Abb.3.34:</b>	Segmentweises Entformen der massiven Stammform .....	116
<b>Abb.3.35:</b>	Abziehen der flexiblen Silikonhaut .....	116
<b>Abb.3.36:</b>	Einflüsse der Sintertemperatur.....	117
<b>Abb.3.37:</b>	Keramischer Turbinenschaufelkern .....	118
<b>Abb.3.38:</b>	Gießtraube mit keramischen Kernen nach dem Ausformen .....	119

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1:</b>	Untersuchte wasserlösliche Binder .....	32
<b>Tabelle 2.2:</b>	Untersuchte alkohollösliche Binder .....	39
<b>Tabelle 2.3:</b>	Thermische und mechanische Eigenschaften von Pioloform® B [31] .....	40
<b>Tabelle 2.4:</b>	Untersuchte Pulverproben .....	47
<b>Tabelle 2.5:</b>	Ergebnisse der Extraktion .....	48
<b>Tabelle 2.6:</b>	Berechnung der äquivalenten Beschichtungsmenge für Zirkonsilikat.....	50
<b>Tabelle 2.7:</b>	Berechnung der theoretischen Tröpfchengröße .....	51

## Formelzeichen:

$a$	Aktivität
$a_{\text{iso}}$	Aktivität von Isopropanol
$d$	Horizontaler Abstand zwischen Aulösepunkt und Auftreffpunkt eines Tröpfchens der Druckflüssigkeit
$d_{\text{PMMA}}$	Durchmesser des unbeschichteten PMMA-Partikels
$d_{\text{ges}}$	Durchmesser des beschichteten Partikels
$f_{\text{iso}}$	Aktivitätskoeffizient von Isopropanol
$h$	Abstand des Druckkopfs über dem Pulverbett
$F$	Freiheitsgrad
$K$	Komponente
$m_{\text{PIO}}$	Masse des beschichteten Pioloform pro Partikel
$m_{\text{PMMA}}$	Masse eines unbeschichteten PMMA-Partikels
$n_i$	Stoffmenge in Mol
$P$	Phase
$\text{Pro}_{\text{PIO}}$	Verhältnis der gesamten Beschichtungsmasse Pioloform zur eingesetzten PMMA-Pulvermasse
$t_1$	Auslösezeitpunkt des Tröpfchens aus dem Druckkopf
$t_2$	Auftreffzeitpunkt eines Tröpfchens auf der Pulverbettoberfläche
$V_{\text{Druckkopf}}$	Vorschubgeschwindigkeit des Druckkopfs
$V_{\text{ges}}$	Volumen des beschichteten Partikels
$V_{\text{PIO}}$	Volumen der Beschichtung auf dem PMMA-Partikel
$V_{\text{PMMA}}$	Volumen des unbeschichteten PMMA-Partikels
$x_i$	Molenbruch $i$
$x_{\text{iso}}$	Molenbruch des Isopropanols
$x_{\text{Sub}}$	Molenbruch der gelösten Substanz
$Z_{\text{PIO}}$	Schichtdicke der Pioloformbeschichtung
$\alpha$	Flüssige Mischphase
$\beta$	Dampfförmige reine Phase
$\Delta V$	Volumenänderung
$\rho_{\text{PIO}}$	Dichte Pioloform
$\rho_{\text{PMMA}}$	Dichte PMMA
$\chi$	Flory-Huggins Lösungsparameter

$\mu$	Chemisches Potenzial
$\mu_{\text{iso}}^{\alpha}$	chem. Potenzial von Isopropanol in der Mischphase
$\mu_{\text{iso}}^*$	chem. Potenzial von Isopropanol in der reinen Phase
$\mu_{\text{iso}}^{\beta}$	chem. Potenzial von Isopropanol in der Gasphase
$\mu_{\text{iso}}^{\beta*}$	chem. Potenzial der reinen Phase von Isopropanol

## Allgemeine Abkürzungen

AIM	Aqueous Injection Molding
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
3D	dreidimensional
2D	zweidimensional
CAD	Computer Aided Design
CNC	Computer Numeric Controlled
CIM	Ceramic Injection Molding
CT	Computer Tomographie
DCC	Direct Coagulation Casting
DIN	Deutsche Industrie Norm
dpi	dots per inch
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSPC	Direct Shell Production of Ceramics
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
FE	Finite Elemente
FDM	Fused Deposition Modelling
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
(G)	Gasphasenbereich (Gas)
HAS	Hydrolysis Assited Solidification
ISO	International Organisation for Standardization
(L)	Flüssigphasenbereich (Liquid)
MIT	Massachusetts Institue of Technology
MRT	Magnet-Resonanz-Tomographie
RP	Rapid Prototyping

(S)	Festphasenbereich (Solid)
STL	“Stereolithographie“ Language (Datenformat)
TICC	Temperature Induced Coagulation Casting
TIF	Thermperture Induced Forming
TP	Tripelpunkt
XRD	X-Ray Diffraction

## Werkstoffkurzzeichen

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
AlN	Aluminiumnitrid
AlOOH	Aluminiumhydroxid
F	Fluor
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure
HF	Flusssäure
KOH	Kaliumhydroxyd
N	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxyd
$\text{NH}_3$	Ammoniak
O	Sauerstoff
p	Druck
PAA	Polyacrylsäure
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephtalat
PMMA	Polymethylmetacrylat
PVB	Polyvinylbutyral
PVP	Polyvinylpyrrolidone
$\text{Si}_3\text{N}_4$	Siliziumnitrid
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
T	Temperatur
TAC	Triammoniumcitrat
VA	Vinylacetat

VI	Vinylimidazol
VP	Vinylpyrrolidon
ZrO <sub>2</sub>	Zirconiumdioxid
ZrSiO <sub>4</sub>	Zirkonsilikat (Zirkon)



## 1 Einleitung und Zielsetzung

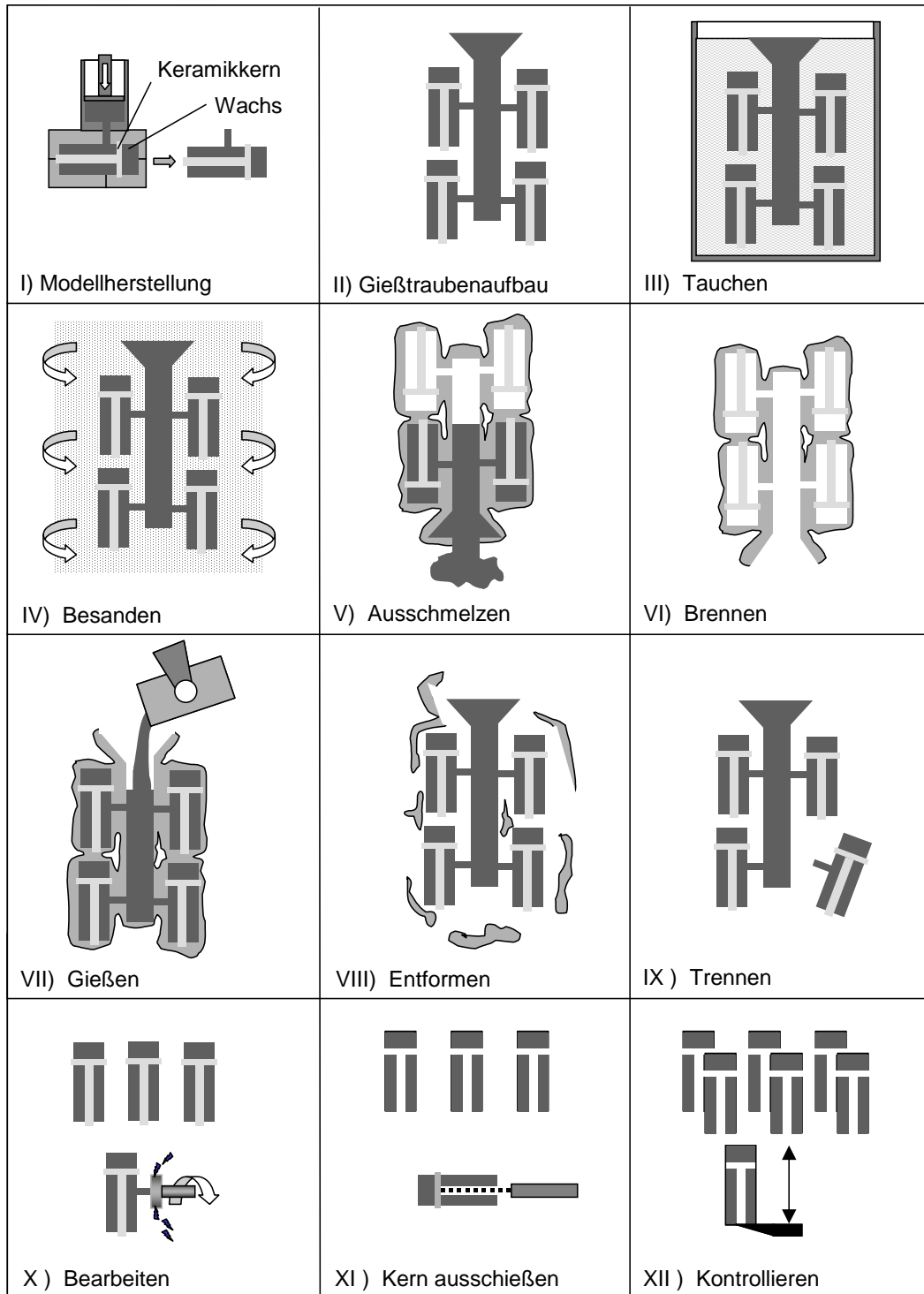
Um einen frühen Markteintritt eines Produkts zu gewährleisten, ergibt sich die Notwendigkeit zu immer kürzeren Produktentwicklungszeiten. Aus diesem Grund wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten durch den Fortschritt in der Computer- insbesondere der CAD-Technologie zahlreiche Fertigungsverfahren entwickelt, die als Rapid Prototyping Technologien bezeichnet werden.

**Rapid Prototyping (RP)** bezeichnet die Herstellung eines dreidimensionalen Objekts mit Hilfe generativer Fertigungsverfahren. Im Gegensatz zu den subtraktiven bzw. abtragenden Computer Numeric Controlled (CNC)-Verfahren, bei denen die Werkstücke aus einem Materialblock herausgearbeitet werden, werden bei der generativen Formgebung die Bauteile durch punkt-, linien- oder schichtweise Auftragung und selektive Konsolidierung von flüssigen, schmelzförmigen oder folienförmigen Ausgangsmaterialien erstellt. Der Aufbau der Bauteile erfolgt somit durch Aneinander- und Aufeinanderfügen von Volumenelementen. Mit Hilfe von RP-Systemen können räumliche Modelle eines Formteils bzw. Bauteile direkt aus 3D-CAD-Daten (unterschiedlichste Formate), sowie aus Modelldaten von 3D-Digitalisiersystemen (CT- und MRT-Scan-Daten), erstellt werden. Schicht für Schicht entstehen hierbei aus den dünnen, horizontalen Schichten eines Computermodells die gewünschten Teile aus Kunststoff, Papier, Keramik oder Metall. Aufgrund des schichtweisen Aufbaus und der teilweise unzureichenden Materialeigenschaften sind diese Modelle nur eingeschränkt einsetzbar. Um die Materialvielfalt und Einsatzfähigkeit dieser Technologien zu erweitern, wurden Abformtechnologien für Rapid Prototyping Bauteile, insbesondere Gießverfahren, entwickelt. Diese Ergänzung der Rapid Prototyping Technologien wird unter dem Begriff Rapid Tooling geführt. Mit der Verbesserung der Eigenschaften der Modelle durch neue Materialien und Verfahren wurde auch deren Anwendungsbereich erweitert, z.B. auf den Bau von Negativformen und Werkzeugen, die die Herstellung von Kleinserien ermöglichen.

Ein interessantes Verfahren für das Rapid Tooling von Metallbauteilen ist das Feingießen nach dem Wachsausschmelzverfahren, insbesondere aufgrund der Maßhaltigkeit der Gussteile, sowie der Möglichkeit komplexe Bauteile herzustellen. Das Feingießen wird seit ca. 5000 Jahren eingesetzt und ist eines der ältesten Gießverfahren der Welt. Modelle aus Bienenwachs wurden mit Lehm umhüllt, getrocknet und anschließend ausgeschmolzen. Nach dem Ausschmelzen des Wachses konnte der Lehm gebrannt werden und das flüssige Metall in den entstandenen Hohlraum vergossen werden [27]. Bereits damals konnten

Bauteile mit hoher Oberflächengüte hergestellt werden. Industriell wird das Feingießen in den USA seit ca. 1930, in Europa seit ca. 1940 eingesetzt.

Die moderne Fertigung als Präzisionsgussverfahren läuft heutzutage in folgenden Prozessschritten ab:



**Abb.1.1:** Feingussprozess

Das Verfahren beginnt mit der Herstellung des Wachsmodells. Das Wachsmodell ist hierbei ein um den Metallgussschwund aufskaliertes Positivmodell des Metallbauteils. In die Wachsspritzform sind bereits die keramischen Kerne zur Herstellung innenliegender Bauteilbereiche eingelegt und werden somit mit Wachs umspritzt (I). Kerne sind hierbei notwendig, da im Feingussprozess aufgrund der notwendigen Trocknung nicht alle Innenbereiche des Gussteils durch die Schale abgeformt werden können. Die Wachsbauteile werden anschließend ebenfalls mit Wachs zu einer sogenannten Wachstraube zusammengeklebt (II). Die Wachstraube wird anschließend in Keramikschricker getaucht (III) und der noch feuchte, das Wachs benetzende Schlicker besandet und getrocknet (IV). Tauch-, Besandungs- und Trocknungsvorgang werden mehrfach wiederholt, bis sich eine ausreichend dicke Keramikschricker ausgebildet hat. Nach ausreichender Trocknung kann das Wachs ausgeschmolzen werden (V). Eine weitere Temperaturerhöhung führt zum Verbrennen von Wachsresten und zur Versinterung der Keramikschricker (VI). Das Vergießen des Metalls erfolgt in der Regel in die vortemperierte heiße Schale (VII), so dass das Metall ohne an der Wandung der Schale zu erkalten auch in kleinste Hohlräume fließen kann. Nach der Erstarrung der Metallschricker kann die spröde Keramikschricker zerbrochen und rückstandslos vom Metallguss entfernt werden (VIII). Die einzelnen Bauteile werden danach vom Gießstrang getrennt (IX) und Anguss- und Steigerreste mechanisch entfernt (X). Die im Metallbauteil enthaltenen Kerne sind entweder mechanisch (Hochdruckwasserstrahl) oder chemisch (mit Flusssäure) aus dem Metallbauteil zu entfernen (XI). Zum Abschluss erfolgt das Richten und die Maßkontrolle der Gussteile.

Als Ersatz für Wachsmodelle werden für das Rapid Tooling im Feinguss vor allem schichtweise lasergesinterte Kunststoffbauteile, Stereolithographiebauteile (Hülle-Kern Bauweise) oder FDM-Bauteile (vgl. Kap.2.1.1) als verlorene Modelle eingesetzt. Aufgrund der hohen Kosten bei Herstellung der verlorenen Modelle ist das Verfahren jedoch sehr teuer. Des Weiteren sind beim Feinguss, wie oben bereits erwähnt, bestimmte Hohlstrukturen, aufgrund der notwendigen Trocknung und Entfernung der Formschricker nach dem Metallguss, nicht herstellbar und müssen durch keramische Kerne realisiert werden. Derzeit existiert jedoch kein industriell einsetzbares Verfahren zum Rapid Tooling von Feingusskernen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Rapid Prototyping Verfahren zur Herstellung von:

1. verlorenen Modellen und
2. keramischen Kernen

für das Feingießen. Der Fokus der Entwicklungen liegt neben dem Nachweis der technischen Machbarkeit in der Entwicklung von Verfahren mit dem Potenzial zur Herstellung von Kleinserien mit hoher Genauigkeit. Die Arbeiten konzentrieren sich deshalb zum Einen auf die Entwicklung eines präzisen dreidimensionalen Druckverfahrens, zur Herstellung von verlorenen Kunststoffmodellen und keramischen Bauteilen, das durch eine mögliche Erhöhung der Düsen im Druckkopf über ein hohes Baugeschwindigkeitspotenzial verfügt, und zum Anderen auf die Entwicklung von drucklosen keramischen Schlickergussverfahren, zur Herstellung keramischer Kernen, in flexiblen vielfach verwendbaren Rapid Tooling Formen.

## **2 3D-Drucken mit beschichteten Pulvermaterialien**

### **2.1 Grundlagen**

Ziel zahlreicher Verfahrensentwicklungen im Rapid Prototyping Bereich ist die Herstellung von Metallbauteilen. Prinzipiell bieten sich hierzu zwei Wege an, die direkte Herstellung mit generativen Fertigungsverfahren oder das Gießen der Metallteile in mittels Rapid Tooling Verfahren hergestellten so genannten "verlorenen Formen".

#### **2.1.1 Industriell verfügbare Anlagen und Verfahrensentwicklungen zur Herstellung von Metallbauteilen, Stand der Technik**

##### **2.1.1.1 Verfahren basierend auf der Stereolithographie**

Bei der Stereolithographie handelt es sich um das zuerst entwickelte Rapid Prototyping Verfahren. Das Verfahren wurde unabhängig voneinander von Arbeitsgruppen in Frankreich [1], USA [2,3] und Japan [4] entwickelt. Beim dem Verfahren wird ein Photopolymer schichtweise durch selektives Belichten mit einem Laserstrahl gehärtet. Aufgrund der aufwendigen Anlagentechnik und der Tatsache, dass der Laserstrahl das gesamte Bauvolumen des zu erstellenden Bauteils belichten muss ist das Verfahren relativ teuer. Des Weiteren sind auskragende Strukturen zusätzlich mit einer später zu entfernenden Supportstruktur zu versehen.

Um Metallbauteile mittels Stereolithographie herzustellen, kommen Rapid Tooling Methoden zur Anwendung. Mit dem so genannten Keltool® Verfahren der Fa. 3D Systems werden in erster Linie kleine filigrane Werkzeugeinsätze für den Kunststoffspritzguss hergestellt [5]. Massive Stereolithographiebauteile sind als verlorene Modelle für den Feinguss ungeeignet, da die Wärmeausdehnung der Photopolymere beim Ausbrennprozess zum Brechen der Keramikschale oder zu Rissen in der Gipsform führt. Um dies zu verhindern wurde von der Fa. 3D Systems das QuickCast® Stereolithographieverfahren entwickelt [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Bei dem Verfahren wird die Außenhaut des verlorenen Modells durch eine innere Tragwerkstruktur bzw. Supportstruktur abgestützt. Das überschüssige Harz wird vor der Nachbelichtung des verlorenen Modells durch kleine Löcher in der Schale abgelehrt. Eine weitere Methode zur Herstellung verlorener Modelle für den Feinguss ist ein von der Fa. Babcock Borsig AG entwickeltes Verfahren, bei eine dünnwandige, die Form des Bauteils bestimmende Schale mit niedrigschmelzendem Material (z.B. Wachs) gefüllt wird [12]. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass zuerst die Supportstruktur bei der Herstellung der

Stereolithographiebauteile zu entfernen ist, um anschließend die Schale noch zu hintergießen.

### **2.1.1.2 Verfahren basierend auf der Selektivem Lasersintern**

Nach der Stereolithographie war das Lasersintern das zweite Rapid Prototyping Verfahren überhaupt. Das von Carl Deckard, im Rahmen seiner Dissertation [13] an der University of Texas entwickelte und 1989 patentierte Verfahren wurde Anfang der 90er Jahre kommerzialisiert. Neben der Herstellung verlorener Modelle für das Feingießen ermöglichen Verfahrensvarianten auch das direkte schichtweise Sintern von Metallbauteilen.

Industriell verfügbare und derzeit auch kommerziell eingesetzte generative Fertigungsverfahren zur direkten Herstellung von Metallbauteilen sind in erster Linie die Lasersinterverfahren der Firmen EOS GmbH und 3D Systems (ehem. DTM Corporation). Hierbei werden metallische Pulvermaterialien mittels eines Laserstrahls versintert bzw. verschmolzen. Die Bauteile sind je nach eingesetztem Materialkonzept zur Erhöhung der Bauteildichte ggf. noch nach zu infiltrieren. Neben Nickel-Bronze und Kupfer-Polyamid-Bauteilen können Teile aus Titanlegierungen [14, 15] und Stahl hergestellt werden [16, 17]. Weitere generative Verfahren basierend auf dem Selektiven Lasersintern sind die Verfahren der Fa. Concept Laser GmbH (LaserCUSING®), Fa. Trumpf GmbH & Co.KG (Direktes Laserformen) und der Fa. Arcam AB (CAD TO METAL®) [18, 19, 20].

Beim LaserCUSING® und beim Direkten Laserformen wird der Pulverwerkstoff, um eine möglichst hohe Dichte zu erreichen, nahezu vollständig mit dem Laser aufgeschmolzen. Als Material stehen diverse Stahlpulver zur Verfügung. Arcam nutzt zum Aufschmelzen des Stahlpulvers einen Elektronenstrahl.

Aufgrund der langsamen Baugeschwindigkeit und des hohen Maschinenaufwands ist die direkte Herstellung von Metallbauteilen sehr kostspielig. Direkt hergestellte Bauteile werden deshalb, nach teilweise erheblichem Finishingaufwand, in erster Linie als Werkzeugeinsätze für den Kunststoffspritzguss produziert. Hier bieten diese Verfahren zusätzlich die Möglichkeit konturnahe Kühlleitungen abzubilden.

Die Fa. EOS bietet ein laserbasiertes Verfahren (DCP® - Direct Croning Process) zur Herstellung von Sandformen und Kernen an. Hierbei wird der Sand durch lokales Aufschmelzen eines zugesetzten Polymers gebunden. Da der Polymergehalt jedoch deutlich über dem Polymergehalt von Cold-Box Kernen ist, entstehen beim Gießen durch die thermische Zersetzung der Polymere erhebliche Entgasungsprobleme.

Zur direkten Herstellung von Feingusschalen wurde am Fraunhofer Institut für Produktionstechnologie (IPT) in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Lasertechnologie (ILT) ein selektives Lasersinterverfahren entwickelt [21]. Das Verfahren, das die Herstellung von Feingusschalen aus Zirkonsilikat ermöglicht, hat sich am Markt

nicht etabliert, u.a. wohl deshalb, weil das Finishen der Bauteile im gesinterten Zustand kaum möglich ist.

Eine andere Möglichkeit Metallbauteile herzustellen ist die Verwendung lasergesinterter Kunststoffmodelle als verlorene Modelle für das Feingießen. Sowohl EOS als auch 3D-Systems bieten hierzu Anlagen und Pulvermaterialien auf Polystyrolbasis an [22]. Um die Bauteile als verlorenes Modell für das Feingießen nach dem Wachsausschmelzverfahren zu verwenden, sind diese mit Feingusswachs zu beschichten. Große Bauteile werden durch Zusammenkleben von Einzelteilen hergestellt. Hierzu ist es notwendig die Einzelteile auf einer Art Verlöthelling zu justieren. Vor allem die Herstellung größerer Bauteile ist deshalb, und zusätzlich aufgrund der Sinterdauer von bis zu 50 Stunden und mehr, sehr teuer. Des Weiteren können schon kleinste Unregelmäßigkeiten im Prozessablauf zur vollständigen Zerstörung des verlorenen Modells führen.

#### **2.1.1.3 LENS™ (Laser Engineered Net Shaping)**

Das Verfahren der Sandia National Laboratories (USA) ermöglicht ebenfalls die generative Herstellung von Metallbauteilen. Bei dem Verfahren wird in einem, mit Argon gefluteten Bauraum, im Fokus eines Nd:YAG Laserstrahls, Metallpulver aus einer Pulverdüse dreidimensional zu einem Bauteil aufgeschmolzen. Das Verfahren ist somit hinsichtlich des apparativen Aufwands und der notwendigen Steuerungstechnik sehr komplex und wird kommerziell in Europa nicht angeboten [23].

#### **2.1.1.4 Fused Deposition Modelling**

Die Fa. Stratasys Inc. bietet mit dem FDM-Verfahren (Fused Deposition Modelling) ein Verfahren zur Herstellung von verlorenen Modellen auf ABS-Basis für das Feingießen an.

Bei dem Verfahren wird mittels einer Düse der Thermoplast auf eine Bauplattform extrudiert. Eine zweite Düse extrudiert eine bei Überhängen notwendige Supportstruktur aus wasserlöslichem Wachs, die nach der Fertigstellung des Bauteils wieder entfernt wird. Die sehr genauen Bauteile, die auch hohl mit Supportstruktur gebaut werden können, haben zwar derzeit noch einen relativ hohen Restaschegehalt, sind jedoch gut ausbrennbar [24]. Das Verfahren ist derzeit noch relativ teuer.

#### **2.1.1.5 Verfahren basierend auf Dreidimensionalem Drucken**

Das größte Potential zur Herstellung verllorener Modelle, keramischer Formen und Kerne für den Metallguss bieten derzeit die Verfahren des 3D-Druckens, da hier durch eine Erhöhung der Druckdüsenzahl und Druckfrequenz die Geschwindigkeit der Prozesse potentiell erheblich gesteigert werden kann. Bei allen diesen Verfahren wird eine auf der Bauplattform aufgebrauchte Pulverschicht selektiv mit einer Binderflüssigkeit bedruckt und somit gezielt

konsolidiert. Das 3D Drucken wurde am MIT (Massachusetts Institute of Technology) entwickelt [25, 26].

Kommerziell wurde es erstmals durch die Fa. Z Corporation angeboten. Das Bauvolumen der größten Anlage von Z Corporation beträgt 500 mm x 600 mm x 400 mm Bauvolumen. Der Druckkopf besteht aus 4096 Düsen. Als Werkstoffe werden Pulverwerkstoffe auf Stärke-Basis oder auf Gips-Basis angeboten. Als Druckflüssigkeit wird eine, durch die Herstellerfirma Z Corporation vertriebene Druckflüssigkeit auf Wasserbasis verwendet. Die Vorteile des Verfahrens sind die geringen Kosten und die hohe Baugeschwindigkeit. Die Nachteile liegen bei einer hohen Oberflächenrauigkeit (relativ grobkörniges Pulver) und den Maßgenauigkeitsproblemen, die auf der Quellung des bedruckten Pulvers und der damit verbundenen Schrumpfung des Bauteils beim Trocknen beruhen. Das Stärkebasis-Pulver ist für verlorene Modelle für den Feinguss derzeit nicht einsetzbar, da das Material einen sehr hohen Restaschegehalt aufweist. Mit diesem Verfahren werden deshalb derzeit nur Anschauungsmodelle hergestellt. Die Gipsformen sind für den Metallguss grundsätzlich geeignet.

Das DSPC-Verfahren der Fa. Soligen Inc. ist speziell für den Aufbau keramischer Gießformen ausgelegt. Die hergestellten keramischen Bauteile weisen nach dem Sintern einen erheblichen Verzug und bisweilen Risse auf. Das Verfahren ist somit ungenau, teuer und nur für ein begrenztes Spektrum an Einzelteilen geeignet.

Der 3D-Druckprozess der Fa. ProMetal stellt ein direktes Verfahren zur Herstellung von Metallbauteilen dar. Die generativ hergestellten Bauteile müssen jedoch mit Bronze nachinfiltriert werden und erfüllen somit nicht die Anforderungen an Serienmaterialien. Die in einem Bauraum von 190 mm x 190 mm x 150 mm hergestellten und nachinfiltrierten Bauteile sollen sich für Kunststoffspritzgusswerkzeugeinsätze eignen. ProMetal arbeitet derzeit an einer Maschine mit 1000 mm x 500 mm Bauplattform und einem

Druckkopf basierend auf Piezotechnik mit 96 Düsen an. Der Druckkopf kann mit einer Frequenz von bis zu 50 kHz betrieben werden.

Das Sanddruckverfahren der Fa. ProMetal (ehem. Fa. Generis GmbH) beruht ebenfalls auf einem 3D-Druckprozess. Die eingesetzten Materialien sind vergleichbar denen des konventionellen Sandgussprozesses. Sand und Harz werden in einem vorgeschalteten Prozess vermischt. Als Druckflüssigkeit kommt eine Säure als Vernetzungsaktivator zum Einsatz. Das Bauvolumen der Anlage (GS1000) beträgt 1500 mm x 750 mm x 750 mm. Durch den Einsatz eines Druckkopfs mit 512 Düsen bei 5 kHz Druckfrequenz lassen sich Sandformen und Kerne (z.B. für die Motorenentwicklung, den Maschinen- und Anlagenbau) bei hoher Produktivität und niedrigen Kosten herstellen. Durch die relativ hohe Schichtdicke



von 0,3 mm ist der Prozess zwar sehr schnell, die so hergestellten Gussbauteile weisen jedoch eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit auf.

3D-Wachsdrucker zur Herstellung von verlorenen Feingussmodellen sind derzeit nur mit kleinen Bauvolumen und relativ geringen Baugeschwindigkeiten verfügbar. Die hergestellten Wachsbauteile sind zwar sehr genau, die aufwendige Druckkopftechnologie limitiert derzeit jedoch die einsetzbare Düsenanzahl und infolgedessen auch die Steigerung der Baugeschwindigkeit und Bauteilgröße. Des Weiteren sind beim Wachsdrukken für überhängende Bauteilbereiche aufwendige Supportstrukturen notwendig, die in einem nachgeschalteten Prozess wieder chemisch oder thermisch vom eigentlichen Bauteil entfernt werden müssen. Typische Vertreter sind die ModelMaker™ Anlagen der Fa. Solidscape® Inc. (ehem. Sanders Prototype Inc.) und die Multi-Jet Modeling (MJM) Anlagen von 3D-Systems.

### 2.1.2 Ziele und Anforderungen an die Verfahrenentwicklung

Ziel der Verfahrensentwicklung ist die kostengünstige und schnelle Herstellung von Metallgussbauteilen im Feingussprozess. Beim Einsatz von Rapid Prototyping Verfahren ergeben sich hierbei zwei mögliche Verfahrensvarianten:

1. die Herstellung polymerer verloraener Feingussmodelle sowie
2. die direkte Herstellung von **keramischen Gussformen** und **Kernen**.

Zu Beginn der Verfahrensentwicklung wurden folgende Anforderungen an das zu entwickelnde Verfahren festgelegt:

- hohe Genauigkeit und Oberflächengüte der Bauteile
- einfach realisierbares kostengünstiges Maschinenkonzept
- hohe Baugeschwindigkeit, um zumindest die Herstellung von Klein- und Mittelserienbauteilen zu ermöglichen
- einfache Finishingmethoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist somit ein schnelles und technisch einfaches Rapid Prototyping Verfahren zu entwickeln, das nahezu schwund- und verzugsfrei abläuft und den Einsatz von polymeren und keramischen Pulverwerkstoffen ermöglicht.

## 2.2 Konzeption des Verfahrens

### 2.2.1 Verfahrensprinzip 3D-Drucken

Das Verfahrensprinzip des neu entwickelten Verfahrens beruht auf dem 3D-Binderdruckverfahren, dem so genannten 3D-Printing. Das dem 3D-Printing zugrunde liegende Verfahrenskonzept wurde 1992 durch das MIT (Massachusetts Institute of Technology, US 894100) patentiert.

Der eigentliche Druckprozess beruht beim 3D-Binderdruckverfahren auf dem 2D-Druckverfahren von Tintenstrahldruckern. Ausgangspunkt ist wie bei allen Rapid Prototyping Verfahren ein 3D-CAD-Modell. Diese CAD-Daten werden im STL-Format in die Systemsoftware eingelesen und dort in diskrete Schichtendaten zerlegt. Mit Hilfe dieser Schichtinformationen werden in der Rapid Prototyping Maschine (Abb.2.1), dem sogenannten 3D-Drucker, durch Aufspritzen flüssigen Binders auf ein Pulvermaterial, schichtweise die Modelle aufgebaut. Auf einer absenkbaren Bauplattform wird eine Pulverschüttung definierter Schichtdicke aufgebracht. Durch den Binderauftrag erfolgt ein schichtweises lokales Verkleben des Pulvers. Nach dem Drucken der Schicht wird die Bauplattform um die definierte Schichtdicke abgesenkt und mit einer Beschichtungsvorrichtung (Recoater bestehend aus Wischer oder Walze) eine neue Pulverschicht aufgetragen. Es erfolgt das Bedrucken der neu aufgetragenen Schicht gemäß der zugehörigen Schichtdaten. Dieser Vorgang wird sukzessive wiederholt bis das gesamte Bauteile schichtweise aufgebaut ist. Nach einer Trocknungsphase kann das Bauteil aus der Maschine entnommen und vom umgebenden, losen Pulver befreit werden.

Die Vorteile der 3D-Druckverfahren gegenüber anderen RP-Verfahren sind:

- eine hohe Geschwindigkeit durch den Einsatz von Multijet, Druckdüsenanzahl praktisch unbegrenzt
- ein einfach und kostengünstig realisierbares Maschinenkonzept
- ein kostengünstiges Material
- und die Materialvielfalt: Keramik, Metall und Polymere sind druckbar

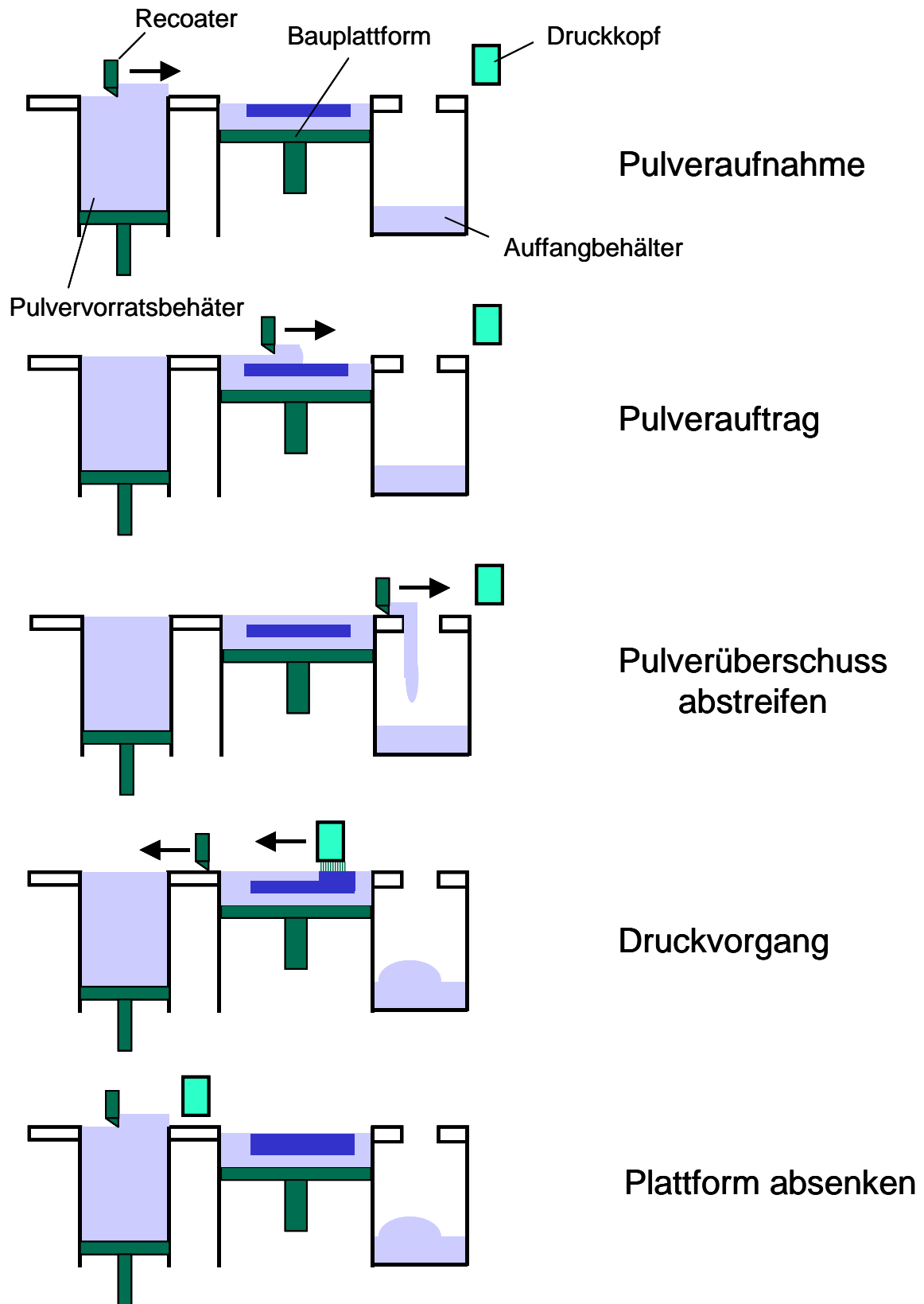
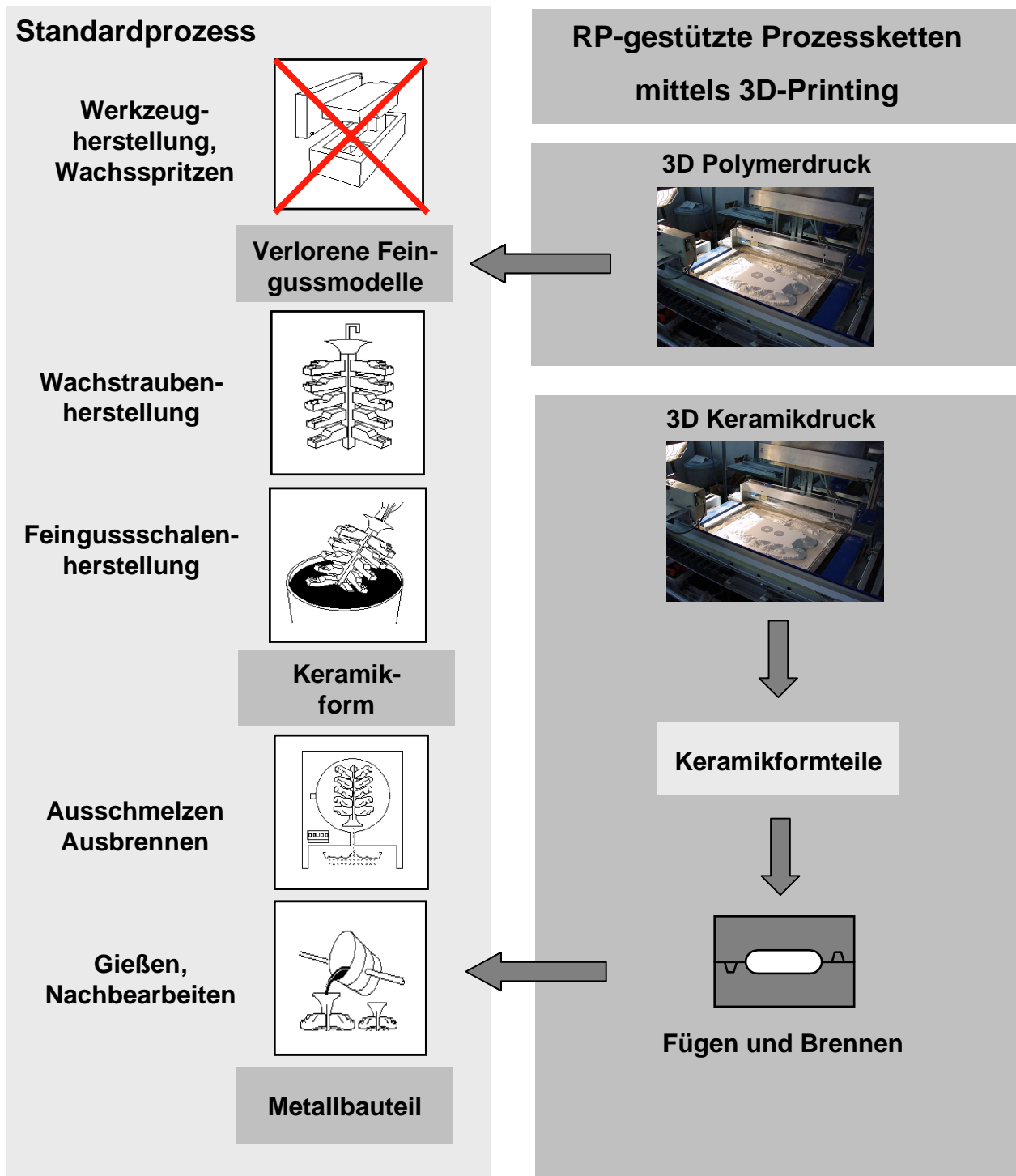


Abb.2.1: 3D-Printing Verfahrensprinzip

## 2.2.2 Möglichkeiten der Gießformherstellung durch 3D-Drucken



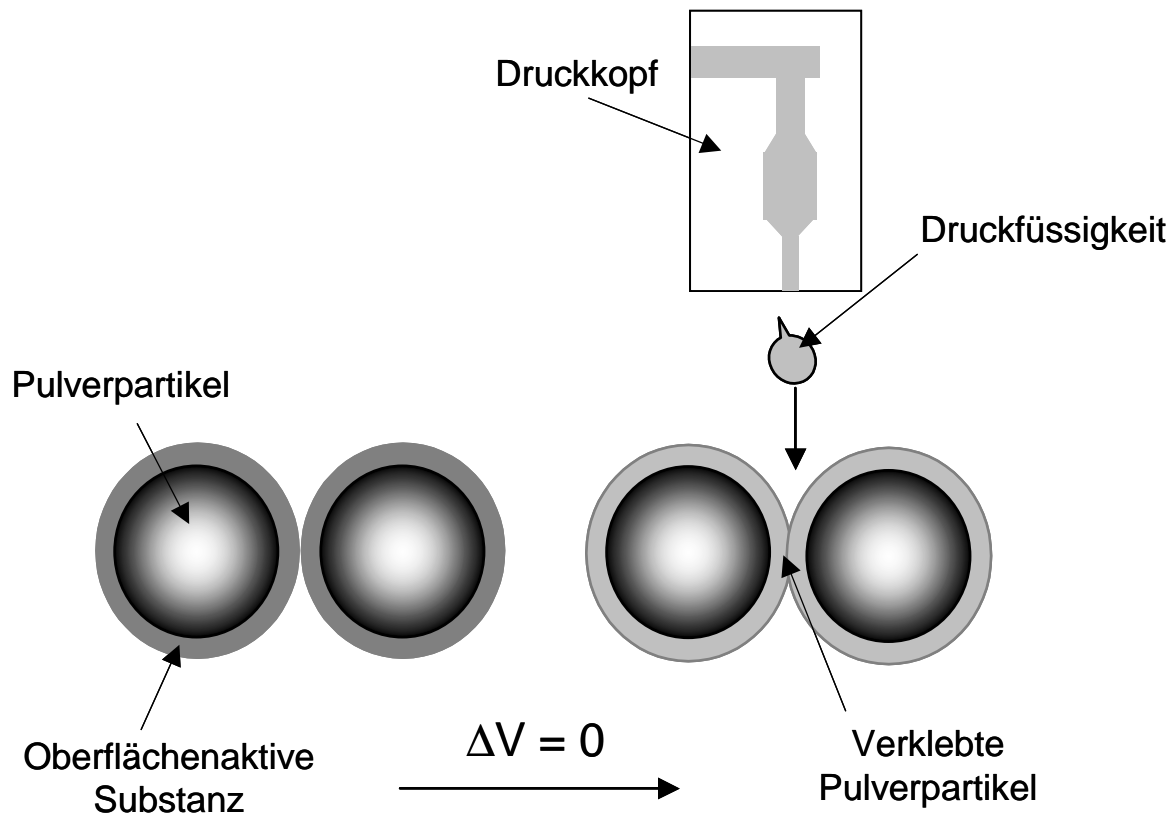
**Abb.2.2:** Verfahrensvarianten für den Metallguss mittels 3D-Printing

Abb.2.2 verdeutlicht die beiden möglichen Prozessketten bei der Gießformherstellung mittels 3D-Printing. Hierfür sind zwei Vorgehensweisen möglich. Die linke Variante entspricht der Vorgehensweise beim Feingießen nach dem konventionellen Wachsausschmelzverfahren.

Anstelle eines verlorenen Wachsmodells kann jedoch auch ein gedrucktes Polymerbauteil eingesetzt werden (Variante oben rechts). Aus einem oder mehreren Polymerbauteilen wird eine Gießtraube inklusive Angussystem aufgebaut. Die Gießtraube wird anschließend mehrfach in Keramikslicker getaucht und besandet. Nach dem Trocknen der Keramikschaalen wird das Polymer ausgeschmolzen und die Keramikschaale auf eine für den Metallguss ausreichende Festigkeit gebrannt. Nach dem Erkalten und Erstarren des vergossenen Metalls wird die Keramikschaale mechanisch entfernt.

Bei der zweiten Variante (rechts unten) werden die Keramikformen mehrteilig direkt aus polymerbeschichteten Keramikpulvern gedruckt und anschließend zusammengefügt. Hierbei besteht prinzipiell die Möglichkeit sowohl polymergebundene Grünteile, ähnlich dem Sandguss, als auch entbinderte und gebrannte Keramikformen einzusetzen.

### 2.2.3 Verfahrensprinzip des 3D-Druckens mit beschichteten Pulvermaterialien



**Abb.2.3:** Verfahrensprinzip des 3D-Druckens mit beschichteten Pulvermaterialien

Bei dem neuentwickelten Verfahren (Abb.2.3) werden die verwendeten polymeren und keramischen Pulverpartikel mit einer oberflächenaktiven Substanz beschichtet. Diese Verfahrensvariante wird bereits 1989 durch eine Veröffentlichung von Khanuja über das

Lasersintern angeregt [28]. Im vorliegenden Fall soll sich die oberflächenaktive Substanz (siehe Kap. 2.3.2) mit der Druckflüssigkeit anlösen lassen und bei deren Verdunstung zu einem lokalen Verkleben der benetzten Pulverpartikel führen. Das als Druckflüssigkeit eingesetzte Lösungsmittel soll hierbei die oberflächenaktive Substanz nur kurzzeitig anlösen, nicht aber verflüssigen, so dass keine geometrischen Veränderungen in der Schüttung der Pulverpartikel durch Abfließen der oberflächenaktiven Substanz auftreten und eine Verklebung nur an den Berührstellen der Pulverschüttung stattfindet.

Die Vorteile dieser Vorgehensweise sind:

- Vermeidung von Curl- und Verzugseffekten,
- keine bzw. eine deutlich geringere Quellung des Pulvermaterials ( $\Delta V \approx 0$ ) und damit eine bessere Maßhaltigkeit der Bauteile als beim "Soligen"- oder "Z-Corp" Prozess,
- Realisierung minimaler Schichtstärken  $< 100 \mu\text{m}$  durch den Einsatz sehr feiner Pulverschüttungen. Vermeidung des Abrasivverschleißes an den Druckerdüsen durch den Einsatz eines reinen Lösungsmittels als Drucksubstanz (Selbstreinigung)  $\Rightarrow$  Wartungsfreiheit, Pulverschüttungen (Partikeldurchmesser  $< 30 \mu\text{m}$ )
- und dadurch auch Prozesssicherheit bei einer erheblichen Steigerung der Düsenanzahl  $\Rightarrow$  Steigerung der Baugeschwindigkeit.

## 2.3 Verfahrensentwicklung

### 2.3.1 Aufgabenstellung

Die Verfahrensentwicklung lässt sich für jedes Bindermaterial in 3 Entwicklungsabschnitte gliedern:

1. Pulvermaterialentwicklung und -herstellung
2. Entwicklung einer geeigneten Druckflüssigkeit
3. Verfahrenstechnische Untersuchungen und Entwicklungen

### 2.3.2 Auswahl geeigneter Bindermaterialien und Pulverherstellung

Als Bindermaterialien kommen grundsätzlich sämtliche oberflächenaktiven Substanzen in Frage. Entscheidend bei der Auswahl der Substanzen ist:

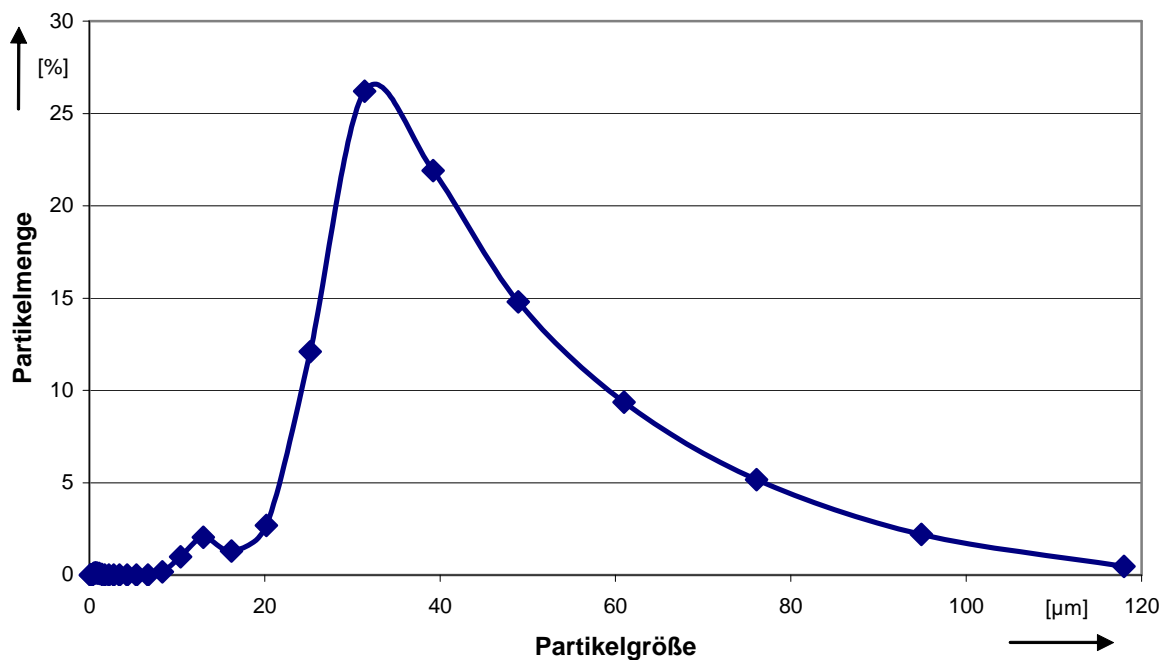
- Die Löslichkeit in der einzusetzenden Druckflüssigkeit
- Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels nach dem Druckvorgang

- Die Haftung bzw. Benetzung auf den einzusetzenden Pulvermaterialien
- Die Toxizität; sowohl der oberflächenaktiven Substanz als auch des Lösungsmittels
- Der Restaschegehalt (bei verlorenen Polymerbauteilen)
- Die Lagerfähigkeit der beschichteten Pulverschüttungen (Agglomeration durch die Luftfeuchtigkeit)

Wichtig bei der Auswahl der Substanzen ist neben der erzielbaren Festigkeit beim Drucken auch deren Verhalten im Gesamtprozess.

Für die Herstellung polymerer Feingussmodelle wurde auf Basismaterialien zurückgegriffen, die bereits in anderen RP-Prozessenketten als verlorene Modelle gute Ergebnisse beim Ausbrennen erzielen. Dies sind in erster Linie Materialien, die beim Selektiven Lasersintern zum Einsatz kommen. Wachspulver sind aufgrund der geringen thermischen Belastbarkeit beim Beschichtungsprozess insbesondere zur Wärmezufuhr zur schnellen Lösungsmittelverdampfung und aufgrund der Schmierneigung beim Recoating im Drucker weniger geeignet.

Für die Vorversuche wurde deshalb als Basismaterial PMMA-Pulver mit einer mittleren Körnung von ca. 35  $\mu\text{m}$  verwendet. Bei dem eingesetzten Pulver handelt es sich um ein von der DaimlerChrysler Forschung für das Selektive Lasersintern eingesetztes Pulver zur Herstellung von verlorenen Feingussmodellen. Das Pulver hat praktisch keinen Restaschegehalt und verfügt über ein hervorragendes Ausbrennverhalten.



**Abb.2.4:** Partikelgrößenverteilung des eingesetzten PMMA-Pulvers

Im Rahmen der Arbeit wurden

- wasserlösliche
- alkalisch lösliche
- und alkohollösliche Binder untersucht.

Für die Vorversuche wurde hierzu PMMA-Pulver mit den gelösten Bindemitteln zu einem zähen Brei angedickt, um anschließend das Lösungsmittel in einem Trockenschrank zu verdampfen. Die so erzeugte harte Masse wurde anschließend in einem Mörser wieder in die Primärkörner aufgebrochen. Alle untersuchten Substanzen weisen bei der Vorgehensweise eine ausreichend starke Bindung auf. Die mikroskopische Untersuchung der so hergestellten Pulverschüttung zeigte hierbei keine Beschichtungsabplatzungen. Ein anschließendes Befeuchten der Pulverschüttungen mit Lösungsmittel führte zu erneutem "Verkleben" des Pulvers.

### 2.3.3 Wasserlösliche Binder

Bei der Untersuchung von wasserlöslichen Bindemitteln wurde auf oberflächenaktive Substanzen der Fa. BASF AG zurückgegriffen. Problematisch bei all diesen Substanzen ist die Wasseraufnahme der Pulverschüttungen die zur Agglomeration von Pulverpartikeln führt. Die Ursache hierfür ist das durch Spaltkondensation an den Partikelberührstellen auskondensierte Wasser aus der Luftfeuchtigkeit. Dies behindert zum Einen das Aufbringen dünner Pulverschichten auf der Bauplattform (Recoating), zum anderen führt es dazu, dass das Pulver vor dem Druckvorgang getrocknet werden muss. Aus diesem Grund wurden unterschiedlich hygroskopische Substanzen getestet.

Hersteller	Bezeichnung	
BASF	Luviskol (PVP)	K30
		K90
		VA37
	Luvitec (PVP-Copolymer)	VPI 55 K72W
		VPC 55 K65W
		VPMA 91W

**Tabelle 2.1:** Untersuchte wasserlösliche Binder

Die wasserlöslichen Binder der Firma BASF gehören zu der Gruppe der Polyvinylpyrolidone (PVP) und deren Copolymeren. Sie sind gesundheitlich unbedenklich.



Die PVP Luviskol® K30 und K90 sind weiße, hygroskopische Pulver mit einem schwachen, charakteristischen Geruch. Im Gegensatz zu den meisten Polymeren ist PVP sowohl in Wasser als auch in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln löslich. Polyvinylpyrrolidone verfügen über eine ausgeprägte Benetzungsaffinität an den unterschiedlichsten hydrophoben und auch hydrophilen Materialien. Unter dem Namen Luviskol® vertreibt BASF mehrere PVP-Varianten mit unterschiedlichem Molekulargewicht (K-Wert). Die Glasübergangstemperaturen dieser Substanzen bewegen sich auf einem relativ hohen Temperaturniveau von 175 – 180 °C.

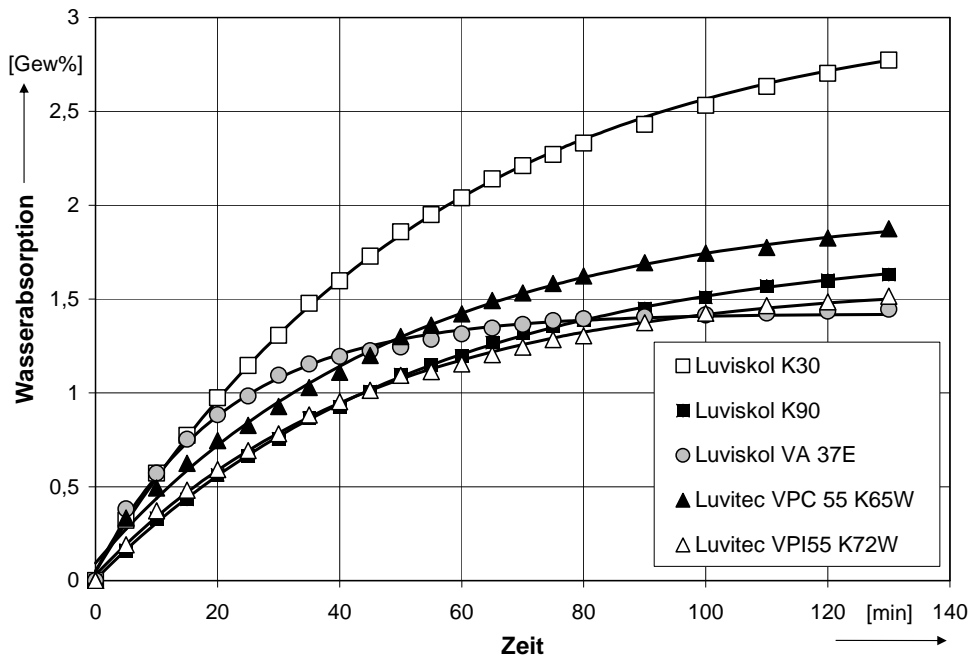
Das Polymer Luviskol® VA 37 der Firma BASF gehört zu der Gruppe der Vinylpyrrolidone (VP) /Vinylacetat (VA) Copolymere. Um die Hygroskopizität der Substanzen schrittweise zu reduzieren wurden diese Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen des hydrophoberen Bausteins Vinylacetat entwickelt. Luviskol VA 37 setzt sich zusammen aus 30 % Vinylpyrrolidon und 70 % Vinylacetat.

Die Polymere Luvitec® VPI 55 K72W, VPC 55 K65W und VPMA 91W sind Vinylpyrrolidone (VP) Copolymere deren Monomere statistisch in der Kette verteilt sind. Durch die Integration spezieller Comonomerblöcke in der VP-Polymer-Kette, können bestimmte Produkteigenschaften des VP verstärkt oder abgeschwächt werden.

Luvitec® VPI 55 K72W ist ein VP Copolymer mit Vinylimidazol (VI) im Verhältnis 1:1. Dieses Produkt besitzt eine verbesserte Haftungsneigung. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 180 °C.

Luvitec® VPC 55 K65W ist ein VP Copolymer mit Vinylcaprolactam als Comonomer. Die Feuchtigkeitsabsorption der PVP kann durch teilweises Ersetzen von VP durch weniger hydrophile Monomere, wie z.B. Vinylcaprolactam verringert werden. Bei Luvitec® VPC 55 K65W ist das Verhältnis 1:1. Im Vergleich zu PVP ist die Klebrigkeit erheblich verringert. Die Glasübergangstemperatur beträgt 170 °C.

Luvitec® VPMA 91W ist ein VP Copolymer mit Natriummethacrylat als Comonomer. Das Verhältnis ist dabei 1:9. Die Glasübergangstemperatur beträgt 200°C. In Abb.2.5 ist die Wasserabsorption verschiedener, mit wasserlöslichen Bindern beschichteter PMMA-Pulver dargestellt [29]. Diese Eigenschaft ist auf die Hygroskopizität der wasserlöslichen Bindermaterialien zurückzuführen. Die Pulver wurden vor der Messung bei 50°C und 0% Luftfeuchtigkeit mehrere Stunden ausgiebig getrocknet. Die Messung erfolgte in einem konstanten Klima (Klimaschrank) mit einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 %. Die zeitliche Massenzunahme des Pulvers, die ein Maß für die Wasserabsorption ist, wurde mit einer Präzisionswaage alle 5 min aufgenommen.



**Abb.2.5:** Wasserabsorption beschichteter PMMA-Pulver

Da die Hygroskopizität eine Agglomeratbildung der Partikel verursacht (vgl. Kap. 2.3.6.2) wurden in den weiteren Arbeiten Luviskol VA37E und Luvitec VPI55K72W näher untersucht. Hierzu wurden Testpulver mit 5 Gew.% Binderanteil nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

### 2.3.3.1 Druckflüssigkeit

Bei den Versuchen mit wasserlöslichen Bindern wurde die originale wasserbasierte Druckflüssigkeit ZB7 der Firma Z Corporation eingesetzt. Die Druckflüssigkeit ist auf Wasserbasis aufgebaut. Um das Druckergebnis genauer beurteilen zu können, wurden Untersuchungen mit destilliertem Wasser unter Zugabe einer geringen Menge Farbstoff (Tinte) durchgeführt.

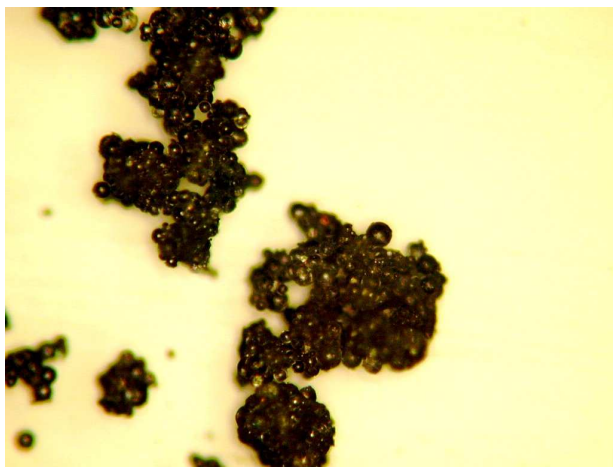
### 2.3.3.2 Verfahrenstechnische Untersuchungen / Ergebnisse

Die Druckversuche mit wasserlöslichen Bindern wurden auf einer Z402<sup>TM</sup> 3D Printing Anlage der Fa. Z Corporation durchgeführt. Die Schichtdicke betrug 0,007 inch, also umgerechnet ca. 0,18 mm. Die Druckflüssigkeitsmenge wird vor dem Druckvorgang definiert. Sie ist als Quotient von Druckflüssigkeitsmenge und Bauteilvolumen definiert und wird in Prozent angegeben. Die Druckflüssigkeitsmenge kann also in einem großen Bereich reguliert werden. Des Weiteren konnte mit der Anlage durch eine weitere Erhöhung der

Druckgeschwindigkeit die Druckflüssigkeitsmenge weiter reduziert werden. Mit Hilfe der Anlage wurde versucht Zugstäbe mit den Abmessungen 150 mm x 20 mm x 4 mm herzustellen.

Zwar konnten Zugstäbe hergestellt werden, die mit der Z Corporation Anlage erzielten Ergebnisse waren jedoch insgesamt unbefriedigend.

Schon der Pulverauftrag gestaltet sich schwierig. Obwohl die Pulver vorher getrocknet wurden, bildeten sich immer wieder Agglomerate, die einen glatten Pulverauftrag verhinderten. Grundsätzlich rieselten die beschichteten Pulver schlechter als das PMMA Rohpulver.

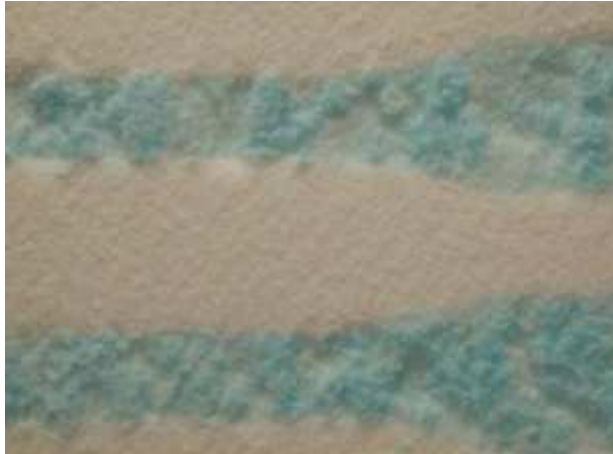


**Abb.2.6:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Agglomeratbildung beschichteter PMMA-Partikel [29]

Pulveragglomerate, die unter der Recoatingwalze eingeklemmt wurden, führten vor allem beim Recoating der ersten Schichten zum kompletten Verschieben bereits bedruckter Bereiche. Dies macht es notwendig die ersten gedruckten Schichten mit einer Supportstruktur an der Bauplattform "anzukleben". Die Ursache der Agglomerate ist in der Bildung von H-Brückenbindungen aufgrund der Hygroskopizität der Pulverteilchen begründet. Die Pulver wurden zwar vorher getrocknet, jedoch können die Pulverschüttungen sowohl aus der Umgebungsluft als auch bei der Verdunstung des Wassers auf bereits bedruckten Bereichen verdunstendes Wasser aufnehmen. Der Effekt verstärkt sich beim Herstellen großvolumiger Bauteile und den damit verbundenen großen Mengen an Druckflüssigkeit.

Ein weiteres Problem beim Recoating ist die langsame Verdampfung des Wassers aus der bedruckten Schicht. Dies führt beim wiederholten Pulverauftrag dazu, dass das Pulver bereits beim Recoating, durch die in den zuvor gebauten Schichten vorhandenen

Restfeuchte befeuchtet wird, und vor allem bei großflächigen Teilen an der Recoatingwalze anhaftet.



**Abb.2.7:** Abgetragene Schichten durch Anhaften an der Walze [29]

Die oben genannten Probleme traten grundsätzlich bei allen untersuchten wasserlöslichen Bindersystemen auf. Um dies zu eliminieren gibt es drei Möglichkeiten:

- eine verlängerte Wartezeit vor dem Recoaten
- die Aufheizung der Pulveroberfläche
- die Trocknung der Umgebungsluft
- und die Tensidbeschichtung (siehe Kap. 2.3.3.3)

all dies bedingt jedoch einen Anstieg der Prozesszeit und zusätzlichen Geräteaufwand.

Die Versuche lassen die Schlussfolgerung zu, dass sich an der Oberfläche der Pulverschüttungen bei Kontakt mit Umgebungsluft sofort eine Hydratschicht bildet, die zur Agglomeration der Pulver führt. Um dies komplett zu eliminieren müsste die gesamte Anlage unter trockener Luft gehalten werden. Da beim Prozess jedoch ständig Wasser verdampft müsste diese trockene Luft auch über die Oberfläche geblasen werden. Dies würde jedoch ein Aufstäuben kleinster Pulverpartikel bedeuten, welche unweigerlich die Druckdüsen verkleben würden. Ein Dauerbetrieb über mehr als einen Tag hinweg erscheint dadurch schon gerätetechnisch sehr schwierig.

### **2.3.3.3 Tensidbeschichtung**

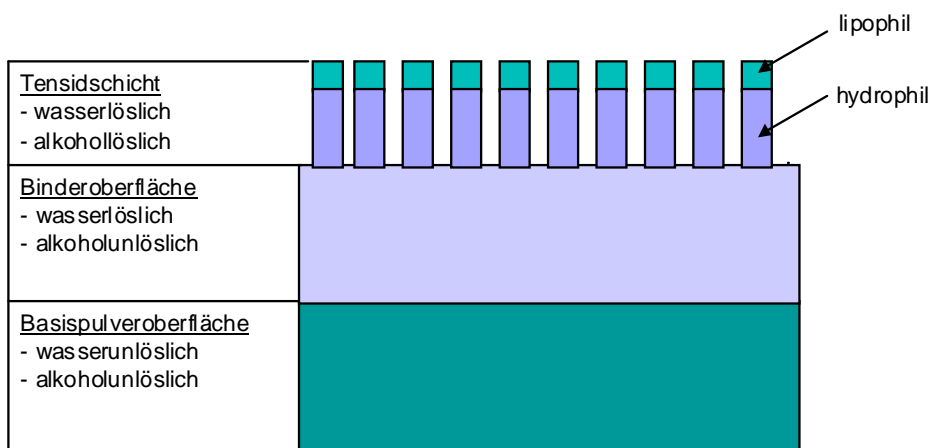
Um die Wasseraufnahme der Pulverschüttungen zu unterbinden bietet sich grundsätzlich eine zusätzliche Beschichtung mit einem Tensid an. Unter Tensiden versteht man ganz allgemein grenzflächenaktive Stoffe, die die Spannung zwischen zwei Grenzflächen (z.B. Öl

und Wasser) herabsetzen. Sie besitzen dadurch die Fähigkeit, zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen einen Kontakt herzustellen.

Das Aufbauprinzip der Tenside folgt streng dem der Seifen. Diese weisen einen hydrophoben (unpolaren, lipophilen) Rest und eine hydrophile (polare, lipophobe) Gruppe auf. Sie besitzen also amphiphilen Charakter. Der hydrophobe Teil ist im allgemeinen ein linearer, verzweigter oder zyklischer Kohlenwasserstoffrest [30]. Im vorliegenden Fall würde sich der hydrophile Teil des Tensids an der Oberfläche der beschichteten Pulverpartikel anlagern, der hydrophobe (lipophile) jedoch eine wasserabweisende Schutzschicht bilden. Nach der Beschichtung des Rohpulvers mit der wasserlöslichen Bindersubstanz in einer Wirbelbeschichtungsanlage (siehe Kap.2.3.6.1) ist das Pulver mit einem tensidischen Monolayer (Einzelmolekülschicht) zu beschichten. Wichtig hierbei ist, dass sich die wasserlösliche Bindersubstanz nicht im gleichen Lösungsmittel auflöst, in dem das Tensid gelöst ist.

Hier ein Beispiel einer möglichen Verfahrensvariante:

Die Bindersubstanz ist nur in Wasser, jedoch nicht in Alkohol löslich. Das Tensid ist alkohol- und wasserlöslich und wird aus einer Alkohollösung auf die Binderschicht aufgebracht. Als Drucksubstanz kann wiederum Wasser verwendet werden, das die Tensidschicht an Fehlstellen (nicht mit Tensiden benetzte Binderoberflächenstellen) aufzulösen beginnt.



**Abb.2.8:** Ausrichtung der Tensidmoleküle

Die Moleküle der Tensidschicht lagern sich dabei so an, dass der hydrophile Rest an der Binderoberfläche angelagert wird (Abb.2.8). Die hydrophoben/lipophilen Reste stehen ab und bilden somit eine wasserabstoßende Schutzschicht und verhindern die Agglomeration durch H-Brückenbindungen.

Neben der zusätzlichen Tensidbeschichtung des Pulvers hat der Prozess jedoch den entscheidenden Nachteil, dass sich beim Druckvorgang das Tensid mit der Bindersubstanz mischt. Inwiefern diese Vermischung die Festigkeit der Binderphase negativ beeinflusst und somit die Prozessfähigkeit einschränkt kann nur in experimentellen Druckversuchen nachgewiesen werden.

Hierbei können sich folgende Effekte nachteilig auf die Bauteilqualität auswirken:

- durch die Senkung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels dringt das Wasser tiefer ins Pulverbett ein und die gedruckte Schichtdicke steigt,
- und durch eine notwendige Erhöhung der Druckflüssigkeitsmenge steigt die Trocknungsdauer und somit die Gesamtprozesszeit an, ebenfalls kann die gedruckte Schichtdicke ansteigen.

Aufgrund der zu erwartenden Verfahrensnachteile und der Ergebnisse bei alkohollöslichen Bindersystemen (siehe Kap.2.3.6) wurde die Möglichkeit der Tensidbeschichtung nicht weiter verfolgt.

### **2.3.4 Alkalisch lösliche Binder**

Als alkalisch löslicher Binder wurde BellAC<sup>TM</sup> der Firma BELLAND AG untersucht. Das Produkt besteht aus einem Acrylpolymer, in dessen Polymerkette Methacrylsäuresequenzen eingebaut sind. BellAC<sup>TM</sup> ist in alkalischen Lösungen löslich. In sauren Lösungen fällt es wieder aus. BellAC<sup>TM</sup> ist wasserbeständig und wird deswegen auch für Verklebungen in der Schuhindustrie eingesetzt. Die thermische Zersetzung dieses Polymers beginnt bei einer Temperatur von ca. 220 °C. Bei erhöhtem pH-Wert ist BellAC<sup>TM</sup> auch in Wasser löslich. Der pH-Wert wurde bei den Löslichkeitsuntersuchungen durch Ammoniakzugabe (NH<sub>3</sub>) bzw. durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) erhöht. Die Auflösung von BellAC<sup>TM</sup> in Wasser erfolgt in beiden Fällen ab pH 10 gleich gut. Da Ammoniak flüchtig ist und im Gegensatz zu Natronlauge nicht zur Erhöhung des Restaschegehalts führen kann, wurde die Beschichtung grundsätzlich in ammoniakalischer Lösung durchgeführt. Als Druckflüssigkeit diente eine ammoniakalische Lösung mit pH-Wert 10.

Grundsätzlich konnten Bauteile hergestellt werden, die fest genug waren, um aus dem Pulverbett entnommen zu werden. Das Recoating ergab jedoch wie bei wasserlöslichen Bindern ein unbefriedigendes Ergebnis, insbesondere raue und unregelmäßige Oberflächen. Die Ursache ist analog zu wasserlöslichen Bindern und beruht auf der Bildung von Hydratschichten und der damit verbundenen H-Brückenbildung zwischen den Partikeloberflächen. Des Weiteren verdampft beim Druckprozess eine große Menge Ammoniak, die sofort abzusaugen ist.

### 2.3.5 Alkohollösliche Binder

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse mit wasser- und alkalischlöslichen Bindern wurde im weiteren Verlauf der Verfahrensentwicklung nach Bindern gesucht, welche zwar alkohollöslich aber gleichzeitig auch absolut wasserunlöslich sind.

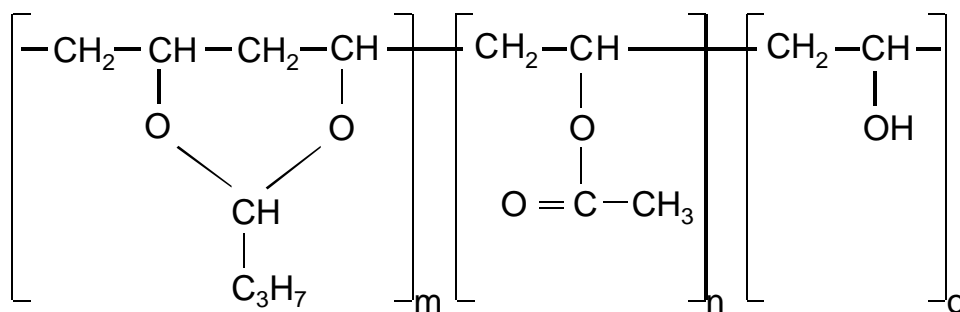
Die Fa. Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG bietet unter der Produktbezeichnung Pioloform<sup>®</sup> B Polyvinylbutyrale an, die diese Anforderungen erfüllen. Die Pioloform<sup>®</sup> B sind in den Alkoholen z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol usw. löslich. Zwar ist es nicht notwendig hochreine Alkohole zu verwenden, handelsüblicher Spiritus konnte auch eingesetzt werden, jedoch führt selbst die Zugabe geringer Mengen an Wasser zum Ausfallen der gelösten Substanz. Bei den Substanzen handelt es sich um physikalisch trocknendes Bindemittel, das nach vollständigem Verdunsten des Lösemittels geruch- und geschmackfreie Filme liefert. Industriell werden Pioloforme als Bestandteile von Lacken, Druckfarben und Phenolharzklebern eingesetzt [31].

In den Vorversuchen wurden folgende alkohollösliche Binder untersucht.

Hersteller		Bezeichnung	
Wacker Polymer Systems	Pioloform <sup>®</sup> (Polyvinylbutyrale)	B	BN 18
			BL18
			BM 18
			BS 18
			BL 16

**Tabelle 2.2:** Untersuchte alkohollösliche Binder

Pioloform<sup>®</sup> B wird durch Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Butyraldehyd hergestellt. In Abb.2.9 ist die Strukturformel von Pioloform B dargestellt.



**Abb.2.9:** Strukturformel von Pioloform<sup>®</sup> B [31]

Die Unterschiede der einzelnen Pioloform<sup>®</sup> B resultieren aus einem unterschiedlichen Polymerisationsgrad und dem Gehalt an Butyral-, Acetat- und Hydroxylgruppen. Diese Unterschiede bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polyvinylbutyrale. Im Gegensatz zu dem Glasübergangstemperaturen der untersuchten Pioloforme, die sich zwischen 66°C und 84°C bewegen, unterscheiden sich die Viskositäten der Lösungen aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationsgrade der Pioloforme erheblich (siehe Tab 2.3).

Typ	Glasübergangstemperatur T <sub>g</sub> [°C] (mittels DSC)	Viskosität [mPa*s] DIN 53015 10 Gew.% in Ethanol (94 %)
BN 18	ca. 66	16,5 ± 1,5
BL18	ca. 67	24,5 ± 1,5
BM 18	ca. 70	72 ± 13
BS 18	ca. 72	625 ± 125 <sup>1)</sup>
BL 16	ca. 84	24,5 ± 1,5

<sup>1)</sup> gelöst in Ethylacetat/Methanol 1/3)

**Tabelle 2.3:** Thermische und mechanische Eigenschaften von Pioloform<sup>®</sup> B [31]

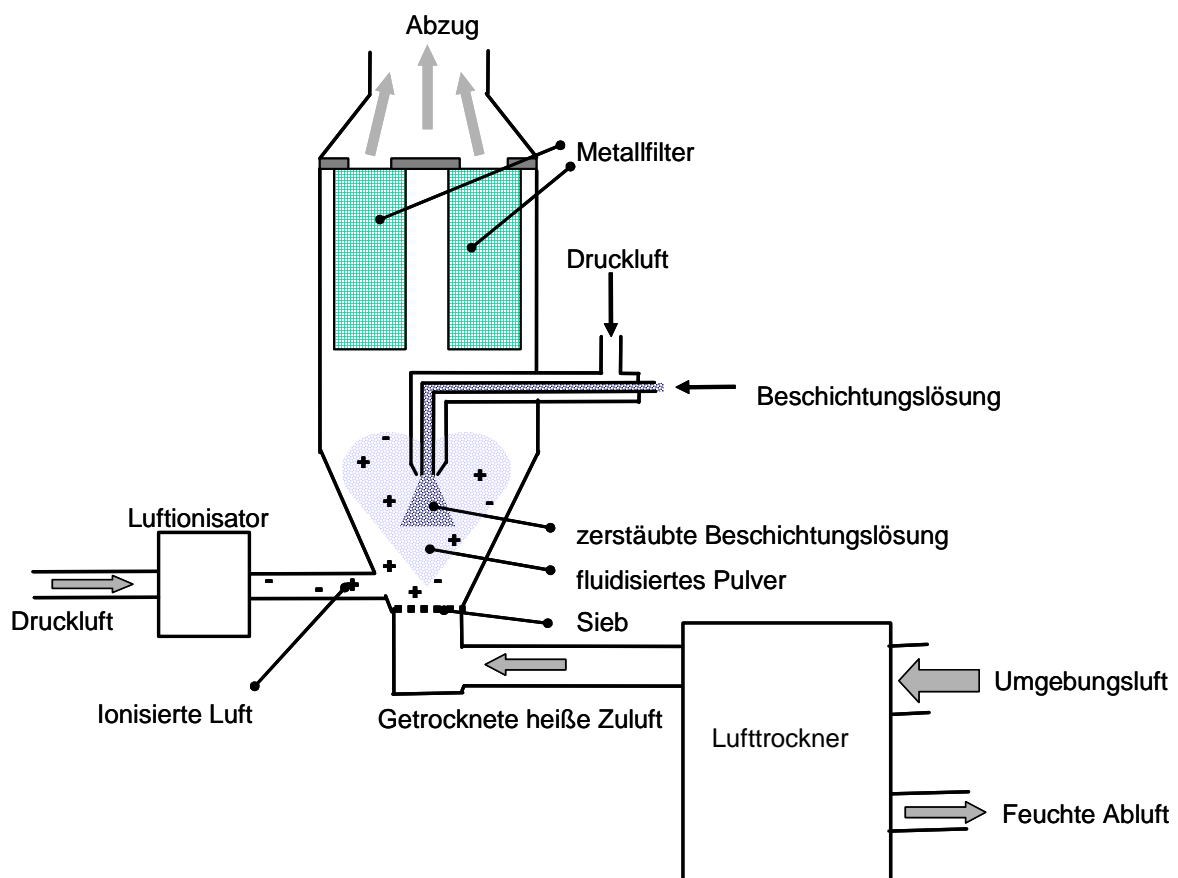
### 2.3.6 Pulverherstellung mit alkohollöslichen Bindern

Die Versuche das Basispulver mit Binde- und Lösungsmittel zu einem dicken Brei anzurühren und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit einem Mörser zu zermahlen lieferten kein brauchbares Ergebnis. Zwar lassen sich nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die einzelnen Pulverpartikel erkennen, die Bindungen durch die Pioloformbeschichtung sind jedoch im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Bindersystemen derart stark, dass sich das erzeugte feste Agglomerat nicht in die einzelne Primärpartikel brechen lässt. Übrig bleiben Agglomerate von mehreren zehnten Partikeln, welche sich im Mörser nicht weiter trennen lassen. Aus diesem Grund wurde versucht die Agglomerate mittels einer konventionellen Kugelmühle zur Keramikschlickerherstellung und in einer Prallmühle der Fa. Neumann & Esser GmbH, bei der die Agglomerate mit ca. 500 km/h auf eine Metallplatte geschleudert werden, zu trennen. Beide Methoden führten zum Abplatzen der Beschichtung und der Bildung von staubigen Feinbestandteilen, die ein kontrolliertes Recoating im 3D-Drucker unmöglich machten.



### 2.3.6.1 Entwicklung einer Pulverbeschichtungsanlage für alkohollösliche Binder

Um die Verarbeitbarkeit alkohollöslicher Pulverbeschichtungsmaterialien zu erproben, wurden Beschichtungsversuche mit Basispulver in einer Wirbelbeschichtungseinheit durchgeführt. Für die Versuche wurde eine Wirbelbeschichtungs-Laboranlage WFP-1 der Fa. DMR Prozesstechnologie eingesetzt. Die Wirbelbeschichtungs-Laboranlage ist ein Technikumsgerät zur Erarbeitung von Rezepturen und zur Herstellung erster Mustermengen im Chargenbetrieb. Während des gesamten Herstellungsprozesses wird über einen Ventilator warme, vorfiltrierte Luft über ein massives Sieb in den Prozessor geblasen. Mittels einer integrierten Zweistoff-Düse (Luft – Beschichtungslösung, siehe Abb.2.10) wird die Beschichtungssubstanz zerstäubt und benetzt dabei das die Düse umströmende fluidisierte Pulver. Integrierte Metallfilter halten die Pulverpartikel zurück und werden durch permanente Abreinigung dem Prozess wieder zugeführt. Durch das ständige Befeuchten und Abtrocknen der Partikeloberflächen bildet sich eine homogene Beschichtung auf den Partikeloberflächen.



**Abb.2.10:** Prinzipskizze der Wirbelbeschichtungsanlage

Die Beschichtung mit Pioloform wird maßgeblich durch Einstellen folgender Prozessparameter bestimmt:

- Basispulvermenge
- Zufuhrmenge in die Düse
- eingesetztes Lösungsmittel
- Konzentration der Beschichtungslösung
- Temperatur der Beschichtungslösung
- Frischluftmenge
- Temperatur (der Frischluft und im Reaktionstrichter)
- Sprühdruk
- Position der Sprühdüse
- Nachlaufzeit nach Beendigung des Einsprühvorgangs

Um das Verstopfen der Filter zu vermeiden, werden diese in kurzen Abständen eine zehntel Sekunde lang mit Frischluft gegegenblasen. Bei den Versuchen mit PMMA-Basispulver war dies alle 5 s notwendig.

Aufgrund der geringsten Viskosität und der sehr guten Löslichkeit in Alkoholen wurden die Vorversuche mit Pioloform® BN18 durchgeführt.

Mit optimalen Parametern konnten mit der Anlage Pioloform® BN18-beschichtete Pulver mit hohen Primärkornanteilen hergestellt werden. Als Basispulvermenge für die Versuche wurden 2 kg PMMA gewählt, da diese Menge zum Einen bei der gewählten Frischluftmenge von 180 m<sup>3</sup>/h genügend verwirbelt wird, zum Anderen verhindert, dass die Binderflüssigkeit in der Mittelposition der Sprühdüse auf den Filterboden gesprüht wird und diesen verklebt. Die Temperatur der Frischluft wurde auf 75°C geregelt. Durch die Verdampfungsenthalpie aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels (Isopropanol oder Ethanol) beim Beschichtungsvorgang sank die Temperatur im Reaktionstrichter auf ca. 50 °C. Diese Temperatur ist insofern ideal, da hier das aufgesprühte Lösungsmittel noch nicht kocht und trotzdem eine schnelle Verdunstung eintritt. Als Beschichtungsgemisch wurden 50 g Pioloform® BN18 in 800ml Isopropanol gelöst und auf 70°C aufgeheizt. Die Höhenposition der Sprühdüse wurde so gewählt, dass die Düse sich mitten im aufgewirbelten Pulver befindet; der Sprühdruk betrug ca. 6 bar.

Zwar können mit der Wirbelbeschichtungsanlage BN18-beschichtete Pulver hergestellt werden, um 50 g Pioloform auf 2 kg Basispulver (dies entspricht 2,5 Gew.%) aufzubringen benötigt man jedoch eine Prozesszeit von mindestens 12 h. Führt man die Beschichtungssubstanz schneller zu, bilden sich grobkörnige Pulveragglomerate. Die geringe Zufuhr rate bedingt somit einen für einen industriellen Einsatz, inakzeptabel hohen

Pulverpreis. Der Prozess erwies sich außerdem als sehr instabil. Andere Pioloformbeschichtungen konnte nicht oder nur unzureichend agglomeratfrei hergestellt werden. Die Versuche zeigten aufgrund der notwendigen langen Nachlaufzeit (Einblasen heißer Luft ohne Pioloformzufuhr) eindeutig, dass die Lösungsmittel aus allen anderen Pioloformbeschichtungen wesentlich langsamer oder nur unvollständig verdunsten und somit zu Agglomeraten führen. Für den 3D-Druckprozess lässt dies den Schluss zu, dass Pioloform BN18 aufgrund der guten Löslichkeit und der schnellen Verdunstung des Lösungsmittels die geeignetste Bindersubstanz ist.

### **2.3.6.2 Agglomerationsmechanismen und Gegenmaßnahmen**

Die durchgeführten Versuche mit der Standardanlage der Fa. DMR zeigten jedoch keine ausreichende Prozessstabilität. Die hergestellten Pulver waren selbst bei geringster Pioloformzufuhr (50 g Pioloform in 15 h) und auch bei stärkerer Verdünnung der Pioloformlösung stark agglomeriert und grobkörnig.

Einer Agglomeration bei Pulverpartikeln in einer Wirbelbeschichtungskammer können grundsätzlich vier Mechanismen zugrunde liegen [32, 33, 34, 35, 36]:

1. Van-der-Waals-Kräfte
2. Kapillarkräfte
3. Wasserstoffbrückenbindungen
4. Elektrostatische Anziehung

Bei der Verwendung von Pioloform als Beschichtungsmittel kann zusätzlich ein "Ausfällen" von Pioloform auftreten. Im folgenden werden alle vier Mechanismen diskutiert.

#### **Van der Waals Kräfte**

Bei den sogenannten London'schen Dispersionskräften, im deutschen Sprachgebrauch nach dem holländischen Chemiker/Physiker van der Waal benannt, handelt es sich um zwischenmolekulare Kräfte, die grundsätzlich zwischen Atomen und Molekülen auftreten.

Die Elektronenverteilung in Molekülen und Atomen ist nicht ständig gleich, sondern unterliegt schnellen und kurzen Schwankungen. Aufgrund dieser räumlich sich ändernden Elektronenwolken (Welle-Teilchen-Dualismus bei Elektronen) werden äußerst kurzlebige Dipole gebildet. Die eine Seite des Atoms weist hierbei eine etwas stärker negative Ladung auf als die andere (unsymmetrische Ladungsverteilung). Nähern sich Atome und erfolgt in beiden Atomen die Ladungsverschiebung synchron, dann wirken ab einem bestimmten Abstand Anziehungskräfte, die als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet werden. Der positiv polarisierte Teil des einen Atoms zieht dabei den negativ polarisierten Teil des anderen Atoms an. Die Möglichkeit zur Polarisierung nimmt mit steigender Oberfläche des Atoms zu und ist umso größer, je weiter die äußeren Elektronen vom Kern entfernt sind. Aus diesem

Grund nehmen die Van-der-Waals-Kräfte mit steigender Atom- bzw. Molekülmasse zu. Die durch Van-der-Waals Kräfte bedingten Nebervalenzbindungen wirken zwischen allen Molekülen, unabhängig ob unpolar oder polar, ob Ionenbindung oder gar keine Bindung, wie bei Edelgasen. In getrockneten Pulverschüttungen lassen sich Von-der-Waals Kräfte nicht eliminieren. Die Kraftwirkung von Van-der-Waals-Kräften ist abhängig von der Partikelgröße und fällt mit größer werdendem Partikelabstand stark ab.

### **Kapillarkräfte**

Befindet sich an den Kontaktstellen zweier Pulverpartikel Flüssigkeit, so wirken Kapillarkräfte aufgrund der Oberflächenspannung. Zwischen zwei Partikeln entsteht eine Flüssigkeitsbrücke, die zur Haftung zwischen den Partikeln führt. Aufgrund der geringen Wasseraufnahme der PMMA-Pulverschüttung ist die Wirkung dieses Effekts jedoch als gering zu betrachten. Der Effekt lässt sich durch eine Vortrocknung des Rohpulvers eliminieren.

### **Wasserstoffbrückenbindungen**

Wasserstoffbrückenbindungen sind zwischenmolekulare Kräfte. Ihre Ursache ist eine elektrostatische Wechselwirkung, die zwischen einem positiv polarisierten Wasserstoffatom und zwei stark elektronegativen weiteren Atomen (N, F oder O-Atome) auftritt. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt zwischen Molekülen, bei denen ein Wasserstoffatom direkt kovalent an ein stark elektronegatives Atom (N, F oder O) gebunden ist (z.B.  $H_2O$ , HF,  $NH_3$ ) und weitere gebundene Atome vorhanden sind, die ebenfalls negativ polarisiert sind (N, F oder O), jedoch nicht direkt an ein Wasserstoffatom gebunden sind (z.B.  $H_2SO_4$  und Alkansäuren). Die Agglomerationsneigung polymerer Pulverschüttungen beruht auf der Anlagerung von Hydrathüllen an der Oberfläche der Partikel. Die angelagerten Wassermoleküle bilden interpartikuläre H-Brücken und bewirken somit eine Agglomeration. Der Effekt lässt sich durch Vortrocknung des PMMA-Rohpulvers ebenfalls eliminieren.

### **“Ausfällen“ von Pioloform**

Gelangen Wassertropfen in die Pioloformlösung so bewirken diese eine Ausfällreakton. Es entstehen zähflüssige Schlieren, welche sich beim weiteren Rühren nicht wieder auflösen. Diese zähflüssigen Massen lassen sich nur sehr langsam trocknen und behalten ihre klebrige Konsistenz über Tage hinweg.

Aufgrund der Agglomeratbildung beim Beschichten mit Pioloform ist zu vermuten, dass eine ähnliche Reaktion im Reaktionstrichter auftritt. Durch die Oberflächenvergrößerung beim Zerstäuben des Pioloforms verursacht die Luftfeuchtigkeit einen ähnlichen Effekt. Bevor und während sich zerstäubtes Pioloform an die Pulverpartikel anlagern kann, nehmen die Pioloformtröpfchen Feuchtigkeit auf. Dies verhindert, dass das Lösungsmittel nach der Anlagerung von Pioloform auf den Pulverpartikeloberflächen sofort Abdampfen kann. Es

entsteht eine zähe klebrige Oberflächenschicht, die beim Kontakt einzelner Partikel im Reaktionstrichter zu deren Verklebung und somit zur Bildung von Agglomeraten führt. Der Effekt lässt sich durch den Einsatz eines Lufttrockners im Ansaugkanal der Anlage eliminieren. Gegebenenfalls muss zusätzlich sowohl die ionisierte Luft (siehe Kap.2.4.3) als auch die Luft zum Versprühen der Beschichtungslösung getrocknet werden.

### **Elektrostatische Anziehung**

Das Phänomen der elektrostatischen Aufladung führt speziell bei elektrisch nicht leitfähigen Partikeln zu unerwünschten Haftkräften. Insbesondere bei der Bewegung von staubförmigen Gütern treten elektrostatische Ladungen durch Reibung oder Stoß auf [37, 38]. Der Übertritt von Elektronen bei der Reibung unterschiedlicher Stoffe und somit die Aufladung der Partikel über elektrische Doppelschichten erfolgt bei sämtlichen Stoffarten. In diesem Fall gilt die Coehnsche Regel [39] gemäß der sich die Partikel mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv aufladen. Reiben jedoch stofflich gleiche Partikel aneinander, so können frei bewegliche Elektronen freigesetzt werden.

Im Reaktionstrichter sind die Pulverpartikel jedoch aus gleichem Material. Zu Beginn der Verwirbelung im Reaktionstrichter sind die Pulverpartikel elektrisch neutral. Da jedoch nur die Elektronen elektrisch leitfähig sind, befinden sich diese aufgrund ihrer gegenseitigen Abstoßung an den Partikeloberflächen. Die mechanische Reibung durch die Verwirbelung der Partikel im Reaktionstrichter bewirkt ein Herausreißen negativ geladener Mikropartikel aus der Partikeloberfläche. Im Reaktionstrichter häufen sich somit eine Vielzahl positiv und negativ geladener Partikel an. Zum Einen können sich diese Partikel gegenseitig anziehen und Agglomerate bilden, zum Anderen versuchen die Partikel sich über die Metallwandung des Reaktionstrichters zu entladen und haften daran. Dieses Anhaften ist von Dauer, da aufgrund der sehr schlechten elektrischen Leitfähigkeit der Kunststoffe diese sich nur sehr langsam entladen. Dieser Effekt führt dazu, dass die Partikel bei der Verwirbelung nicht separiert sind, sondern größere Komplexe bilden, die bei der Beschichtung zu Agglomeraten verklebt werden. Ein Beschichten einzelner isolierter Pulverpartikel ist somit nicht möglich.

Durch das Einblasen einer ausreichenden Menge ionisierter Luft in die Beschichtungskammer steht eine große Anzahl an positiven und negativen Ionen zur Verfügung. Diese leicht beweglichen Ionen werden von geladenen Partikeln angezogen und neutralisieren diese. Die elektrostatische Anziehung der Teilchen und das Haften an elektrisch leitenden Oberflächen (Reaktionstrichter, Metallfiltergewebe) wird dadurch minimiert.

Nur die Kombination von Lufttrocknungseinheit und Ionisierung führt dazu, dass der Beschichtungsprozess in der Wirbelbeschichtungsanlage stabil und schnell ablaufen kann.

### 2.3.6.3 Polymerpulverherstellung

Als Ausgangspulver für die Polymerpulverherstellung wurde PMMA Pulver der Fa. Esschem Europe Ltd. mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 35 µm verwendet (siehe Kap.2.3.2).

Mittels einer ungesättigten Pioloformlösung konnten 5 kg PMMA-Pulver in 4 h mit 2,5 Gew.% Pioloform beschichtet werden. Hierbei war die Pumpleistung der Zweistoffdüse am Maximum, eine weitere Erhöhung der Zufuhrleistung konnte mit der vorhandenen Apparatur nicht durchgeführt werden, ist aber prinzipiell möglich.

Durch die Verwendung einer Lufttrocknungseinheit und Ionisierungsvorrichtung wiesen die beschichteten Pulver keinerlei Agglomeration mehr auf. Die Pulverschüttungen waren optimal rieselfähig und konnten problemlos mit einer Klinge nivelliert werden. Der Beschichtungsvorgang konnte erheblich beschleunigt werden und lief absolut stabil.

Für die Druckversuche wurden jeweils mehrere Kilogramm PMMA-Pulver mit 1, 2,5, 5 und 7,5 Gew.% PMMA-Beschichtung hergestellt und im 3D-Druckprozess untersucht. Ziel der Untersuchungen war die Minimierung der Beschichtungsdicke, um die Kosten für die Beschichtung der PMMA-Pulver zu minimieren.

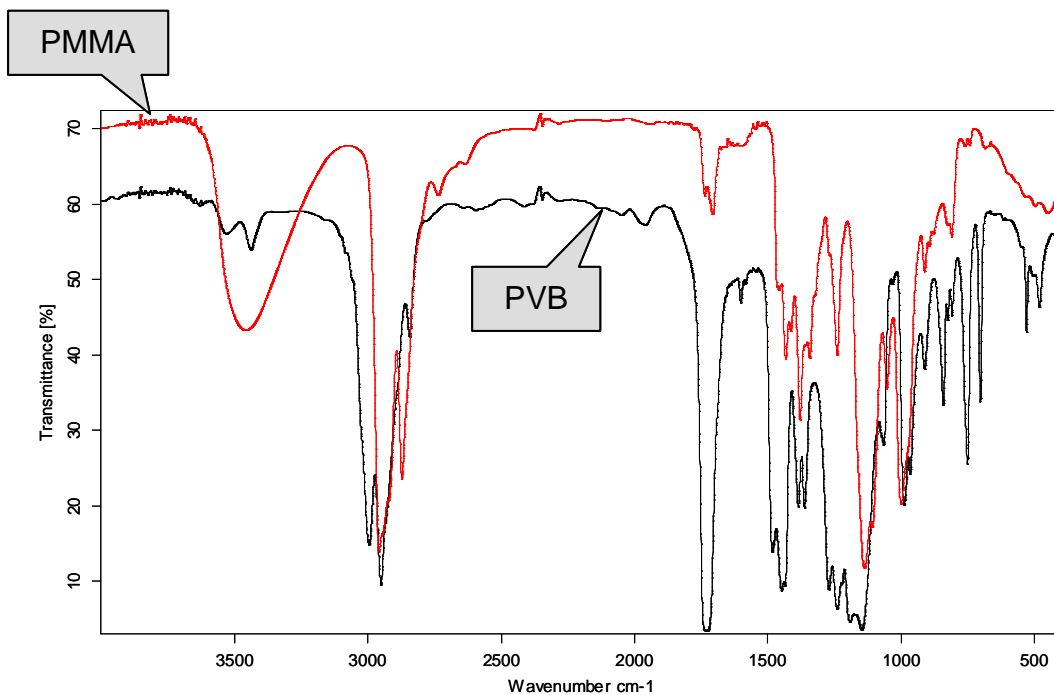
### 2.3.6.4 Überprüfung der beschichteten Pioloformmasse

Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Polymeren und deren Hilfsstoffen kann die infrarotspektrometrische Analyse verwendet werden [40, 41]. Die Deutung des erhaltenen Spektrums erfolgt anhand von Vergleichsspektren. Wichtig bei der quantitativen Infrarotspektrometrie ist, dass die einzelnen Polymerbestandteile des Pulvers und der dazugehörigen Beschichtung im Infrarotbereich unterschiedliche sich nicht überdeckende charakteristische Absorptionsbanden aufweisen. Die Ermittlung der Infrarotspektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer Equinox 55 der Fa. Bruker mit der dazugehörigen Auswertesoftware OPUS 3.1. Die gemessenen Spektren besitzen eine Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>. Zur Untersuchung der tatsächlich auf die PMMA-Partikel beschichteten Pioloformmasse wurde PMMA-Pulver mit 1, 2,5, 5, und 7,5 Gew% Pioloformpulver beschichtet (Tabelle 2.4). Die Pulver wurden in Aceton, einem Lösungsmittel, das sowohl PMMA als auch PVB gut löst, aufgelöst. Des Weiteren wurden PMMA- und Pioloform-Rohpulver zur Herstellung der Vergleichsprobe aufgelöst. Die Lösungen wurden anschließend auf einem Uhrglas verdampft und der entstandene Kunststoffilm spektroskopiert.

Der Vergleich der FT-IR-Spektren von Pioloform (Abb.2.11) und PMMA zeigt, dass das Polyvinylbutyral keine charakteristischen Absorptionsbanden in Bereichen aufweist, die im Spektrum von PMMA ohne Banden sind.

Bezeichnung	Bestandteile
A	PMMA-Rohpulver
B	Pioloform-Rohpulver
C	PMMA + 1 Gew.% Pioloform
D	PMMA + 2,5 Gew.% Pioloform
E	PMMA + 5 Gew.% Pioloform
F	PMMA + 7,5 Gew.% Pioloform

**Tabelle 2.4:** Untersuchte Pulverproben



M3870-06, Beschichtung, Polyvinylbutyral Film aus Lösung in Aceton

05/11/2002

M3870-05, Rohpulver PMMA Film aus Lösung in Aceton

05/11/2002

**Abb.2.11:** Überlagerung der FT-IR-Spektren von PVB und PMMA

Die Überlagerung beider Spektren zeigt deutlich, dass die Absorptionsbanden des PMMA die Banden des Pioloforms überdecken. Das Spektrum des mit 7,5 Gew% Pioloform (Probe F) beschichteten Pulvers lässt sich deshalb nicht vom reinen PMMA-Pulver unterscheiden. Mittels Infrarotspektroskopie lässt sich der Pioloformgehalt der beschichteten PMMA-Pulver somit nicht bestimmen.

Die Bestimmung der beschichteten Pioloformmenge erfolgte deshalb durch Extraktion des Pioloforms in einem Soxhlet-Extraktor in Anlehnung an DIN ISO 6427. Als Extraktionsmittel wurde Methanol eingesetzt, da Methanol nur Pioloform nicht aber PMMA auflöst. Die Extraktionszeit betrug 8h. Das Extrakt wurde anschließend 3h im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Bei der Extraktion des reinen PMMA wurden 1,9 Gew.% extrahiert. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Additive und niedermolekulare Bestandteile, die bei der Bestimmung der anderen Proben abgezogen wurden. Um dies zu überprüfen wurde PMMA-Pulver und Pioloform gemischt und extrahiert (Test 1 und Test 2), dabei gab sich nach Abzug der 1,9 Gew.% eine gute Übereinstimmung von Einwaage und Messergebnis. Die Methode ist somit sehr gut geeignet um den Pioloformgehalt von beschichteten PMMA-Pulvern schnell und einfach zu bestimmen. Tabelle 2.5 zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der durchschnittlich gemessenen und beschichteten Werte. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die gesamte, in der Beschichtungsapparatur zugeführte Pioloformmenge auf das PMMA-Rohpulver beschichtet wurde und somit kein Verlust durch dem Filter stattfindet.

Prüfmaterial	Extrahierbare Bestandteile [Gew.%]	Pioloformgehalt [Gew.%]	
		eingewogen	gemessen
Test 1	7,3	5,5	5,4
Test 2	4,7	2,7	2,8
C	3,35	1,0	1,45
D	4,15	2,5	2,25
F	9,9	7,5	8,0

**Tabelle 2.5:** Ergebnisse der Extraktion

### 2.3.6.5 Keramikpulverherstellung

Aus den Druckversuchen ergab sich eine optimale Beschichtungsmenge von 2,5 Gew.% Pioloform bezogen auf die PMMA Masse. Diese Menge war ausreichend, um beim Drucken entformbare feste Bauteile herzustellen. Um den Beschichtungsaufwand für Keramikpulver zu minimieren wurde in den Versuchen davon ausgegangen, dass eine gleichdicke Pioloformschicht auf den Keramikpartikeln notwendig ist. Für die Keramikpulverherstellung wurde Zirkonsilikat ( $ZrSiO_4$ ) der Fa. Helmut Kreuz GmbH mit einer durchschnittlichen Korngröße von 21  $\mu m$  eingesetzt. Zirkonsilikat ist Hauptbestandteil von Sandgussformen und Feingusschalen [29]. Die Schüttdichten der Pulver wurden nach DIN 53466 bestimmt.



Tabelle 2.6 zeigt die Berechnung der Beschichtungsmenge unter der Maßgabe ideal kugelförmiger Polymer- und Keramikpartikel. Die Schichtdicke  $z_{\text{PIO}}$  der Pioloformbeschichtung berechnet sich aus den Dichten von Pioloform ( $\rho_{\text{PIO}}$ ) und PMMA ( $\rho_{\text{PMMA}}$ ), der Korngröße des Ausgangspulvers ( $d_{\text{PMMA}}$ ) und der Beschichtungsmenge ( $\text{Pro}_{\text{PIO}}$ ) gemäß:

$$z_{\text{PIO}} = (d_{\text{ges}} - d_{\text{PMMA}}) / 2 \quad (1)$$

mit:	$d_{\text{PMMA}}$	Durchmesser des unbeschichteten PMMA-Partikels
	$d_{\text{ges}}$	Durchmesser des beschichteten Partikels
	$d_{\text{ges}}$	$= 2 (3/4 \cdot V_{\text{ges}} / \pi^{1/3}) \quad (2)$
	$V_{\text{ges}}$	Volumen des beschichteten Partikels
	$V_{\text{ges}}$	$= V_{\text{PMMA}} + V_{\text{PIO}} \quad (3)$
	$V_{\text{PMMA}}$	Volumen des unbeschichteten PMMA-Partikels
	$V_{\text{PIO}}$	Volumen der Beschichtung auf dem PMMA-Partikel
	$V_{\text{PMMA}}$	$4/3 \cdot \pi \cdot (d_{\text{PMMA}} / 2)^3 \quad (4)$
	$V_{\text{PIO}}$	$m_{\text{PIO}} / \rho_{\text{PIO}} \quad (5)$
	$m_{\text{PIO}}$	Masse des beschichteten Pioloform pro Partikel
	$\rho_{\text{PIO}}$	Dichte Pioloform
	$m_{\text{PIO}}$	$\text{Pro}_{\text{PIO}} \cdot m_{\text{PMMA}} \quad (6)$
	$m_{\text{PMMA}}$	Masse eines unbeschichteten PMMA-Partikels
	$\text{Pro}_{\text{PIO}}$	Verhältnis der gesamten Beschichtungsmasse Pioloform zur eingesetzten PMMA-Pulvermasse
	$m_{\text{PMMA}}$	$V_{\text{PMMA}} \cdot \rho_{\text{PMMA}} \quad (7)$
	$V_{\text{PMMA}}$	s.o.
	$\rho_{\text{PMMA}}$	Dichte PMMA

mit (2) bis (7) in (1) ergibt sich für die Beschichtungsdicke:

$$z_{\text{PIO}} =$$

$$2 (3/4 \cdot (4/3 \cdot \pi \cdot (d_{\text{PMMA}} / 2)^3 + \text{Pro}_{\text{PIO}} \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (d_{\text{PMMA}} / 2)^3 \cdot \rho_{\text{PMMA}} / \rho_{\text{PIO}}) / \pi^{1/3} - d_{\text{PMMA}}) / 2$$

Die Beschichtungsdicke bei dem eingesetzten PMMA Pulver, beträgt bei 2,5 Gew.% Pioloformbeschichtung nur 0,156  $\mu\text{m}$ . Für die gleichdicke Beschichtung auf kugelförmigen  $\text{ZrSiO}_4$ -Partikeln wären somit 1,073 Gew.% Pioloformbeschichtung notwendig. Die Versuche zeigten jedoch, dass die mit dieser Pioloformmenge beschichteten Keramikpulver nicht rieselfähig sind.

Der Grund liegt in den spratzigen Kornformen der Keramikpartikel, die keine homogene, die Oberfläche der Pulverpartikel benetzende Pioloformbeschichtung zulassen. Somit ist eine Wasseraufnahme und Agglomeration der Pulverpartikel nicht zu unterbinden. Erst eine Beschichtung von ca. 5 Gew.% Pioloform® BN18 führt zu rieselfähigen, im 3D-Druckprozess einsetzbaren Pulvern.

PMMA Partikeldurchmesser	35	µm
PMMA Dichte	1,19	g*cm <sup>-3</sup>
PMMA Schüttdichte	55	%
ZrSiO <sub>4</sub> Partikeldurchmesser	21	µm
ZrSiO <sub>4</sub> Dichte	4,65	g*cm <sup>-3</sup>
ZrSiO <sub>4</sub> Schüttdichte	40	%
Pioloform® Dichte	1,1	g*cm <sup>-3</sup>
Pioloform Beschichtung für PMMA	2,5	Gewicht %
Durchmesser beschichtetes PMMA-Partikel	35,313	µm
Beschichtungsdicke für PMMA	0,156	µm
Pioloform Beschichtung für ZrSiO <sub>4</sub>	1,073	Gewicht %

**Tabelle 2.6:** Berechnung der äquivalenten Beschichtungsmenge für Zirkonsilikat

## 2.4 Druckversuche

### 2.4.1 Ermittlung der notwendigen Druckflüssigkeitsmenge

Zur Abschätzung der notwendigen Druckflüssigkeitsmenge wurde in mit 2,5 Gew.% Pioloform® BN18 beschichtetes PMMA-Pulver so viel Isopropanol bzw. Ethanol eingerührt bis ein zähe formbare Masse entstand. Diese Menge Lösungsmittel ist notwendig, um nach dem Abdampfen des Alkohols einen festen Zusammenhalt der Pulverpartikel zu gewährleisten. Die Verdampfung des Alkohols bis zum Auftreffen auf die Pulverbettoberfläche wurde bei der näherungsweise Abschätzung der Lösungsmittelmenge nicht berücksichtigt. Bei 50g beschichtetem Pulver sind 15 g Isopropanol bzw. 16,5 g Ethanol notwendig. Dies entspricht 30 bzw. 33 Gew.% Druckflüssigkeitszufuhr pro bedruckter Pulvermasse. Tabelle 2.7 zeigt die berechneten Werte der Tröpfchengröße in Abhängigkeit der zu druckenden Schichtdicke und der Druckauflösung dpi (dots per inch, Tröpfchen pro Zoll) für Isopropanol.

Die Berechnung zeigt deutlich den Einfluss der Schichtdicke und der dpi auf die benötigte Tröpfchengröße. Eine Halbierung der dpi führt zur Vervierfachung der notwendigen Tröpfchengröße, während die Halbierung der Schichtdicke ebenfalls zu Halbierung der benötigten Tröpfchengröße führt.

Schichtdicke	mm	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05
Auflösung	dpi	300	450	600	300	450	600
Dichte PMMA	g/mm <sup>3</sup>	1,19E-03	1,19E-03	1,19E-03	1,19E-03	1,19E-03	1,19E-03
Schüttdichte PMMA		0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Dichte Isopropanol	g/mm <sup>3</sup>	8,00E-04	8,00E-04	8,00E-04	8,00E-04	8,00E-04	8,00E-04
Pulvermasse pro inch <sup>2</sup>	g	4,22E-02	4,22E-02	4,22E-02	2,11E-02	2,11E-02	2,11E-02
Lösungsmiteinsatz	%	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Dots pro inch <sup>2</sup>		90000	202500	360000	90000	202500	360000
Tröpfchengewicht	ng	140,75	62,56	35,19	70,38	31,28	17,59
Tröpfchenvolumen	pl	175,94	78,20	43,99	87,97	39,10	21,99

**Tabelle 2.7:** Berechnung der theoretischen Tröpfchengröße

## 2.4.2 Druckkopfauswahl

Für die Druckversuche wurde ein Druckkopf für 100 µm Schichten bei 600 dpi ausgewählt. Eingesetzt wurde aus diesem Grund ein konventioneller Hewlett Packard 500 Druckkopf der als Druckflüssigkeit eine Druckfarbe auf Isopropanolbasis druckt. Der Druckkopf verfügt über 48 Düsen und produziert ca. 60 pl Einzeltröpfchenvolumen (Messung der Fa. Generis) bei notwendigen 44 pl. Die somit gedruckte Flüssigkeitsmenge wurde bewusst größer gewählt, da aufgrund der kleinen Tröpfchen und den damit verbundenen großen Oberflächen Verdunstungsverluste der Isopropanoltröpfchen bis zu deren Auftreffen auf die Pulverbettoberfläche zu erwarten sind. Der Druckkopf verfügt über 4 cl Füllvolumen.

Der Druckkopf verfügt über einen unter Druck stehenden flexiblen Sack der die Druckflüssigkeit unter leichtem Druck hält und somit den Düsen zuführt. Nach der Entleerung des Vorratsbehälters muss dieser erneut geöffnet und gefüllt werden, eine kontinuierliche Druckflüssigkeitszufuhr ist nicht möglich. Für die Versuche wurde der Druckkopf aufgebohrt und die enthaltene Druckflüssigkeit mit Isopropanol ausgespült. Anschließend wurde die neue Drucksubstanz in den Vorratsbehälter eingefüllt und das Loch mit Klebeband verschlossen. Die Düsen des Druckkopfs arbeiten nach dem von der Fa. Canon entwickelten Bubble-Jet Verfahren, welches auf dem Prinzip der Dampfblasenbildung beruht. Alle Düsen des Druckkopf sind mit elektrischen Heizelementen versehen. Elektrische Impulse verursachen einen Temperaturanstieg und somit Dampfblasen, die sogenannten Bubbles, die die Flüssigkeitströpfchen aus der Düse austreiben.

Die realisierte Druckfrequenz in den Versuchen betrug 1 kHz. Dies bedeutet eine Druckgeschwindigkeit von ca. 42 mm/s bei einer Druckbreite von ca. 2 mm.

## 2.4.3 Anlagenentwicklung

### 2.4.3.1 Druckkopf

Für die Druckversuche wurde eine Versuchsanlage der Fa. Generis (Abb.2.15) mit 450 x 450 x 150 mm Bauraum gemietet. Bei der Anlage handelt es sich um einen 3D-Drucker zur Erprobung von Sanddruckmaterialien. Für die Versuche wurde die Anlage von Generis mit einem HP 500 Druckkopf mit Druckrichtungskorrektur (siehe Kap.2.4.4) ausgerüstet. Stellt man die Düsen des HP 500 Druckkopfs senkrecht zur Druckrichtung so ergibt sich eine Druckauflösung von 300 dpi senkrecht zur Druckrichtung. Für eine Auflösung von 600 dpi ist es notwendig den Druckkopf um 60° zu drehen, damit die Düsen nur die halbe Fläche überstreichen (siehe Abb.2.12). Diese geometrische Veränderung der Düsenstellung führt jedoch dazu, dass die Ansteuerung jeder einzelnen Düse softwaretechnisch korrigiert werden müsste. Aufgrund des hohen Aufwands hierfür wurde in den durchgeführten Druckversuchen darauf verzichtet. Die maximal mögliche Druckauflösung betrug somit 300 x 600 dpi.

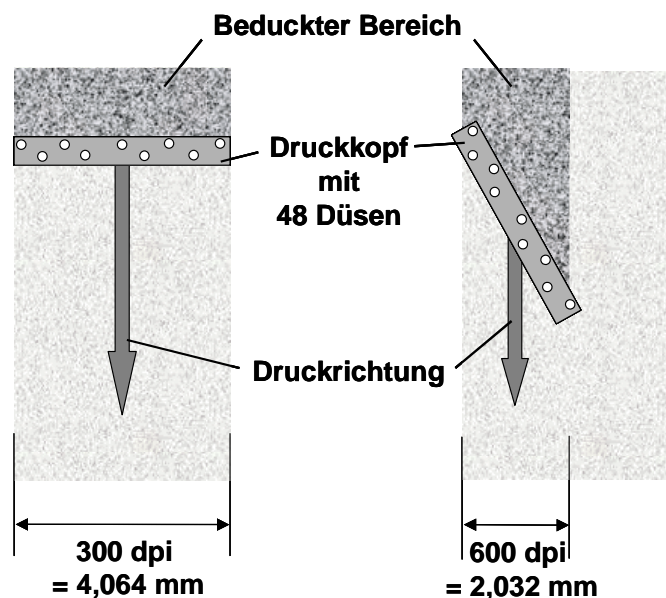
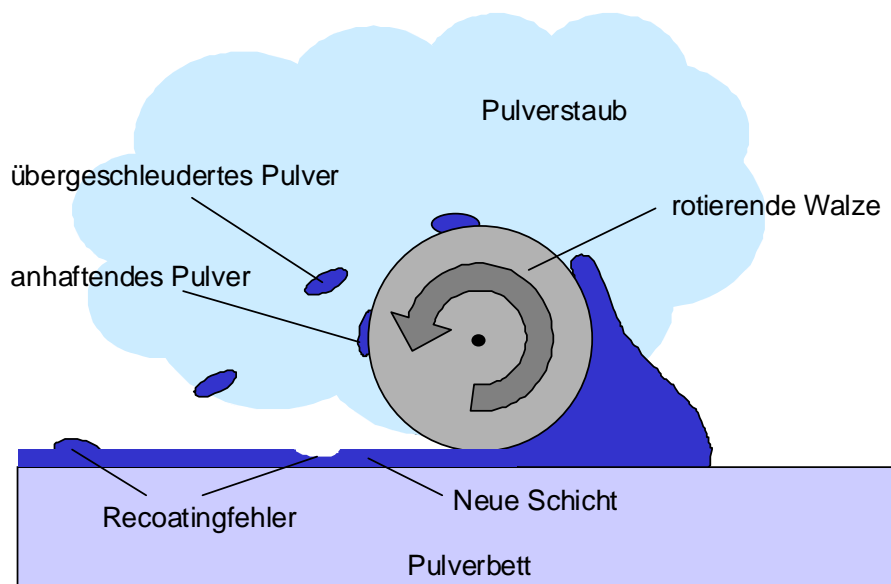


Abb.2.12: Einstellung der dpi durch geänderte Druckkopfmontage beim HP 500 Druckkopf

### 2.4.3.2 Recoatingeinheit

Mit der vorhandenen Hardwarekonfiguration der Anlage war es nicht möglich die beschichteten Pulvermaterialien in ausreichender Qualität zu drucken. Insbesondere die Recoatingeinheit, welche aus einer einfachen geraden Nivellierklinge bestand, konnte nicht verwendet werden und war hierfür neu zu entwickeln. Aus diesem Grund wurden Vorversuche auf einem Z402 Drucker der Fa. Z Corporation durchgeführt. Das Recoatingsystem besteht aus einer gegenläufig rotierenden Walze, die das Pulver vor sich aufwirft (Abb.2.13).

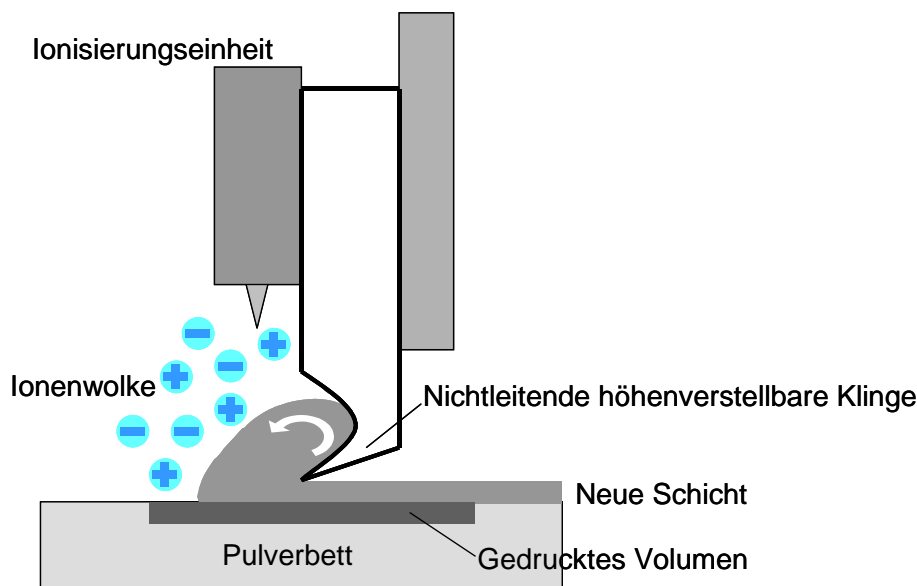


**Abb.2.13:** Probleme beim Einsatz des Recoatingverfahrens der Fa. Z Corporation

Bei der Verwendung von Z Corporation Standardmaterialien wird das Pulver aufgrund der gegenläufigen Rotation der Walze mitgerissen, hochgeworfen und fällt wieder vor der Walze herunter. Dies führt dazu, dass das Pulver locker vor der Walze rieselt. Gleichzeitig wird verhindert, dass erhöhte Reibungskräfte durch eine Pulververdichtung am Walzengrund eine Verschiebung bereits gedruckter Bauteile bewirken.

Bei der Verwendung beschichteter Pulverschüttungen treten jedoch Probleme auf. Aufgrund der guten Rieselfähigkeit der Pulverschüttungen werden durch die notwendige gegenläufige Rotation Pulverpartikel aufgewirbelt und bilden eine Staubwolke. Die Staubpartikel gelangen an die Düsen und bewirken deren Verkleben und Verstopfen. Des Weiteren wird durch die mechanische Bewegung der Pulverpartikel die elektrostatische Aufladung begünstigt. Elektrostatisch aufgeladenes Pulver haftet an der Kunststoffwalze und verursacht

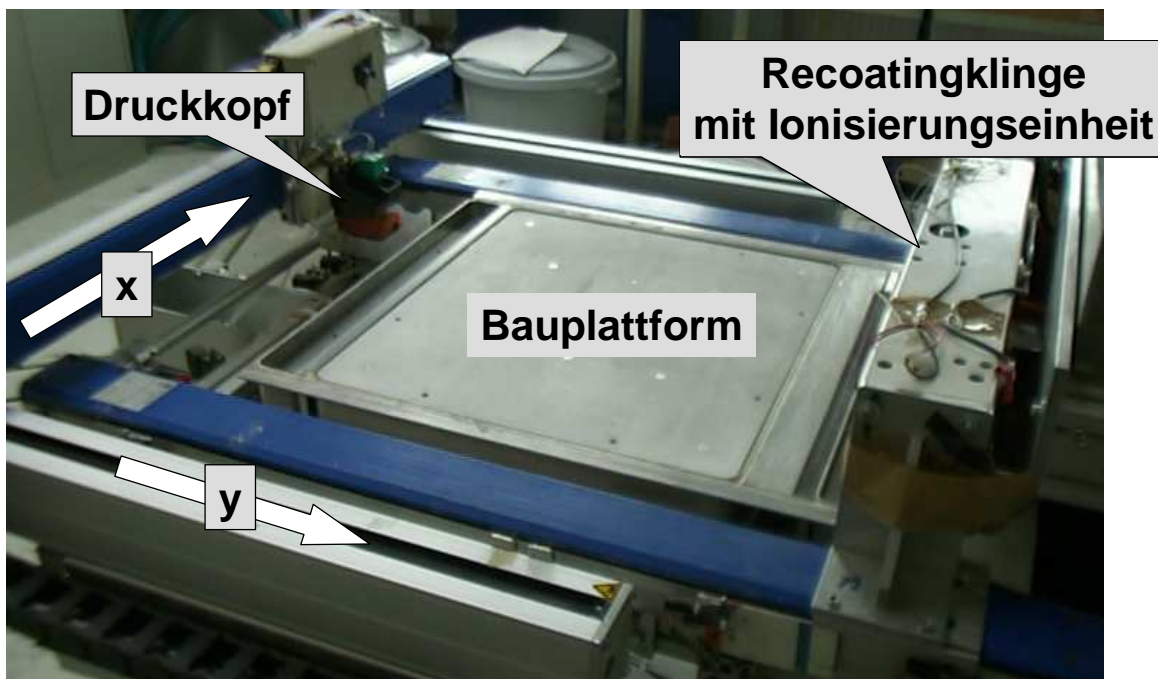
Eindruckstellen auf der bereits geglätteten Pulveroberfläche. Des Weiteren wird aufgewirbeltes und agglomeriertes Pulver auf die glattgestrichene Pulverbettoberfläche geschleudert und verursacht somit Unebenheiten. Besonders kritisch ist, wenn diese Pulveranhäufungen an bedruckten Stellen der Pulverbettoberfläche liegen, da diese durch die Druckflüssigkeit verfestigt und beim neuerlichen Pulverauftrag verschoben oder herausgerissen werden können. Um eine optimal glatte Pulverbettoberfläche zu erzeugen war es notwendig eine neue auf die Anforderungen des beschichteten Pulvers optimierte Beschichtungseinheit einzusetzen.



**Abb.2.14:** Optimierte Recoatingeinheit für pulverbettbeschichtete Pulvermaterialien

Die entwickelte Recoatingeinheit besteht aus einer Klinge an deren Kante eine kreisförmige Vertiefung mit ca. 4mm Radius eingefräst ist. Dies führt dazu, dass das Pulver vor der Klinge in einer walzenförmigen Bewegung geführt wird. Über der Klinge befindet sich eine Ionisierungseinheit der Fa. Planex GmbH (Stange Typ 915, Länge 400 mm). Die Ionisierungseinheit erzeugt durch Hochfrequenzentladung eine Ionenwolke bestehend aus negativ und positiv geladenen Luftbestandteilen. Diese leicht beweglichen Ionen gelangen zu elektrostatisch aufgeladenen Pulverpartikeln, neutralisieren diese und verhindern somit deren Agglomeration durch elektrostatische Aufladung. Die Pulver rieseln somit optimal und die Anhaftung an Oberflächen wird minimiert. Da sich die Ionen wieder gegenseitig entladen hat die Ionenwolke jedoch nur eine begrenzte Ausdehnung. Zudem geben die Ionen ihre Ladung an elektrisch leitfähige Materialien insbesondere Metalle ab. Um die Wirkung der Ionenwolke zu optimieren ist die Klinge elektrisch nichtleitend auszulegen. Als Materialien können Keramiken (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und Kunststoffe oder auch beschichtete

Metallklingen eingesetzt werden. Für die Versuche wurde die Klinge aus Kostengründen aus PET gefräst. In einer industriell eingesetzten Anlage sollte die Klinge aufgrund der zu erwartenden Abrasion, vor allem beim Einsatz von Keramikpulver, aus Keramik hergestellt werden. Die Einstellung der Ionisiereinheit erfolgt über die Montagehöhe. Hierbei ist die Ionisiereinheit in genau der Höhe zu fixieren, in der die Stoßenergie der Ionen nicht ausreicht, um Pulverpartikel aufzuwirbeln. In Verbindung mit einer richtig eingestellten Ionisierungseinheit ermöglicht die entwickelte Recoatingklinge das Nivellieren absolut glatter Oberflächen bei pioloformbeschichteten Pulvern aus Polymeren und Keramiken.



**Abb.2.15:** Umgebaute Versuchsanlage der Fa. Generis

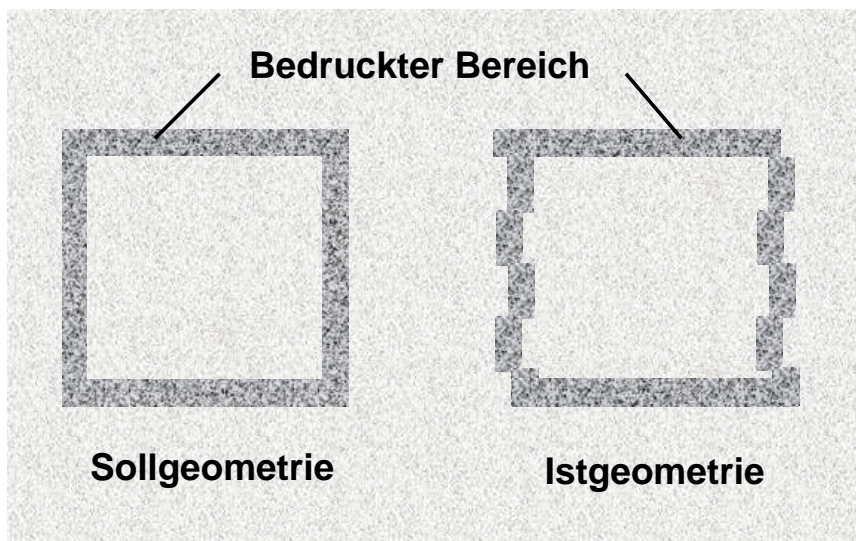
#### 2.4.4 Druckrichtungskorrektur

Die in den ersten Versuchen hergestellten Bauteile wiesen je nach eingestellter Druckauflösung eine regelmäßige Oberflächenstrukturierung auf, so dass ein systematischer Fehler in der Druckersteuerung vermutet werden konnte. Um diesen Effekt zu präzisieren wurde als Druckflüssigkeit Isopropanol mit einer geringen Menge an Tinte versetzt. Der Effekt kann dadurch in einer Einzelschicht sichtbar gemacht werden. Abb. 2.16 zeigt einen Ist-Soll-Vergleich des entstehenden Druckbilds.

Das Druckbild entsteht durch die unterschiedliche Verfahrgeschwindigkeit und Verfahrrichtung des Druckkopfs. Verlassen die Flüssigkeitströpfchen die Düse, so werden sie mit der Vorschubgeschwindigkeit des Druckkopfs nach vorne geschleudert und beschreiben zwischen dem Auslösezeitpunkt  $t_1$  des Tröpfchens und dem Auftreffzeitpunkt  $t_2$

eine Wurfparabel. Der Auftreffpunkt der Pulvertröpfchen auf die Oberfläche ist somit abhängig von (Abb.2.17):

- der Verfahrensgeschwindigkeit (Druckfrequenz) des Druckkopfs,
- der Verfahrrichtung des Druckkopfs,
- dem Luftwiderstand der Tröpfchen
- und der Position des Druckkopfs über der Pulverbetttoberfläche.

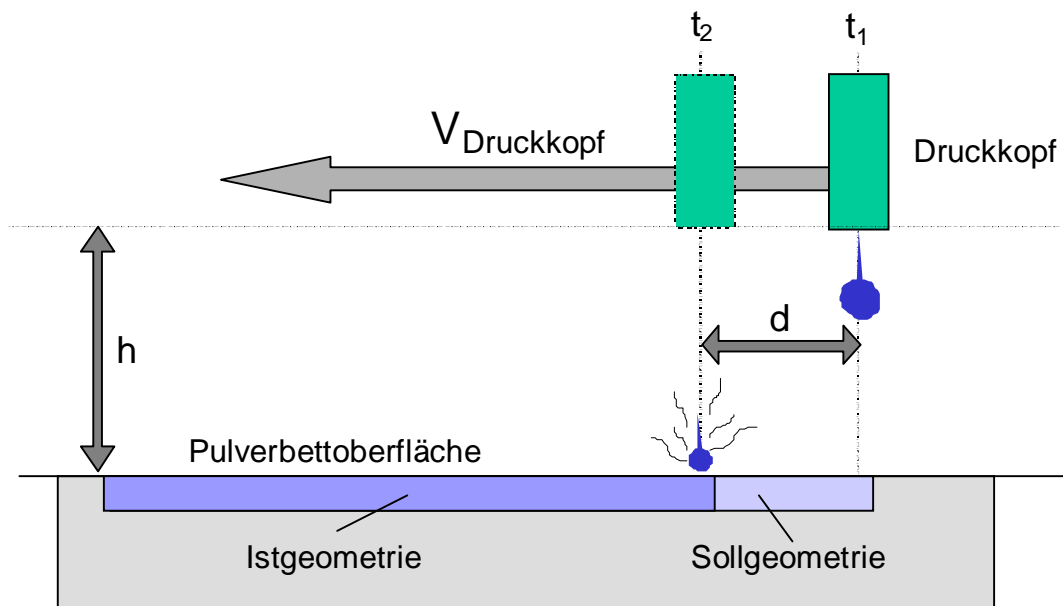


**Abb.2.16:** Ist-Soll-Vergleich des Druckbildes

Um dennoch Teile mit hoher Genauigkeit herzustellen, ist ein Faktor zur Druckkorrektur in der Software der Anlage adaptiert. Dieser Korrekturfaktor verschiebt den Zeitpunkt des Druckbeginns, je nachdem ob der Druckkopf nach links oder nach rechts verfahren wird. In den Versuchen wurde der Korrekturfaktor experimentell ermittelt. Hierzu wurde die in Abb.2.16 beschriebene Geometrie so lange auf ein, auf der Pulverbetttoberfläche gespanntes Papier gedruckt, bis mit der Lupe kein Druckrichtungsversatz mehr sichtbar war.

Die durchgeführten Versuche zeigten, dass sich mit der Einstellung der Düsenhöhe über der Pulverbetttoberfläche auch die Tröpfchengröße einstellen lässt. Da mit der vorhandenen Druckkopfeinstellung nur 300 x 600 dpi gedruckt werden konnte, führte eine Veränderung der Düsenhöhe um wenige Millimeter schon dazu, dass das Lösungsmittelvolumen, das die Pulverbetttoberfläche erreichte nicht mehr ausreichend war, um das gewünschte Anlösen der Beschichtung zu bewirken. Eine Düseneinstellung von ca. 2 mm über der Oberfläche des Pulvers erwies sich als optimal.





**Abb.2.17:** Einflussparameter auf den Druckrichtungsversatz

### 2.4.5 Entwicklung der Druckflüssigkeit

Folgende Anforderungen wurden an die Entwicklung der Druckflüssigkeit gestellt:

- Herstellung eines festen Verbunds der benetzten Partikel
- Optimierung der Diffusion der Druckflüssigkeit im Pulverbett. Die Eindringtiefe der Druckflüssigkeit muss einerseits tief genug sein, um einen festen Verbund übereinanderliegender bedruckter Schichten zu erzeugen, andererseits soll die Druckflüssigkeit nicht zu tief eindringen, damit die Einzelschichten nicht zu dick werden (sogenannter Downskin Effekt) und die Druckflüssigkeit nicht zur Seite diffundiert (unscharfe Bauteilränder).
- Ein ausreichend schnelles Abdampfen des Lösungsmittels in der Druckflüssigkeit muss gewährleistet sein.

Zur Erprobung der Druckflüssigkeit wurde in einen HP 500 Druckkopf ein ca. 2 mm großes Loch gebohrt und die vorhandene Druckflüssigkeit entfernt. Zur vollständigen Reinigung und Füllung des Druckkopfvolumens wurde der entsprechende Alkohol mit einer Injektionsnadel durch die Öffnung eingespritzt und die Öffnung abschließend mit Klebeband verschlossen. Die dabei entstandenen Luftblasen an den Düseneingängen verhindern, dass die Druckflüssigkeit an die Düseneingänge gelangt und gefördert werden kann. Die Düsenaustritte wurden aus diesem Grund durch Anpressen eines weichen Silikonschlauchs mit Vakuum beaufschlagt bis die Luftblasen abgesaugt und Lösungsmittel wieder angesaugt wurde.

Druckversuche mit reinem Alkohol (Isopropanol und Ethanol) führten nicht zu dem gewünschten Druckergebnis. Die erzeugten Bauteile wiesen keine ausreichende Festigkeit auf und die Oberfläche erschien geometrisch undefiniert (Abb.2.18).



**Abb.2.18:** Unscharfe Bauteilränder beim Drucken mit reinem Isopropanol

Des Weiteren wurden Druckversuche mit Tetrahydrofuran, Buthyl- und Methylacetat und Aceton durchgeführt, die ebenfalls keine Verbesserung des Druckergebnisses bewirkten. Die untersuchten Flüssigkeiten lösen die Pioloformbeschichtung zwar sehr gut an, neben der Erzeugung von giftigen Dämpfen zerstören diese Substanzen jedoch teilweise das Druckkopfsystem.

Um die Effekte beim Einsatz von Ethanol und Isopropanol genauer zu untersuchen, wurden bei der Füllung der Druckköpfe einige Tropfen der vorher entnommenen Druckflüssigkeit zugegeben. Mit Hilfe einer Lupe konnte beobachtet werden, dass sich an den Rändern der nun farbigen Druckbereiche Fließfiguren, ähnlich bei der Verwendung von ungeeignetem Druckpapier bei Tintenstrahldruckern, bildeten. Dieser Effekt führt dazu, dass Pulverpartikel außerhalb des zu druckenden Bauteilvolumens an der Oberfläche des Bauteils anhaften und somit keine scharf begrenzten Bauteiloberflächen erzeugt werden können. Das Recoaten bedruckter Bereiche ohne ein Anhaften des Pulvers war sofort möglich, da der eingebrachte Alkohol sehr schnell verdunstet war. Da die durch die Düsen ausgebrachte Alkoholmenge bei den Vorversuche ausreichend war, um einen festen Zusammenhalt der Partikel zu erzeugen, liegt der Schluss nahe, dass die Wechselwirkungszeit des Alkohols mit der Pioloformbeschichtung nicht ausreichend ist, und deshalb die Pioloformschicht nicht optimal

angelöst wird. An die Entwicklung der Druckflüssigkeit waren deshalb folgende spezielle Anforderungen zu stellen:

- Langsameres Abdampfen der Druckflüssigkeit als reiner Alkohol um ein vollständiges Anlösen der Drucksubstanz zu ermöglichen
- Erhöhte Oberflächenspannung bzw. Viskosität im Vergleich zu reinen Alkoholen

Um das Anlösen und Verkleben der Pioloformbeschichtung der Pulverschüttungen zu gewährleisten muss die Drucksubstanz auf Basis eines Lösungsmittels für Pioloform entwickelt werden. Als Grundsubstanz wurde deshalb Isopropanol gewählt. Um jedoch ein langsames Verdampfen der Druckflüssigkeit zu gewährleisten kann dem eingesetzten Isopropanol eine in Isopropanol lösliche Substanz zugesetzt werden, welche bei den vorgegebenen Umgebungsbedingungen ( $p$ ,  $T$ ) keine dampfförmige Phase bildet. Dem Verdunstungsmechanismus von Isopropanol liegt dann ein Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Mischphase  $\alpha$  (Isopropanol/gelöster Substanz) und einer dampfförmigen reinen Phase  $\beta$  (Isopropanol) zugrunde [42], da die Löslichkeit der aufgelösten Substanz in der Gasphase des Gemisches so gering ist, dass die Eigenschaften dieser Phase praktisch nicht beeinflusst werden. Schließt man chemische Reaktionen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel aus (ideale Mischung) besteht das System aus zwei Komponenten und zwei Phasen. Nach der Gibbschen Phasenregel ergibt sich somit die Anzahl  $F$  an Freiheiten unter der man die Anzahl der Zustandsvariablen versteht, die voneinander unabhängig variiert werden kann, ohne dass dadurch eine Phase verschwindet:

$$F = K - P + 2$$

Mit:

$K = 2$	Anzahl der Komponenten
$P = 2$	Anzahl der Phasen

Unter der Voraussetzung, dass keine chemischen Reaktionen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ablaufen, ergeben sich nach der Gibbschen Phasenregel somit 2 Freiheiten. Ist zum Beispiel der Molenbruch  $x_{\text{Sub}}$  (Molenbruch  $x_i$  bestimmt den Bruchteil der Stoffmenge  $n_i$  von der Stoffmenge des gesamten Systems, d.h.  $x_i = n_i / \sum n_i$ ) der gelösten Substanz ( $x_{\text{iso}}$  des Isopropanols ist aufgrund  $\sum x_i = 1$  somit auch bestimmt) und die Temperatur festgelegt, so ist damit auch der Gleichgewichtsdampfdruck festgelegt.

Da der Stoffübergang zwischen den Phasen im vorliegenden System auf das Lösungsmittel beschränkt ist, kann man sich bei der Anwendung der Gleichgewichtsbedingung auf die Lösungsmittelkomponente beschränken. Das chemische Potenzial  $\mu$  ( $\mu$  entspricht der

molaren freien Enthalpie eines Stoffes) des Lösungsmittels ist somit in beiden Phasen (Mischphase  $\alpha$  und und ideales Gas  $\beta$ ) im Gleichgewichtszustand gleich. Somit gilt:

$$\mu_{\text{ISO}}^{\alpha} = \mu_{\text{ISO}}^{\beta} \quad (1)$$

mit:  $\mu_{\text{ISO}}^{\alpha}$  chem. Potenzial von Isopropanol in der Mischphase  
 $\mu_{\text{ISO}}^{\beta}$  chem. Potenzial von Isopropanol in der Gasphase

Die Phase  $\alpha$  (Lösung) ist eine Mischphase, das chemische Potenzial der Lösungsmittels ergibt sich gemäß:

$$\mu_{\text{ISO}}^{\alpha}(p, T) = \mu_{\text{ISO}}^*(p, T) + R \cdot T \cdot \ln(x_{\text{ISO}}) \quad (2)$$

D.h. das chemische Potenzial des Isopropanols in der Mischphase ist gleich dem chemischen Potenzial von Isopropanol in der reinen Phase (unter gleichem  $p$  und  $T$ ) verringert um  $R \cdot T \cdot \ln(x_{\text{ISO}})$ . Dies gilt für ideale Mischungen. Betrachtet man reale Mischungen, so ist der Molenbruch  $x_{\text{ISO}}$  durch die Aktivität  $a$  zu ersetzen.

$$a_{\text{ISO}} = f_{\text{ISO}} \cdot x_{\text{ISO}} \quad (3)$$

Aktivität und Molenbruch sind durch den Aktivitätskoeffizienten  $f_{\text{ISO}}$  miteinander verbunden, der den Unterschied zwischen realem und idealem Verhalten repräsentiert und eine Funktion von  $p, T$  und allen Molenbrüchen ist. Für den Grenzfall einer idealen Mischung ist  $f_{\text{ISO}} = 1$ .

$$\mu_{\text{ISO}}^{\alpha}(p, T) = \mu_{\text{ISO}}^*(p, T) + R \cdot T \cdot \ln(a_{\text{ISO}}) = \mu_{\text{ISO}}^*(p, T) + R \cdot T \cdot \ln(x_{\text{ISO}}) + R \cdot T \cdot \ln(f_{\text{ISO}}) \quad (4)$$

$\mu_{\text{ISO}}^*(p, T)$  ist dabei das chemische Potenzial des reinen Isopropanols im gleichen Aggregatzustand und bei gleichem  $p$  und  $T$  wie die Mischphase.

Die Dampfphase ist eine reine Phase, so dass  $\mu_{\text{ISO}}^{\beta}$  in Gleichung (1) mit dem chemischen Potential der reinen Phase identisch ist.

$$\mu_{\text{ISO}}^{\beta} = \mu_{\text{ISO}}^{\beta*} \quad (5)$$

Mit Gleichung (5) und (4) in Gleichung (1) eingesetzt folgt:

$$\mu_{\text{ISO}}^{\beta*} = \mu_{\text{ISO}}^*(p, T) + R \cdot T \cdot \ln(a_{\text{ISO}})$$

als Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Lösung und der Dampfphase der Lösungsmittels. Da das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung kleiner als im reinen Lösungsmittel ist, muss somit das chemische Potenzial der Dampfphase über der Lösung auch kleiner als über dem reinen Lösungsmittel sein. Dies entspricht somit einem niedrigeren Gleichgewichtsdampfdruck und führt dazu, dass das Lösungsmittel aus der Lösung langsamer verdunstet. Die relative Erniedrigung des Dampfdrucks des

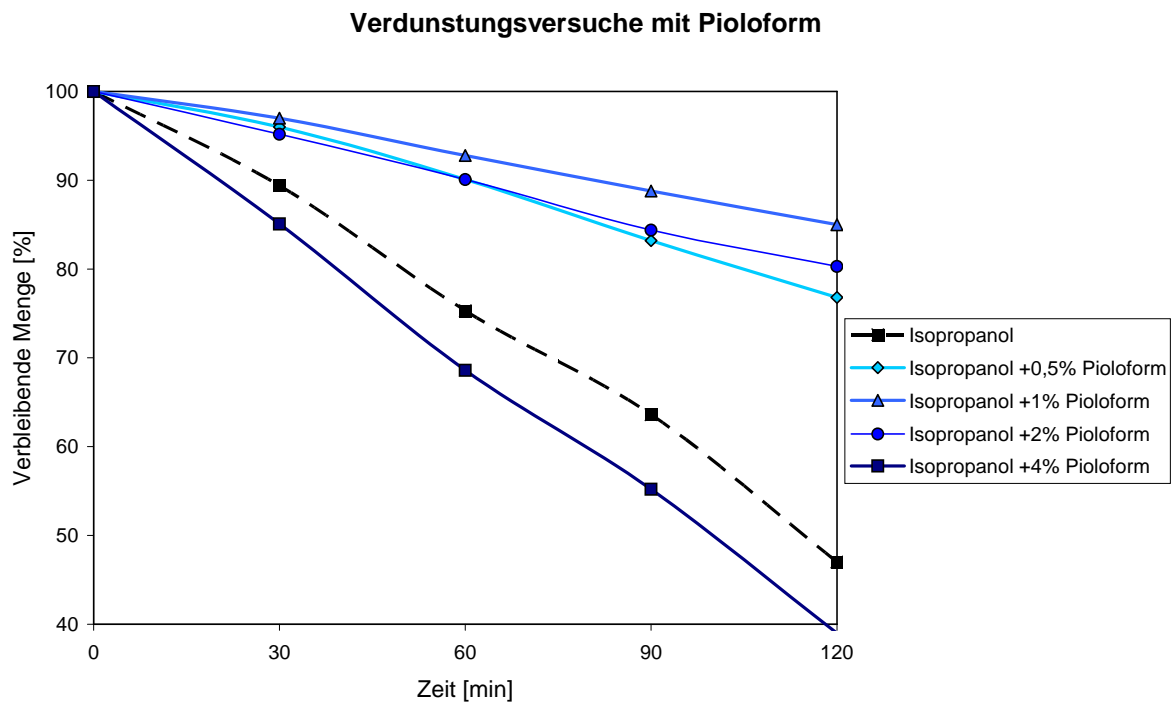
Lösungsmittels ist gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes (Raoult'sches Gesetz). Das Gesetz spiegelt das ideale Verhalten von Lösungen. Bei realen Lösungen ist das Gesetz der Grenzfall für sehr verdünnte Lösungen.

Da Versuche bei der Pioloformbeschichtung von PMMA zeigten, dass durch die Zugabe von Pioloform zu einer deutlichen Zunahme der Oberflächenspannung und Viskosität der Isopropanolmischung führt, wurden in einer ersten Versuchsphase Mischungen von Isopropanol und Pioloform untersucht. Um die Auswirkung des zugemischten Pioloforms auf das Verdunstungsverhalten von Isopropanol zu untersuchen, wurden Verdunstungsversuche an den Mischungen durchgeführt (Abb.2.19 und Abb.2.20). Hierfür wurden fünf zylindrische PE Gefäße (150 mm Durchmesser) mit jeweils 100 g Lösung gefüllt und die Probenbehälter in einem Trockenschrank bei 0% Luftfeuchte und einer Temperatur von 50°C gelagert. Das verbleibende Füllgewicht wurde alle 30 min mit einer elektronischen Waage bestimmt. Untersucht wurden folgende Mischungen mit Pioloform® BN18 :

- 100% Isopropanol
- 99,5% Isopropanol + 0,5% Pioloform
- 99% Isopropanol + 1% Pioloform
- 98% Isopropanol + 2% Pioloform
- 96% Isopropanol + 4% Pioloform

(alle Angaben in Gew.%)

Die Versuche zeigen, dass sich bis zu einem Anteil von ca. 1 Gew.% Pioloform®BN18 eine langsamere Verdunstung des Isopropanols einstellt, danach steigt die Verdunstungsrate wieder an. Bei 4 Gew.% Pioloform stellt sich eine schnellere Verdunstung ein als bei reinem Isopropanol. Die Verdunstung von Isopropanol/Pioloformmischungen folgt somit schon bei geringen Zugaben von Pioloform nicht mehr dem Raoult'schen Gesetz.

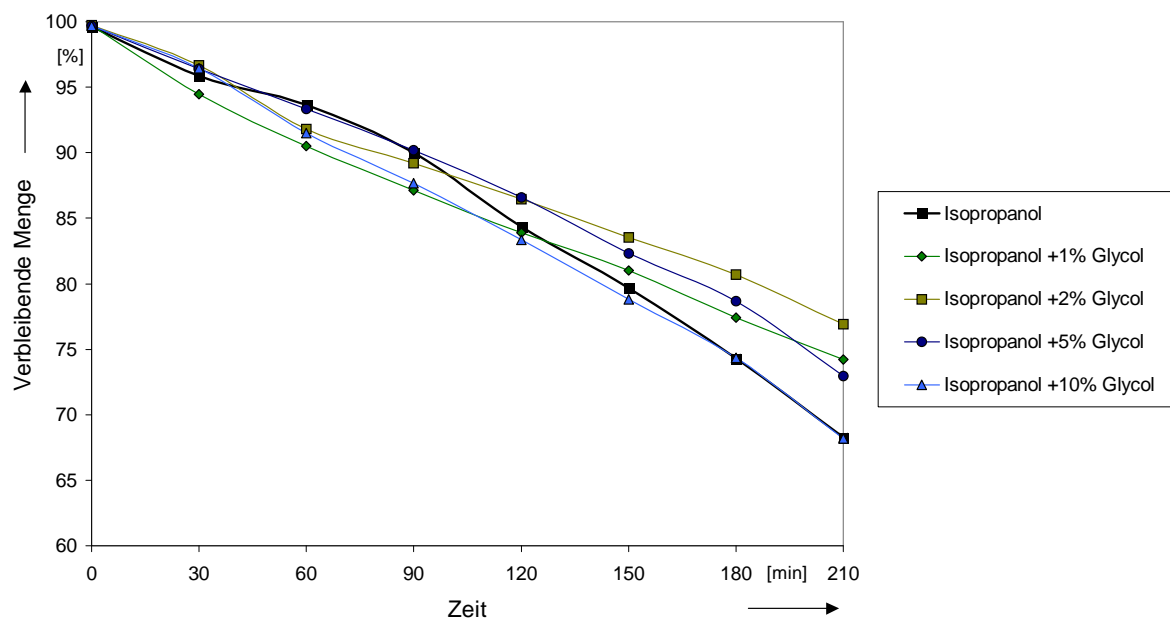


**Abb.2.19:** Verdunstungsversuche mit Pioloform

Die Druckversuche mit Isopropanol/Pioloformmischungen führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Zwar traten keine Fließfiguren mehr auf, jedoch verklebten selbst bei geringen Pioloformkonzentrationen < 1 Gew.% die Düsenaustritte und mussten deshalb ständig mit Alkohol gereinigt werden. Um eine Verstopfung der Druckdüsen zu vermeiden wurde das Verdunstungsverhalten von Isopropanolmischungen mit den Mehrfachalkoholen Glykol (1,2 Ethandiol) und Glycerin (1,2,3 Propantriol) untersucht. Glycerin ist eine farblose ölige Substanz, Glykol farblos und dickflüssig. Beide Mehrfachalkohole sind in Isopropanol sehr gut löslich. Folgende Mischungen wurden untersucht:

- 100% Isopropanol
- 99% Isopropanol + 1% Glykol
- 98% Isopropanol + 2% Glykol
- 95% Isopropanol + 5% Glykol
- 90% Isopropanol + 10% Glykol
- 99% Isopropanol + 1% Glycerin
- 98% Isopropanol + 2% Glycerin
- 95% Isopropanol + 5% Glycerin
- 90% Isopropanol + 10% Glycerin

Abb.2.20 zeigt das Verdunstungsverhalten bei den oben beschriebenen Versuchsbedingungen. Es zeigt sich, dass die Verdunstung von Glycol selbst bei geringen Konzentrationen nicht dem Raoultschen Gesetz folgt und generell zu einer schnelleren Verdunstung des Lösungsmittels führt, wohingegen eine geringe Zumischung von Glycol eher eine langsamere Verdunstung von Isopropanol hervorruft. Ein weiterer Vorteil bei der Zugabe von Glykol ist eine spürbare Erhöhung der Oberflächenspannung und Viskosität der Druckflüssigkeit. Die Druckversuche zeigten, dass Isopropanol/Glykollmischungen mit 5 Gew.% Glykol zu einem optimalen Druckergebnis führen und keine Verstopfung der Düsen auftritt.



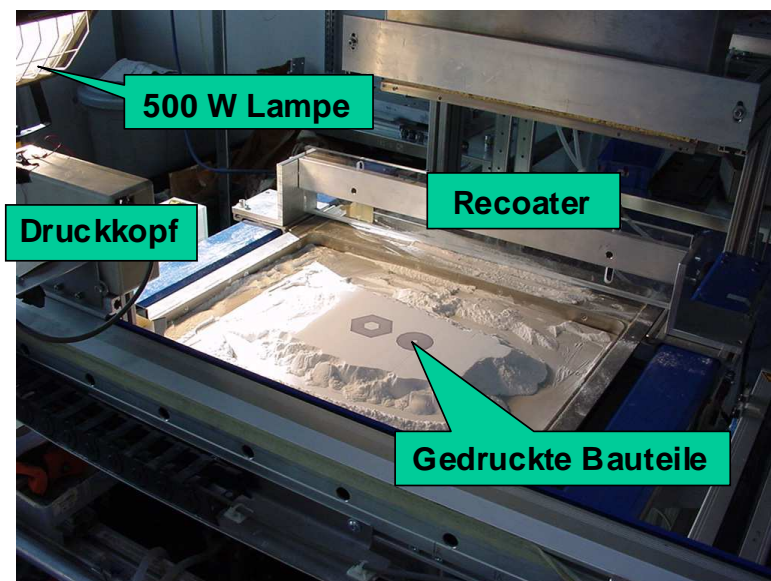
**Abb.2.20:** Verdunstungsversuche mit Mehrfachalkoholen

## 2.4.6 Druckergebnisse

### 2.4.6.1 Herstellung verlorener PMMA Modelle

Abb.2.21 zeigt die Versuchsanlage mit gedruckten PMMA-Bauteilen. In der Abbildung ist die Ionisierereinheit bereits abgebaut und die Recoaterklinge aus Plexiglas ist sichtbar. Mit der im Versuchsaufbau maximal realisierbaren Tröpfchendichte von 300 dpi in x- und 600 dpi in y-Richtung lassen sich PMMA-Bauteile (2,5 Gew% Pioloform) mit 100µm Schichtdicke drucken. Eine Steigerung der Tröpfchendichte auf 600 x 600 dpi lässt eine weitere Steigerung der Bauteilfestigkeit erwarten. Die Abdampfung der Isopropanols kann durch die Installation einer 500 W Lampe beschleunigt werden. Der Abstand der Lampe wurde in den Druckversuchen so eingestellt, dass beim Recoaten die bedruckten Bereiche so weit

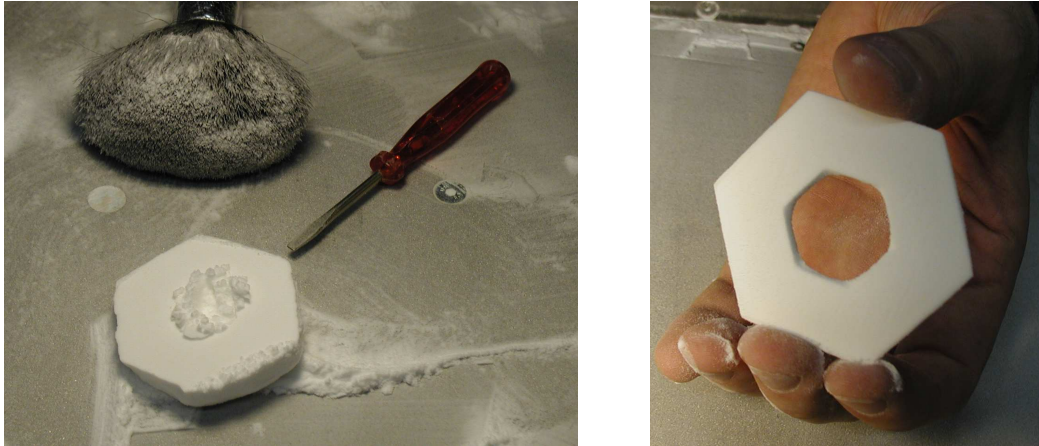
getrocknet waren, dass das neue Pulver nicht an der vorherigen Schicht anhaftete. Die Pulverbett-oberfläche darf hierbei auf keinen Fall 60°C überschreiten, da dann die Pioloformbeschichtung zu Sintern beginnt und somit das gesamte Pulvervolumen zusammenklebt. An der Oberfläche des Pulverbetts weisen die Bauteile eine absolut ebene Oberfläche auf. Die Randschichten der Bauteile im Pulverbett wurden mit einer Lupe untersucht. Es zeigte sich, dass weder "Curl" (Aufbiegen konsolidierter Schichten) noch Verzug auch bei großflächigen Teilen zu beobachten war. Der Bauprozess lässt sich auch mehreren Tagen noch problemlos fortsetzen. Die Bauteilgenauigkeit ist somit in erster Linie abhängig von der Positioniergenauigkeit des eingesetzten x,y-Plotters.



**Abb.2.21:** Versuchsanlage mit gedruckten Bauteilen (ohne Ionisierungseinheit)

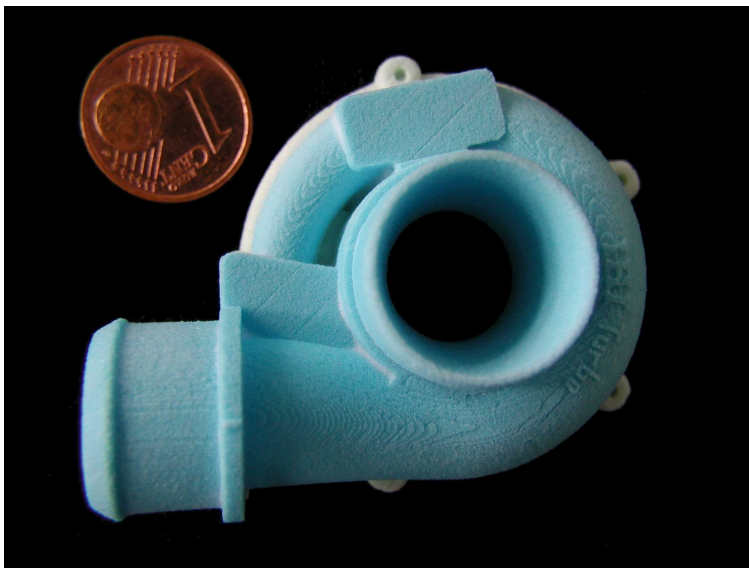
Die Bauteile selbst lassen sich zwar sofort nach dem Druckvorgang entnehmen, es ist jedoch vorteilhaft ca. 2 Stunden bis zu deren Entnahme zu warten, da großflächig bedruckte Bereiche noch zu viel Isopropanol enthalten und die Pioloformbindung noch zu weich ist. Die Teile können problemlos mit einem weichen Pinsel aus dem Pulverbett "gestrichen" und abgerieben werden.





**Abb.2.22:** Entnahme der Bauteile aus dem Pulverbett

Die Zugabe von Farbpigmenten in die Druckflüssigkeit erleichtert das Finishing der Bauteile erheblich, da der Übergang von anhaftendem Pulver zum Bauteil durch einen scharfen Farbkontrast sichtbar ist. Die Festigkeit der Bauteile ist ausreichend um Wandstärken  $< 1$  mm herzustellen (Abb.2.23).



**Abb.2.23:** Vierfach verkleinertes SMART-Turboladergehäuse mit Wandstärken  $< 1$  mm

Bei komplexeren Strukturen können anhaftende Pulverpartikel mit Hilfe von Druckluft abgeblasen werden. Die Versuche zeigten, dass der Finishingaufwand damit auf ein Minimum reduziert werden kann. Der Bauteilverstoß im vorderen Teil des Bauteils in Abb.2.24 ist durch eine Verschiebung der Druckkopfjustage beim erneuten Füllen des HP 500 Druckkopfs entstanden.

Um die Bauteile nach dem Aufbau der Keramikschale ausbrennen zu können, müssen die Teile gegebenenfalls mit Wachs beschichtet werden. Dies ist notwendig, wenn der Keramikschlicker zur Herstellung der Keramikschale auf Alkoholbasis hergestellt ist, da dies unweigerlich zur Auflösung der Bauteile aufgrund der alkohollöslichen Pioloformverklebung führen würde. Zum Tauchen der Bauteile in den Keramikschlicker beschichtet man deshalb die verlorenen Modelle mit einem niedergrädigen Paraffinwachs. Die Grädigkeit bestimmt bei einem Paraffinwachs den Schmelzpunkt an dem das Wachs schlagartig von einem zähen in einen "wasserartigen" Aggregatzusstand übergeht. Dies sollte deutlich unter der Glasübergangstemperatur von Pioloform®BN18 von 66°C geschehen. Durch Tauchen der Bauteile lassen sich aufgrund der Kapillarwirkung die hochporösen gedruckten Bauteile mit dem flüssigen Wachs beschichten und infiltrieren und sind dadurch vom Alkohol des Keramikschlickers abgeschirmt.

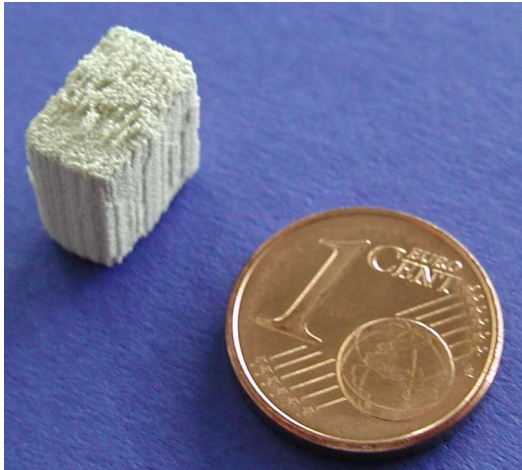


**Abb.2.24:** Gefinischtes Bauteile mit komplexen Innenstrukturen (Gesamthöhe 50 mm)

#### 2.4.6.2 Herstellung von Keramikbauteilen

Zum Nachweis der Prozessfähigkeit des Verfahren zur Herstellung von Keramikbauteilen wurde mit den gleichen Druckparametern wie bei PMMA das ebenfalls mit 2,5 Gew.% Pioloform beschichtete Keramikpulver gedruckt. Obwohl in diesem Fall (aufgrund der höheren Dichte und kleineren Kornform von Zirkon) bezogen auf das gedruckte Volumen eine deutlich größere Pioloformmasse zu verkleben ist, konnte ein festes Grünteil der Dimension 10 mm x 10 mm x 5 mm gedruckt werden. Abb.2.25 zeigt das gesinterte Keramikteil. Die Längsfurchen im Teil resultieren aus ausgefallenen Düsen bei der ersten

Erprobung eines neuen leistungsfähigeren Piezodruckkopfs mit 128 Düsen bei 10 kHz Druckgeschwindigkeit.



**Abb.2.25:** Gesintertes Keramikbauteil aus  $ZrSiO_4$

Zum Ausbrennen des Polymeranteils wurde die Temperatur von 20°C bis 400°C mit 30 K/h erhöht. Danach erfolgte die Sinterung der Keramik mit einer Aufheizrate von 180 K/h bis auf 1550°C und einer Haltezeit von 1h bei Maximaltemperatur. Die anschließende Abkühlung erfolgte mit 600 K/h auf Raumtemperatur. Die Probe ist rissfrei und vollständig erhalten. Der Nachweis der Prozessfähigkeit des 3D-Druckens zur Herstellung von Keramikbauteilen ist somit erbracht.

## 3 Herstellung keramischer Feingusskerne

### 3.1 Einführung

Beim Feingießen nach dem Wachsauerschmelzverfahren wird das verlorene polymere Ausbrennmodell durch mehrmaliges Tauchen in Keramikschricker und Besanden mit einer Keramikhülle umgeben (siehe Abb.1.1). Um die Keramikhülle stabil und ohne Risse aufzubauen, ist es notwendig nach jeder Schicht die Keramikschricker zu trocknen. Beinhaltet jedoch das Modell Innenstrukturen mit kleinen Öffnungen und langen Trocknungswegen, so ist eine Trocknung der Keramikschricker, in den Innenbereichen des Modells, nicht oder nur mit erheblichem Zeitaufwand möglich. Typische Bauteile aus dem Automobilbereich sind hier Zylinderköpfe und Kurbelgehäuse mit komplexen Wasser- und Ölführungen. Aus diesem Grund werden keramische Kerne benötigt, die vor dem Aufbau der Keramikschricker in die Wachsspritzform eingelegt und mit Wachs umspritzt bzw. in das verlorene RP-Modell eingelegt werden. Derzeit existiert jedoch kein kostengünstiges RP-Verfahren zur Herstellung von keramischen Kernen. Um auch die Herstellung von Bauteilen mit komplexen und dünnen Innenstrukturen zu gewährleisten, beschäftigt sich Kap. 3 mit der Entwicklung eines RP-Verfahrens zur kostengünstigen Herstellung von keramischen Kernen.

### 3.2 Grundlagen und Begriffsdefinitionen

Die Bezeichnung Keramik ist aus den griechischen Wörtern "Kera" (Erdwachs), "Keramos" (Ton, Töpferwaren), "Kerameus" (Töpfer) und "Kerameikos" (Töpferviertel) abgeleitet [43]. Das Wort "Keramos" beschreibt auch gleichzeitig die Töpfererde und die daraus hergestellten Produkte (vom Tongefäß bis zum Dachziegel).

Keramiken sind anorganisch und nichtmetallisch. In der Regel werden sie aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch einen Sintervorgang (Brennprozess) bei hohen Temperaturen [44].

Die keramische Industrie in Deutschland unterteilt je nach Kornaufbau in **Grob- und Feinkeramik**. Feinkeramik definiert sich über das Gefüge des Scherbens und somit über den Kornaufbau. Sind die Gefügebestandteile kleiner als 0,1 mm, also mit dem bloßen Auge nicht erkennbar, so spricht man, unabhängig vom Werkstoff, von Feinkeramik. Ein Teilbereich der Feinkeramik ist die **technische Keramik**. Grundsätzlich lassen sich

technische Keramiken entsprechend ihrer mineralogischer bzw. chemischer Zusammensetzung in drei Gruppen unterteilen [45].

Silikatkeramik	Oxikeramik	Nichtoxidkeramik
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Porzellan</li> <li>• Steinzug</li> <li>• Steatit</li> <li>• Cordierit</li> <li>• Glaskeramik etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aluminiumoxid</li> <li>• Zirkonoxid</li> <li>• Berylliumoxid</li> <li>• Magnesiumoxid</li> <li>• Uranoxid etc.</li> <li>• Titanate etc,</li> <li>• Ferrite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kohlenstoff</li> <li>• Siliciumcarbid</li> <li>• Siliciumnitrid</li> <li>• Borcarbid</li> <li>• Molybdändisilizid</li> <li>• Bornitrid etc.</li> <li>• Titanborid etc.</li> </ul>

**Abb.3.1:** Einteilung der Keramiken

### Silikatkeramik

Der überwiegende Anteil feinkeramischer Erzeugnisse ist silikatischer Natur. Wesentlicher Bestandteil der mehrphasigen Werkstoffe ist Ton und Kaolin, Feldspat und Speckstein sind Silikatträger. Weitere Komponenten wie Tonerde und Zirkon werden zum Erzielen spezieller Werkstoffeigenschaften, z.B. hoher Festigkeiten, verwendet. Beim Sintern entsteht neben den kristallinen Phasen meist ein hoher Anteil an Glasphase, deren wesentlicher Bestandteil Siliziumoxid ist.

Aufgrund relativ niedrigen Sintertemperaturen, der guten Prozessbeherrschbarkeit und der hohen Verfügbarkeit der natürlichen Rohstoffe ist die Silikatkeramik wesentlich kostengünstiger als Oxid- und Nichtoxidkeramik. Letztere benötigen aufwändig hergestellte synthetische Pulver und sehr hohe Sintertemperaturen. Haupteinsatzgebiet der Silikatkeramik ist neben der Porzellanherstellung die Elektroisolation und der Feuerfestbereich.

### Oxidkeramik

Unter Oxidkeramik werden alle Werkstoffe zusammengefasst, die im Wesentlichen aus einphasigen und einkomponentigen Metalloxiden aufgebaut sind. Oxidkeramiken sind glasphasenarm oder –frei. Die Rohstoffe werden synthetisch hergestellt und besitzen einen hohen Reinheitsgrad. Bei sehr hohen Sintertemperaturen entstehen gleichmäßige Mikrogefüge, welche ursächlich für die guten Materialeigenschaften sind. Oxidkeramik kommt in der Elektronik und vielfach als Strukturkeramik (siehe Hochleistungskeramik), also bei thermisch und mechanisch belasteten Bauteilen zum Einsatz. Grund hierfür sind die

dafür geeigneten typischen Eigenschaften Verschleiß- und Hochtemperaturfestigkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit.

### **Nichtoxidkeramik**

Die Nichtoxidkeramik umfasst die keramischen Werkstoffe auf Basis von Bor-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Siliziumverbindungen. In der Regel weisen Nichtoxidkeramiken einen hohen Anteil kovalenter Bindungen auf. Diese bewirken einen relativ hohen Elastizitätsmodul und ermöglichen hohe Einsatztemperaturen. Des Weiteren verfügen Nichtoxidkeramiken über eine hohe Festigkeit und Härte, verbunden mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Verschleißfestigkeit. Nitride sind aufgrund ihres hohen Anteils an kovalenter Bindung auch bis in den Hochtemperaturbereich isolierend, während Karbide elektrisch leitfähig sind.

**Hochleistungskeramik** ist in der DIN V ENV 12212 definiert als "hochentwickelter, hochleistungsfähiger keramischer Werkstoff, der überwiegend nichtmetallisch und anorganisch ist und über bestimmte zweckmäßige Eigenschaften verfügt".

Die Hochleistungskeramik kann in zwei Kategorien eingeteilt werden, **Funktionskeramik** und **Strukturkeramik**. Für den Einsatz der Funktionskeramik in der Elektronik, Optik, Elektromechanik sind spezifische elektrische, dielektrische, magnetische oder optische Eigenschaften entscheidend (z. B. Piezokeramik), die durch Kristallstrukturen und regulierbare Gefügeeinstellung hervorgerufen werden (z.B. Piezokeramik). Strukturkeramiken kommen dagegen aufgrund ihrer hohen mechanischen und thermischen Belastbarkeit (Härte, Temperaturfestigkeit, Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit) bzw. der geringen Dichte (z. B. durch geringes Gewicht und Massenträgheit als Motorventil) als Bauteile zum Einsatz.

### 3.3 Verfahrensablauf zur Herstellung keramischer Bauteile

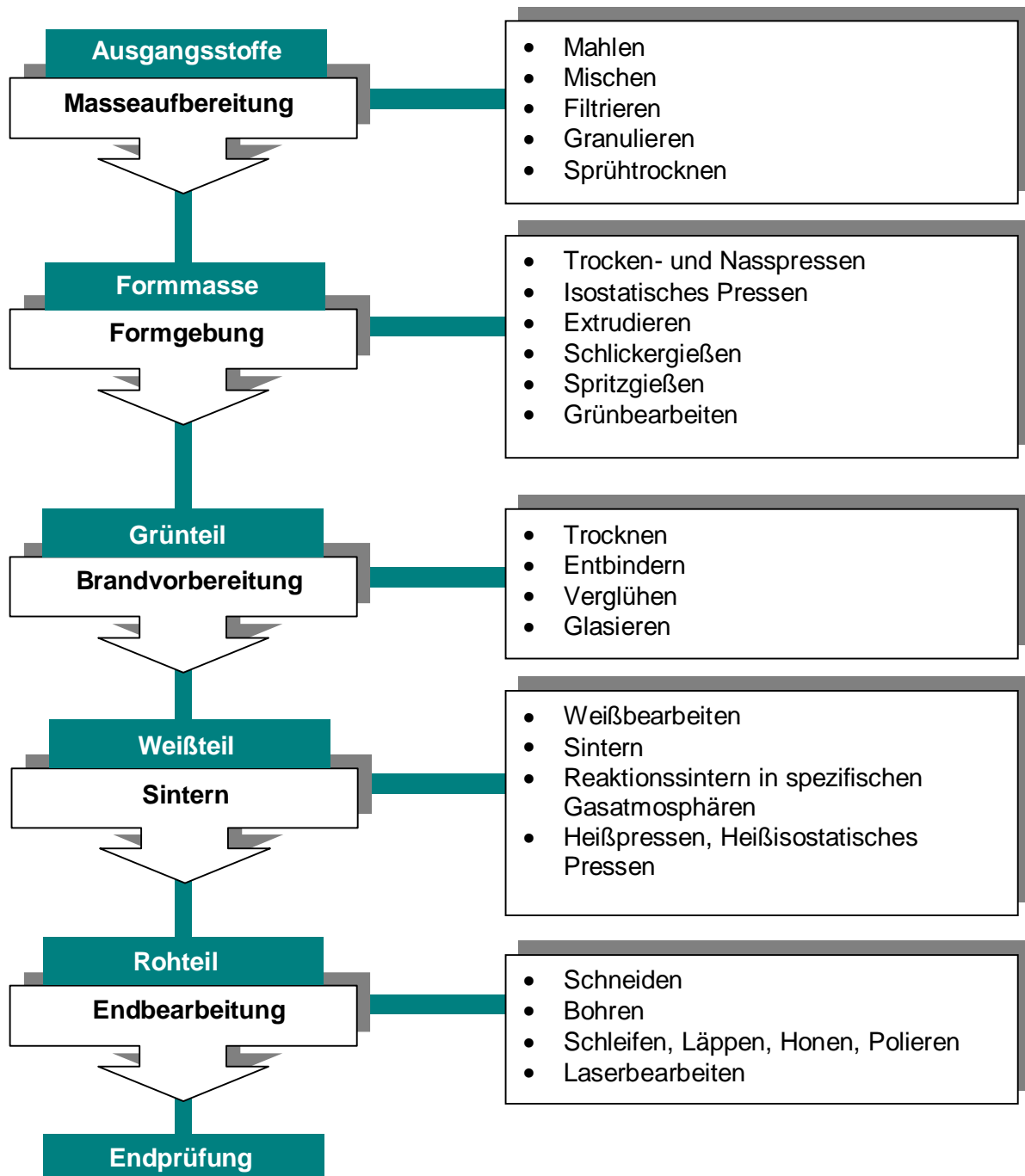
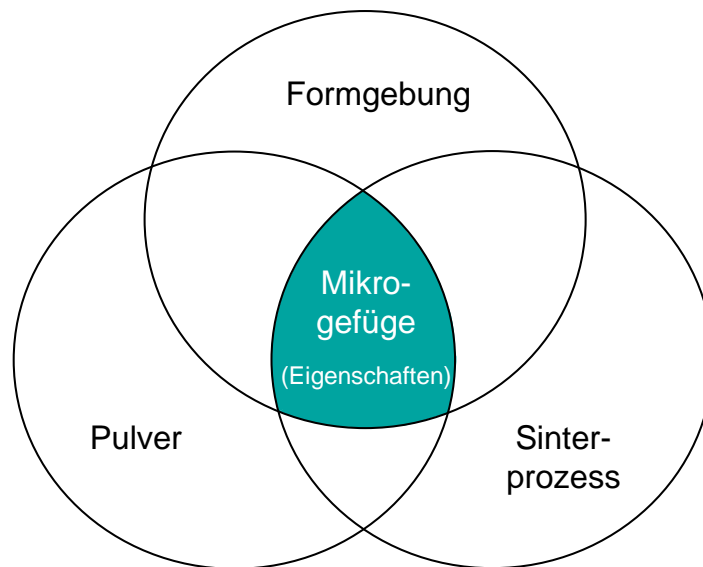


Abb.3.2: Keramische Herstellungsprozesse

Die technischen Eigenschaften keramischer Bauteile werden maßgeblich durch die Kombination eingesetzter Ausgangsmaterialien (Pulver), Formgebungsverfahren und den Parametern des Sinterprozesses bestimmt. Nur deren optimale Kombination führt zur erwünschten, optimalen Ausbildung des Mikrogefüges und somit zu den angestrebten Eigenschaften der keramischen Bauteile.



**Abb.3.3:** Einflüsse auf das Mikrogefüge bei der Keramikherstellung [44]

### 3.3.1 Herstellung keramischer Formmassen

Die Massenaufbereitung der keramischen Bestandteile der eingesetzten Formmassen kann sowohl aus natürlichen als auch aus synthetischen Rohstoffen erfolgen. Maßgebend sind hierbei das einzusetzende keramische Herstellungsverfahren und die Anforderungen an die Keramik. Vielfach ist auch die Zugabe von anorganischen Sinterhilfsstoffen notwendig. Die keramischen Ausgangsstoffe werden dann, je nach eingesetztem Verfahren, mit Polymeren und Lösungsmitteln vermischt und erst dadurch eine verarbeitbare Ausgangsmasse hergestellt. Während für Produkte der Sanitär- und Porzellanindustrie vorwiegend natürliche Rohstoffe eingesetzt werden, ist vor allem zur Herstellung von Hochleistungskeramiken die Verwendung hochreiner synthetisch hergestellter Rohpulver erforderlich. Für die unterschiedlichen Formgebungsverfahren sind spezifische Ausgangsmassen in Form von Suspensionen (Folien-, Schlickerguss), Granulaten (Pressverfahren) und bildsamen Massen (Spritzgießen, Extrudieren, Heißgießen) zu verwenden.



### **3.4 Industriell eingesetzte Formgebungsverfahren für Keramiken**

Das Ziel des Formgebungsvorgangs ist es, die eingesetzten Pulverteilchen zu verdichten und sie dadurch in eine für die spätere Handhabung ausreichend feste und möglichst genaue Geometrie zu überführen. Den so hergestellten Rohling nennt man Grünteil oder Grünling.

Die Auswahl der möglichen Formgebungsverfahren wird aus technischer Sicht durch die Geometrie und Größe der Bauteile und deren chemischen und mechanischen Anforderungen bestimmt. Stückzahl, Rohstoffeinsatz und Prozesskosten entscheiden über die wirtschaftlichste Lösung.

Die einzelnen Formgebungsverfahren erzeugen unterschiedliche Dichtegradienten und Werkstoffinhomogenitäten, die sich häufig beim Brand noch verstärken. Dies führt zu Verformungen und inneren Spannungen am gesinterten Bauteil.

Da die Endbearbeitung am gesinterten Bauteil aufgrund der hohen Härte nur mit erheblichem technischem Aufwand z. B. Diamantschleifen durchgeführt werden kann, ist es bisweilen sinnvoll, nach der Grünteilherstellung eine sofortige mechanische Nachbearbeitung (Grünteilbearbeitung) durchzuführen.

Die Formgebungsverfahren lassen sich prinzipiell in drei Klassen einteilen. Press-, Extrusions- und Gießverfahren.

#### **3.4.1 Trockenpressen**

Das Trockenpressen wird zur Herstellung maßgenauer keramischer Massenartikel eingesetzt. Die hohen Kosten für das Werkzeug (teilweise aus Hartmetall) lohnen sich nur bei großen Serien. Das Trockenpressen ist ein sehr wirtschaftliches Formgebungsverfahren und für einfache bis komplexe Geometrien geeignet. Eingepresste Vertiefungen und Bohrungen sind im Normalfall jedoch nur in Pressrichtung möglich.

#### **3.4.2 Nasspressen / Feuchtpressen**

Das Nasspressen ermöglicht komplexe Bauteilgeometrien, z.B. mit Gewinden, seitlichen Bohrungen, Aussparungen und Hinterschnitten. Die Pressteile aus "feuchtkrümeligem" Granulat besitzen wegen der geringen Verdichtung in der Regel eine geringere Festigkeit als Trockenpressteile.

### 3.4.3 Isostatisches Pressen

Das Isostatische Pressen dient zur Herstellung von gleichmäßig verdichteten Rohlingen und Großkörpern, die für eine anschließende Bearbeitung im Grünzustand geeignet sind. Die dafür eingesetzten einfachen Gummiformen bedingen zunächst einfache Rohformen.

Isostatisches Pressen eignet sich für anspruchsvolle Kleinserienfertigung, ist aber für bestimmte Produkte auch voll automatisierbar. Das Verfahren wird auch mit beträchtlichem Aufwand zur Herstellung keramischer Prototypen angewandt.

### 3.4.4 Heißpressen (HP) und Heißisostatisches Pressen (HIP)

Heißpressen dient zur Herstellung von Bauteilen mit annähernd theoretischer Dichte. Dieser Arbeitsschritt erfolgt bei hohen Temperaturen an Bauteilen im Fertigzustand.

Heißisostatisches Pressen verleiht vorzugsweise kleinen Bauteilen höchste Dichte durch Verwendung von isostatischem Druck von ca. 3000 bar bei erhöhten Temperaturen bis ca. 2000 °C.

### 3.4.5 Spritzgießen (CIM - Ceramic Injection Molding)

Das Spritzgießen liefert bezüglich Formenvielfalt, Abbildungstreue, Oberflächengüte und Genauigkeit nach dem Stand der Technik die eindeutig besten Ergebnisse, und dies bei kurzen Zykluszeiten der Formgebung. Der Aufwand für Schleif- bzw. Nachbearbeitung ist minimal oder entfällt ganz. Das Verfahren ist hervorragend zur Herstellung von kleinen Großserienbauteilen geeignet. Zum Verspritzen wird eine Masse aus Keramikpulver und einem hohem Anteil an polymeren Bindern verwendet, dem sogenannten Feedstock. Ein Feedstock besteht prinzipiell aus:

- Keramikpulverpartikeln
- Niedrig schmelzendem Polymer
- Höher schmelzendem Polymer
- Div. Zusatzstoffen

Der Feedstock wird durch Kneten optimal vermischt und anschließend auf einer Spritzgussmaschine unter hohem Druck und Temperatur in eine feste Metallform eingespritzt. Nach einer kurzen Abkühlphase kann das so hergestellte Grünteil entformt werden. Vor der Versinterung der Keramikpartikel erfolgt eine aufwändige thermische Entbinderung des Grünteils. In der ersten Phase wird hierbei der niedrig schmelzende Anteil der Polymere thermisch entfernt. Der höher schmelzende Anteil der Polymere (sein Massenanteil ist wesentlich geringer als der des niedrigschmelzenden) hat durch das Kneten

des Feedstocks eine netzartige Struktur zwischen den Keramikteilchen gebildet. Dies gewährleistet in dieser Phase den geometrischen Zusammenhalt der Keramikpartikel. In der zweiten Entbinderungsphase wird das Restpolymer pyrolisiert. Die Entbinderungszeit und das Risiko der Rissbildung steigt hierbei exponentiell mit der Wanddicke der Bauteile. Eine thermische Entbinderung kann sich über Tage hinziehen.

Der hohe polymere Binderanteil ist erforderlich, um die Viskosität der keramischen Massen beim Spritzgießen zu gewährleisten. Die vor dem Sintern der Keramik notwendige Entbinderung geschieht derzeit auf chemischem bzw. thermischem Wege. Die kommerziell erhältlichen Bindersysteme werden überwiegend durch einen zeitaufwendigen thermischen Abbau zersetzt.

Der durch die notwendige Entbinderung des Polymeranteils auftretende Schwund ist abhängig von Fließrichtung und Geometrie, somit nicht immer isotrop, und führt häufig zum Verzug der Bauteile. Schwierigkeiten bereitet der Keramikspritzguss zusätzlich bei kleinen Bohrungen, Rippen und Durchbrüchen, da Kapillareffekte bei der thermischen Entbinderung (Ausschmelzen der niedrig schmelzenden Polymere) zu Formänderungen und zum Verzug der Bauteile führen können. Dies verursacht nicht selten Defekte, insbesondere wenn feine Keramikpulver verwendet werden oder Teile mit großen Querschnitten entbindert werden müssen. Nach der Entbinderung erfolgt eine Versinterung der Grünteile auf die notwendige Festigkeit zum Abguss. Das Verfahren benötigt Iterationsschleifen zur Optimierung der Form und verursacht somit einen hohen Arbeits- und Kostenaufwand. Durch den notwendigen Einsatz von hohen Spritzdrücken müssen aufwändige und teure Metallwerkzeuge eingesetzt werden. Der Vorteil der Verfahren liegt jedoch anschließend in schnellen Taktzeiten und einer hohen Oberflächenqualität. Aus diesen Gründen wird das Verfahren in erster Linie für kleine Massenteile eingesetzt. CIM findet auch Anwendung zur Herstellung von kleinen geometrisch einfachen Kernen für den Feinguss.

### **3.4.6 Extrusion**

Bei der Extrusion werden derzeit im Gegensatz zum Spritzgießen in erster Linie wässrige Bindersysteme eingesetzt. Diese haben prinzipiell den Vorteil, dass aufgrund der sehr geringen polymeren Binderanteile, eine chemische oder thermische Entbinderung entfällt. Trocknung und Sintern erfolgen in einem Arbeitsgang. Der Einsatz wässriger Systeme führt jedoch zu einer nur geringen mechanischen Festigkeit der Extrusionsstränge. Dies bedingt enge geometrische Restriktionen hinsichtlich herstellbarer Wandstärken, Wandstärkenübergängen und filigranen Strukturen (Detaillierung). Das Verfahren dient zur kostengünstigen Herstellung keramischer Halbzeuge (z.B. Rohre und Profile).

### **3.4.7 Niederdruck-Heißgießen**

Das Niederdruck-Heißgießen [46] ist ein Verfahren mit relativ wenig Verbreitung. Hierbei wird ein Feedstock, bestehend aus hochviskosem Polymermaterial und Keramikpulver unter Druck (ca. 20 bar) in eine feste oder flexible Form gedrückt. Das Verfahren ist somit eine Spezialform des Spritzgießens. Nach der Entformung schließt sich eine zeitaufwändige thermische Entbinderung an. Das Verfahren wird bei kleinen filigranen Bauteilen sowie komplexen Bauteilen mit geringen Wandstärken bzw. Querschnitten angewandt. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber dem Keramikspritzguss liegt unter anderem in den geringeren Werkzeugkosten.

### **3.4.8 Foliengießen**

Das Foliengießen als Variante des Schlickergusses dient der Herstellung von Grünteilen in Folienform. Durch polymere Schlickerzusätze bleibt die Folie flexibel und kann geschnitten, geprägt und gestanzt werden. Die Formteile eignen sich zur Herstellung von Substraten, Gehäusen und Kondensatoren.

### **3.4.9 Schlickerguss**

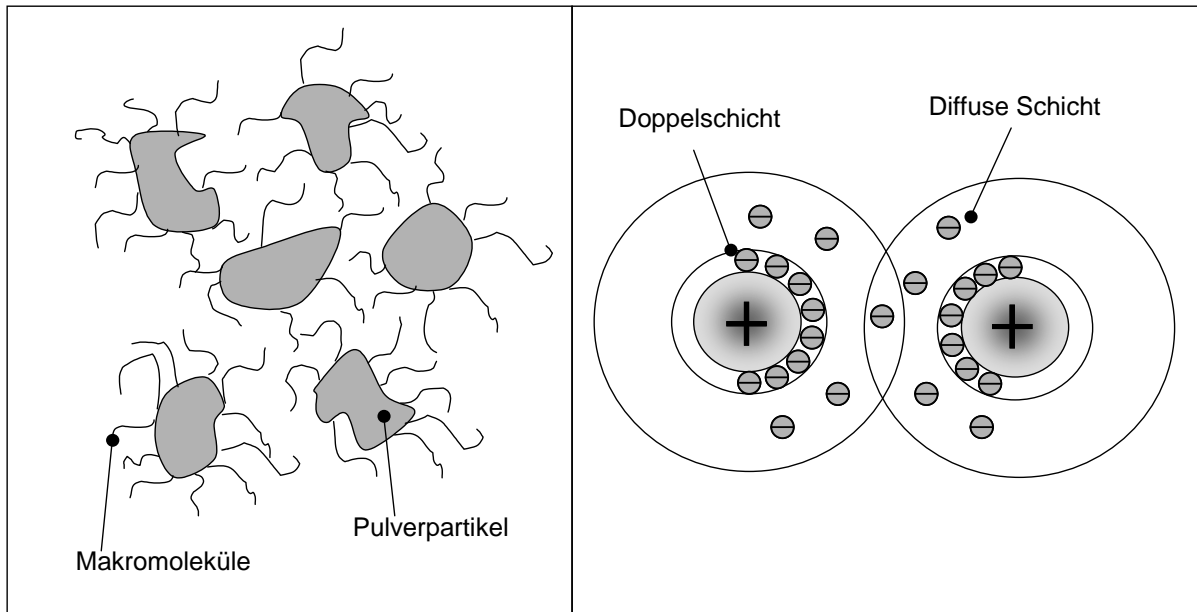
Der Schlickerguss ist eine einfache Methode für die Herstellung von geometrisch komplexen Bauteilen, insbesondere auch großen Bauteilen. Das Verfahren ist vor allem in der Sanitärindustrie von Bedeutung. Schlickergießen wird auch zur Herstellung von Prototypen eingesetzt.

#### **3.4.9.1 Keramische Gießschlicker**

Als keramischer Gießschlicker wird eine hochkonzentrierte, flüssige und stabile Suspension (Dispersion von festen Teilchen in einer Flüssigkeit) bezeichnet, die als ein kolloidchemisches System, bestehend aus festen Keramikpulverpartikeln, einem organischen oder anorganischen Suspensionsmedium (Lösungsmittel z.B. Wasser oder Alkohol), organischem Verflüssiger und Additiven (Binder, Weichmacher, etc.) besteht. Die Herstellung eines gießfähigen Schlickers beinhaltet drei Stufen:

1. Benetzung der Partikeloberfläche des Keramikpulvers durch ein Netzmittel (z.B. die polare Partikeloberfläche durch Wasser)
2. Vollständige Deagglomeration (Aufbrechen der anziehenden interpartikulären Bindungen der Pulverpartikel in agglomerierten Sekundärteilchen durch Mahlen)
3. Kolloidchemische Stabilisierung der Suspension durch Aufbau von abstoßenden Kräften zwischen den Partikeln [47]

Der maximal mögliche Anteil an keramischem Pulver wird in einem pulverbenetzenden Suspensionsmedium mit Hilfe der pulveroberflächenaktiven und –adsorbierenden Substanz (Verflüssiger) dispergiert bzw. aufgelöst. Ziel ist es, ein stabiles und verarbeitungsfähiges System mit geringer Viskosität und kompletter Deagglomeration (Abstoßung) der Partikel ohne Sedimentationsgefahr herzustellen.



**Abb.3.4:** Die sterische und die elektrostatische Abstoßung zur Stabilisierung von Suspensionen

Die durch anziehende Van-der-Waals-Kräfte beeinflussten Pulverpartikel tendieren dazu, ihre freie Oberfläche zu verkleinern und Agglomerate (Zusammenlagerung der Partikel) zu bilden. Deshalb müssen zur Stabilisierung der Suspensionen abstoßende Wechselwirkungskräfte erzeugt werden, die bei Überlagerung mit den anziehenden Van-der-Waals-Kräften immer noch eine ausreichende koagulationsverhindernde Abstoßung ergeben. Diese Kräfte werden entweder durch eine Umhüllung der Teilchen mit geeigneten Molekülen (sterische Abstoßung) oder eine elektrische Aufladung der Partikeloberfläche (elektrostatische Abstoßung) geregelt [48].

Bei sterischer Abstoßung (Abb.3.4 links) wird die Partikeloberfläche mit Makromolekülen belegt. Die abstoßende Kraft, die bei Partikeln mit adsorbierter Polymerschicht auf der Pulveroberfläche auftritt, entsteht dadurch, dass die organischen Moleküle eine Art Distanzschicht auf der Pulveroberfläche bilden. Hierdurch wird eine zu große Annäherung der Teilchen zueinander und infolgedessen der Aufbau der Wechselwirkungskräfte zwischen den Keramikpartikeln behindert.

Bei elektrostatischer Abstoßung (Abb.3.4 rechts) neigen die dispergierten Teilchen mit ihrer relativ großen Oberfläche stark dazu, Ionen aus dem Suspensionsmedium (Lösungsmittel und Elektrolyt) zu absorbieren. Aufgrund der Absorption umgeben sich die Pulverpartikel mit einer Doppelschicht aus Ionen. Jedem Ladungsträger an der Partikeloberfläche wird ein Gegenion zugeordnet. Die Homogenität dieser sogenannten elektrostatischen Doppelschichten dünnt zwar mit der steigender Entfernung aus, eine zu starke Annäherung und damit das Ausflocken der Partikel wird jedoch durch die damit erzeugte elektrostatische Abstoßung verhindert.

### **3.4.9.2 Druckloses Schlickergießen**

Beim drucklosen Schlickergießen wird der Schlicker einem Diffusions- bzw. Filtrationsprozeß unterworfen. Dabei wird die oben erwähnte hochkonzentrierte Suspension (Schlicker) in eine poröse, das Suspensionsmedium saugende Form (meistens aus Gips) gegossen. Das Innere dieser porösen Form entspricht der gewünschten Kontur des herzustellenden Bauteils. Durch die Diffusionsvorgänge und die kapillare Saugkraft wird dem Schlicker das Suspensionsmedium (meistens Wasser) entzogen, womit an der Grenzfläche Gips/Schlicker, durch die Filtration, die Konsolidierung einer festen Schicht des sogenannten Filterkuchens mit dichter Packung der Partikel beginnt. Dieser Filterkuchen wird auch als Scherben bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Scherbenbildung ist sowohl von den Schlickereigenschaften als auch von der kapillaren Beschaffenheit der porösen Form abhängig. Je nach gewähltem Zeitraum der Scherbenbildung entsteht aus dem anfänglichen Hohlguß durch das Zusammenwachsen der Scherbenwände ein Vollguß. Die Scherbenbildung wird dabei durch Ausleeren des Restschlickers aus der Form beendet. Ist die Scherbenbildung beendet, tritt eine weitere Trocknung des Scherbens ein. Durch die Verdunstung der Restfeuchte (noch enthaltenes Lösungsmittel) verdichtet sich der Scherben und schwindet von der Form ab, was zur leichten Entformung führt. Auf diese Weise lassen sich jedoch nur Bauteile einfacher Geometrie erzeugen. Bei komplexen Bauteilen führt dies aufgrund des behinderten Schwunds zu Rissen im Grünkörper.

Das drucklose Schlickergußverfahren eignet sich zwar grundsätzlich zur Herstellung von großen Bauteilen, das Verfahren stößt jedoch aufgrund des geringen Filtrationsdrucks bei dickwandigen und voluminösen Bauteilen schnell an seine Grenzen.

### **3.4.9.3 Druckschlickergießen**

Zur Beschleunigung des Schlickergießens und zur besseren Entwässerung wird eine zusätzliche Erhöhung der Saugkraft benötigt. Um bei der Konsolidierung eine deutliche Reduzierung der durch den kontinuierlich ansteigenden Scherbenfilterwiderstand anwachsenden Scherbenbildungszeiten zu erzielen, wird die Erhöhung der Saugkraft durch

die Erhöhung des wirksamen Druckes erreicht. Durch die alternative Druckfiltration wird das Suspensionsmedium (Wasser) bei höheren Druckwerten durch die poröse Form gepresst. Damit können größere Scherbandicken in kürzerer Zeit, homogenerer Flüssigkeitsentzug und geringere Trockenschwindung erzielt werden.

### **3.5 Stand der Technik bei der Herstellung von Feingusskernen**

Generell lässt sich feststellen, dass die Herstellung von keramischen Kernen, aufgrund der geringen Anforderungen an die mechanische Festigkeit und somit auch an die Dichte der Bauteile, einfacher zu realisieren ist als die Herstellung von Hochleistungskeramiken, da die Hauptanforderung der Herstellung eines nahezu ideal dichten Körper mit defektfreier Mikrostruktur entfällt.

Die industrielle Herstellung keramischer Kerne für den Feinguss erfolgt derzeit mittels Keramikspritzguss (CIM-Ceramic Injektion Molding). Das Verfahren ist aufgrund der teuren und aufwendigen Werkzeugherstellung jedoch für Prototypenbauteile nur bedingt geeignet. Zur Herstellung von keramischen Kernprototypen lässt sich generell auf eine Vorgehensweise analog zum Spritzguss von Polymerbauteilen zurückgreifen. Hierzu lassen sich u.a. gefüllte Gießharz- und Stereolithographiebauteile als Spritzgießformen verwenden. Aufgrund der geringen Viskosität und hohen Abrasivität keramischer Feedstocks ist hierbei jedoch keine hohe Stückzahlausbringung zu erwarten.

Aus diesem Grund gelten zahlreiche Untersuchungen der Entwicklung verfestigender Schlickersysteme, welche sich ohne oder unter geringem Druck in flexible Formen insbesondere Silikon- und PUR-Formen vergießen lassen. Typische Vertreter dieser Entwicklungen sind u.a. das Hydrolysis Assited Solidification Verfahren (HAS), das Direct Coagulation Casting (DCC) und das Temperature Induced-Forming (TIF) [49]. Diese Verfahren nutzen das chemische, thermische und rheologische Verhalten komplexer Schlickersysteme. Allen diesen Schlickersystemen ist gemein, dass sie unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Vibrationsanregung, etc.) gießbar sind und ansonsten konsolidieren (verfestigen). Die Verfahren werden derzeit jedoch nicht zur Herstellung keramischer Feingusskerne eingesetzt. Der Grund liegt hierbei in der geringen mechanischen Festigkeit nach der Koagulierung, welche derzeit keine robuste Entformung der geometrisch komplex gestalteten Grünteile zulässt.

### 3.6 Ziele und Anforderungen der Verfahrensentwicklung

Ziel der Verfahrensentwicklung ist die schnelle und kostengünstige Herstellung keramischer Kerne für den Feingussprozess nach dem Wachsausschmelzverfahren. Neben der Entwicklung eines einfachen kostengünstigen Formgebungskonzepts sind an die Verfahrensentwicklung folgende Anforderungen zu stellen:

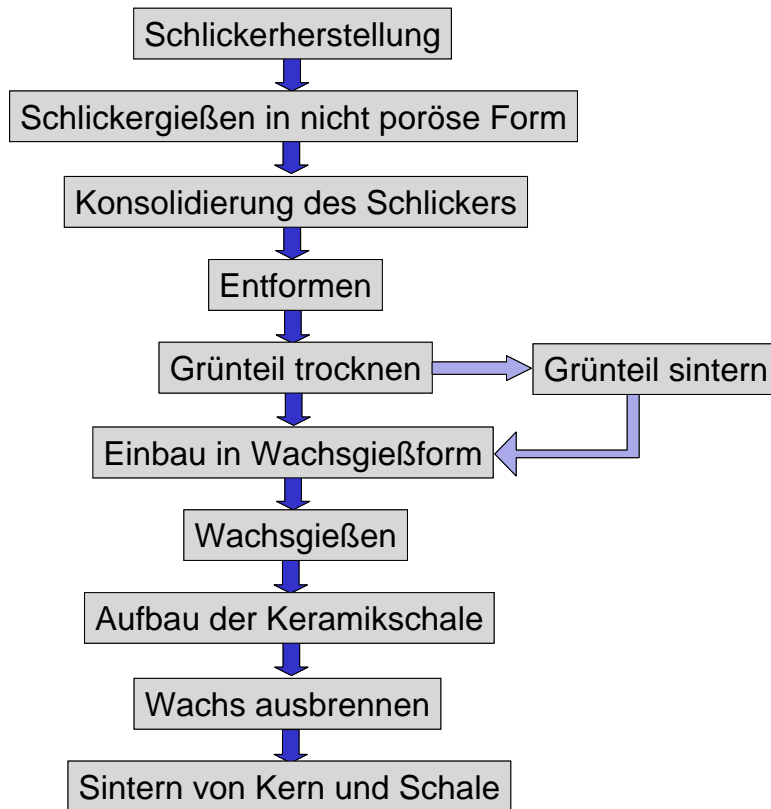
- nahezu gleiche thermische Ausdehnung der Kerne wie das Schalenmaterial
- gute chemische oder mechanische Auslösbarkeit der Kerne nach dem Metallguss
- Reproduzierbarkeit und Kleinserientauglichkeit

Im Rahmen der Arbeit ist somit ein Formgebungsverfahren zur Herstellung einer Strukturkeramik zu entwickeln, welche nach dem Brennvorgang nur über eine begrenzte mechanische Festigkeit oder chemische Beständigkeit gegenüber bestimmten Lösungsmedien verfügt.

### 3.7 Konzeption der Verfahren

Abb.3.5 verdeutlicht die Konzeption des zu entwickelnden Verfahrens. Ausgangspunkt des Verfahrens ist ein unter definierten Bedingungen konsolidierendes keramisches Schlickersystem, dessen konsolidierter Zustand eine ausreichende Festigkeit zur Entformung aufweist. Nach der Schlickerherstellung wird dieser in eine nicht poröse Form gegossen und dort konsolidiert. Die Gussform ist so gestaltet, dass eine Entformung im konsolidierten, nicht getrockneten Zustand möglich ist. Die Trocknung des Grünteils erfolgt nach dessen Entnahme außerhalb der Gussform. Nach der Trocknung muss das Grünteil eine ausreichende Festigkeit aufweisen, um es an den Kernmarken in einer Wachsgießform einzulegen. Eine ausreichende Grünteilfestigkeit ist ggf. durch Sinterung zu gewährleisten. Nach dem Wachsgießen wird das Wachsbauteil mit den eingegossenen Kernen entformt. Die Kernmarken ragen dabei aus dem Wachsbauteil heraus und sind ggf. mit einer dünnen Wachsschicht zu überziehen. Anschließend erfolgt der standardmäßige Aufbau einer Keramikschale. Die Wachsschicht auf den Kernmarken gewährleistet beim anschließenden Ausbrennen des Wachses und Sintern der Keramikschale ein Spiel zwischen Schale und Kern, damit bei ggf. unterschiedlichen Wärmeausdehnungen zwischen Schale und Kern keine Spannungsrisse beim Sintern auftreten.





**Abb.3.5:** Verfahrenskonzept

### 3.7.1 Konsolidierende Schlickersysteme

Um keramische Bauteile, insbesondere Prototypen und Kleinserienbauteile kostengünstig und schnell herzustellen, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Schlickergussverfahren konsolidierender Schlickersysteme entwickelt [50]. Hierbei macht man sich die Eigenschaft zunutze, dass sich bestimmte hochgefüllte keramische Suspensionen unter genau definierten Bedingungen vom flüssigen Zustand in ein starren konsolidierten Zustand wandeln. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über einige entwickelte Verfahren und deren Konsolidierungsmechanismen.

Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die sich für die Formierung eines festen Keramikkörpers verantwortlich zeichnen, sind hierbei sehr unterschiedlich. Die Voraussetzung für alle diese Konsolidierungsprozesse ist jedoch stets eine hochgefüllte, gut dispergierte, dünnflüssige Keramiksuspension. Der Vorteil dieser Schlickersysteme liegt in deren homogener Partikelverteilung, die während der Konsolidierung beibehalten wird und somit zu einer absolut homogenen Keramikstruktur im gesamten Gießkörper führt. Da der konsolidierte Gießkörper keine Dichtegradienten aufweist, ist bei der Trocknung und Sinterung ein weitestgehend homogenes Schwundverhalten zu erwarten.

Die diesen konsolidierenden Schlickergussverfahren zugrunde liegenden Mechanismen beruhen auf der Bildung von physikalischen oder chemischen Gelen.

### 3.7.1.1 Physikalische Gelierung

Die physikalische Gelierung beruht auf der Bildung physikalischer Bindungen zwischen Feststoffpartikeln in hochgefüllten Suspensionen. Dies entsteht dadurch, dass sich das abstoßende Potenzial der Teilchen in ein anziehendes Potenzial umwandelt. In elektrostatisch stabilisierten Schlickern wird dies durch die Änderung des pH-Werts oder durch eine Erhöhung des Salzgehalts bewirkt. Bei sterisch stabilisierten Systemen erfolgt die Konsolidierung des Schlickers durch Änderung der Löslichkeit der an den Keramikpartikeln angelagerten polymeren Moleküle. Physikalische Gele weisen in der Regel nur eine geringe Festigkeit der konsolidierten Phase auf. Um die Festigkeit zu erhöhen, sind dem Schlicker geringe Mengen an Polymeren (0,5 – 2 Gew.%) zuzumischen. Diese erhöhen jedoch die Viskosität der Schlicker und begrenzen die Feststoffdichte.

Beim **Direct Coagulation Casting (DCC)** werden enzymatisch ausgelöste chemische Reaktionen genutzt, um den pH-Wert zu ändern bzw. den Salzgehalt zu erhöhen und somit die Koagulation des Schlickers auszulösen [51, 52]. Der Prozess beginnt sofort nach Zugabe des letzten Schlickerbestandteils mit dem Einsetzen der enzymatischen Reaktion und dauert einige Minuten. Der Polymeranteil von nur ca. 0,5 Gew% hat den Vorteil, dass bei der Sinterung der Grünteile kein Ausbrennvorgang notwendig ist.

Salzbildung verursacht die Gelierung des Dispersionsmediums beim **Hydrolysis Assisted Solidification (HAS)** Verfahren [53]. Das Verfahren nutzt den Effekt, dass AlN aufgrund einer dünnen, inerten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schutzschicht bei Raumtemperatur stabil in Wasser ist, diese Schicht sich jedoch unter Temperatureinfluss auflöst. Die freigelegte AlN Oberfläche löst sich sodann in Wasser unter Bildung von AlOOH und Ammoniak nach folgender Gleichung auf.



Die Gelierung des Schlickers erfolgt somit durch die Änderung des pH-Werts bzw. durch die Ablagerung von Wasser. Die Reaktion ist stark temperaturabhängig. Die hergestellten Grünteile enthalten grundsätzlich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist die Bildung von Ammoniak und die damit einhergehende Blasenbildung bei der Gelierungsreaktion vor allem bei voluminösen Bauteilen (siehe Kap.3.7.3).

**Temperature Induced Forming (TIF)** nutzt den temperaturabhängigen Unterschied im Löslichkeitsverhalten eines Polymers zur Gelierung [54, 49]. Die Gelierung des Schlickers wird durch eine Temperaturerhöhung initiiert. Aufgrund des geringen Anteils an organischem Binder muss ebenfalls kein Ausbrennen vor dem Sintervorgang erfolgen.

Beim **Temperature Induced Coagulation Casting (TICC)** werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker, die mit einer minimalen Menge an Dispergator elektrosterisch stabilisiert sind, durch Temperaturerhöhung flockuliert. Das Verfahren beruht darauf, dass die mit Dispergator vollständig bedeckten Teilchenoberflächen bei höherer Temperatur mehr Absorptionsstellen für den Dispergator bereitstellen. Diese Stellen werden von Dispergator, der an anderen Keramikteilchen angebunden ist, ebenfalls eingenommen. Dies kann nur durch eine Brückenbildung und der damit einhergehenden Flockulation erfolgen. Da im Gegensatz zum Temperature Induced Forming kein zusätzliches Polymer vorhanden ist, muss die Dispergatormenge absolut präzise eingestellt werden, da bei Dispergatorüberschuss keine Flockulierung mehr eintreten kann.

**Clay-like forming** beruht auf der Eigenschaft kurzer sterischer Abstoßungskräfte. Im Ruhezustand befinden sich die Partikel auf einem energetischen Minimum. Um einen fließfähigen Schlicker zu erzeugen, bedarf es der Zufuhr von Energie. Dies kann durch Vibrationsanregung oder durch Beaufschlagung mit Druck über der Fließspannung erfolgen [55, 56, 57, 58, 59]. Diese Keramiksysteme verhalten sich somit lehmartig und erlauben die Herstellung von Keramikgrünkörpern ohne Dichtegradienten und den damit einhergehenden Trocknungsrissen.

Weitreichende sterische Abstoßungskräfte können durch die Absorption von Polymeren an den Partikeloberflächen erzeugt werden. Um ein gut dispergiertes Schlickersystem zu erzeugen, müssen sich die angelagerten Polymermoleküle so weit ausdehnen, dass sie die Reichweite der van der Waalschen Kräfte eliminieren. Das wichtigste Maß für die sterische Abstoßung ist der Flory-Huggins Lösungsparameter  $\chi$  [60].

**Temperature Induced Gelation (TIG)** beruht auf der Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins Lösungsparameters  $\chi$  eines amphiphilen Polymers in Pentanol [61]. Hierbei wird ein sterisch stabilisierter Schlicker durch Temperaturerhöhung reversibel flockuliert.

**Aqueous Injection Molding (AIM)** Prozesse beruhen auf der temperaturabhängigen Löslichkeit von hydratisierter Polymere. Beim Rivers Prozess werden Methylcellulose Derivate verwendet, die bei Raumtemperatur gut löslich sind, jedoch bei höherer Temperatur dehydrieren [62]. Bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  tritt dabei die Gelierung ein. Der Prozess ist reversibel. Bei der Verwendung von Agarose [63] oder Gelatine [64] als Polymer tritt die Gelierung durch Kühlung des Schlickers ein. Die hierzu nur notwendigen geringen Polymergehalte ermöglichen die Sinterung der Grünkörper ohne zusätzlichen Ausbrennvorgang. Gelatine ermöglicht zusätzlich die Möglichkeit einer Gefrierentformung und Gefriertrocknung (siehe Kap.3.11).

Anstelle der Gelierung eines gelösten Polymers kann die langsame Auflösung und **Quellung von Polymeren** z.B. von Stärke zur Gelierung genutzt werden. Die so hergestellten

Grünkörper sind sehr stabil und ermöglichen eine Grünteilbearbeitung. Der Nachteil liegt jedoch in der hohen Porosität der gesinterten Keramiken [65].

### 3.7.1.2 Chemische Gelierung

Die chemische Gelierung wird durch die Bildung von permanenten chemischen Bindungen zwischen den Partikeln oder Zusatzstoffen in der Dispersion, z.B. Polymerisierung zugesetzter Monomere, hervorgerufen.

Im Vergleich zur physikalischen Gelierung benötigt die chemische Gelierung von Keramischlickern in der Regel einen höheren Anteil an organischen Substanzen und somit einen zusätzlichen Ausbrennvorgang vor der eigentlichen Sinterung. Aufgrund des höheren Polymeranteils weisen chemische Gels jedoch eine höhere Festigkeit auf. Die Gelierung ist irreversibel, da bei der chemische Gelierung kovalente Bindungen zwischen den Molekülen gebildet werden.

Beim **Gelcasting** wird ein Keramischlicker bestehend aus Keramikpulver in einer Lösung von polymeren Monomeren und Dispergator in eine Form gegossen, in der das Monomer polymerisiert und somit den keramischen Grünkörper bildet [61, 66, 67, 68]. Wird die Polymerisation durch freie Radikale ausgelöst, sind die Polymersysteme in nicht reagiertem Zustand gesundheitsschädlich. Die Polymerisation der Monomere kann auf unterschiedliche jedoch auch durch Polyaddition erfolgen. Epoxide und Amine reagieren hierbei unter Temperatureinfluss zu Epoxyharz. Der Prozess wird zur Herstellung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Turboladern eingesetzt.

### 3.7.2 Auswahlkriterien

Die Auswahl der untersuchten Schlickersysteme, um geometrisch komplexe Feingusskerne herzustellen, erfolgte nach den folgenden Kriterien:

#### 1. Geringer Polymergehalt

Der Polymergehalt der Schlickersystem sollte möglichst gering sein, um einen zusätzlichen Entbinderungs- bzw. Ausbrennvorgang zu vermeiden.

#### 2. Definiert auslösbarer Konsolidierungsmechanismus

Der dem eingesetzten Schlickersystem zugrunde liegende Konsolidierungsmechanismus sollte definiert auslösbar sein, damit die Konsolidierung des Schlickers in der Form erst nach kompletter Formfüllung einsetzt.

#### 3. Ausreichende Festigkeit, Möglichkeit zum Freeze Casting

Ausreichende Verfestigung bei der Gelierung des Schlickers, die eine Entformung der konsolidierten Schlickermasse aus einer flexiblen Silikonform ermöglicht. Um die Festigkeit

bei der Entformung und bei der Trocknung zusätzlich zu erhöhen, muss der Schlicker eingefroren werden können. Dies bedingt einen Schlicker auf Wasserbasis.

#### **4. Übertragbarkeit auf verschiedene Materialien**

Um die thermische Ausdehnung der keramischen Kerne der Ausdehnung der Feingussschalen anzupassen, muss sich das konsolidierende Schlickersystem auf unterschiedliche Keramikmaterialien anpassen lassen.

Aufgrund der oben genannten Kriterien wurden im Rahmen der Arbeit folgende Schlickersystem untersucht:

##### **Temperature Induced Forming (TIF):**

Die thermisch induzierte Formgebung beruht auf einem wasserbasierten Keramiksystem, dass bei Temperaturerhöhung konsolidiert und prinzipiell auf unterschiedliche Keramikmaterialien adaptierbar ist. Der Polymergehalt ist unter 2 Gew.%, so dass kein Entbinderungsschritt vor dem Sintern der Teile notwendig ist.

##### **Gelatineschlicker:**

Durch den Einsatz von Industriegelatine mit hoher Festigkeit sind Polymergehalte unter 2 Gew.% zur Herstellung konsolidierbarer Schlicker realisierbar. Das warm vergossene wasserbasierte Schlickersystem konsolidiert bei Abkühlung und ist problemlos auf jede Keramik adaptierbar. Da Gelatinehydrolysat zur Herstellung von Speiseeis eingesetzt wird, ist eine gute Anwendbarkeit bei der Gefrierentformung und Trocknung zu erwarten (siehe Kap.3.12).

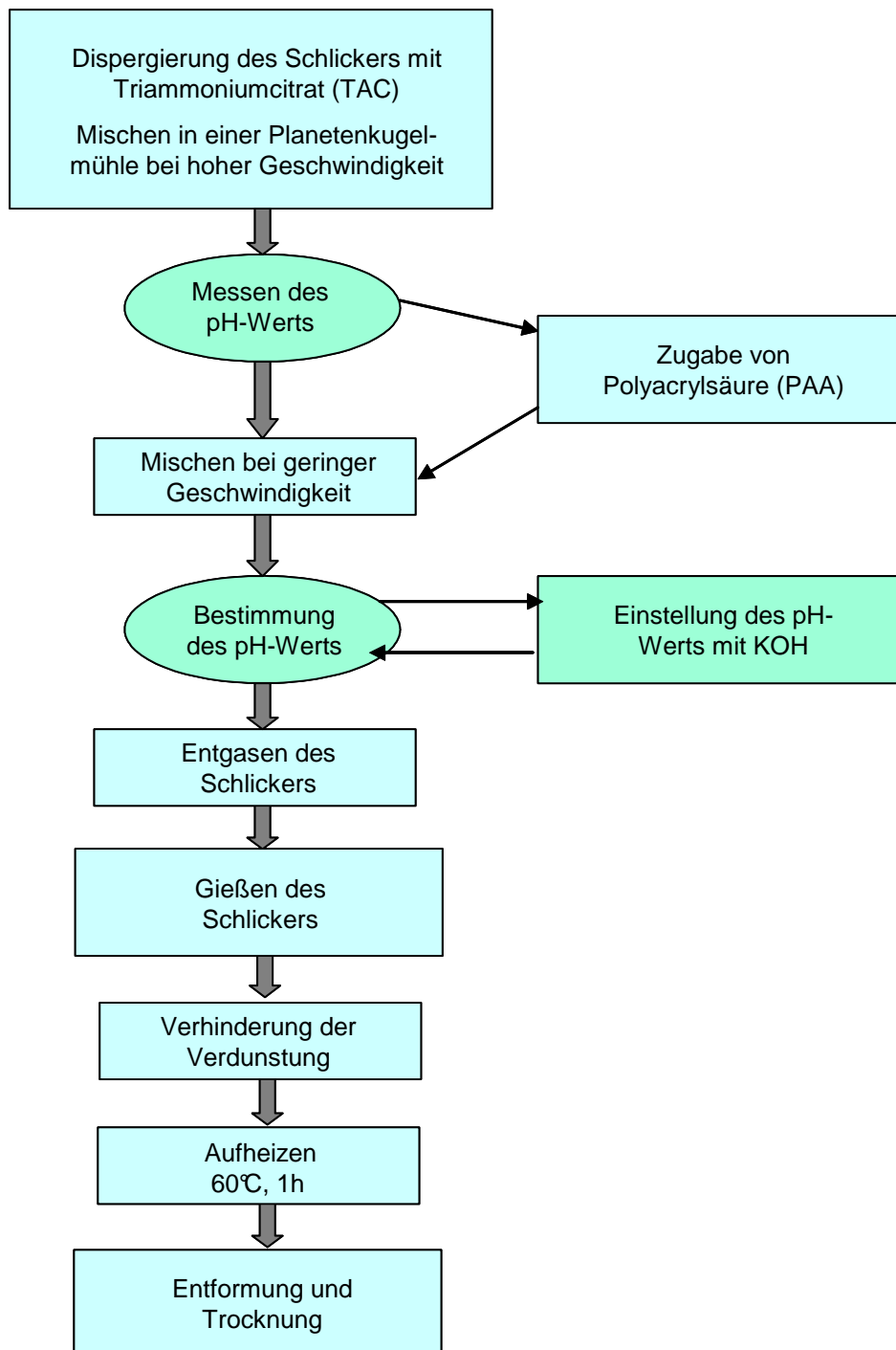
Aufgrund bereits vorhandener Erfahrungen mit TIF-Schlickern am Institut für nichtmetallische anorganische Materialien (INAM) wurden die grundlegenden Versuche zur Herstellung von Feingusskernen, insbesondere zur Entformung, mit TIF-Schlickern durchgeführt, und die gewonnenen Erkenntnisse dann auf Gelatineschlicker übertragen.

### **3.8 Temperature Induced Forming (TIF)**

Die thermisch induzierte Formgebung (Temperature Induced Forming, TIF) ist ein neu entwickeltes keramisches Formgebungsverfahren mittels eines kolloidalen Schlickersystems. Die Konsolidierung des hochgefüllten Keramikschlickers wird allein durch die Steigerung der Temperatur hervorgerufen. Das Entfernen des Dispersionsmediums durch Trocknung ist hierbei nicht notwendig [69, 70, 71, 72]. Dies ermöglicht das Vergießen des Keramikschlickers in wasserundurchlässige Formen und anschließende Entformung vor der Entwässerung. Die Trocknung des hergestellten Formteils kann außerhalb der Form erfolgen. Eine poröse Form oder die Anwendung von Druck ist somit nicht notwendig. Das TIF-Verfahren wurde ursprünglich zur Herstellung von defektfreien Hochleistungskeramiken

aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entwickelt. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die Versuche zur Herstellung von Probekörpern mit einem hochgefüllten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standardschlicker durchgeführt.

### 3.8.1 Schlickerherstellung



**Abb.3.6:** Verfahrensablauf des TIF-Schlickersystems

Wässriger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker, mit einem Feststoffgehalt von 55 Vol.%, mit Triammoniumcitrat (TAC, Fa. Fluka) als Dispergator wird in einer Planetenkugelmühle ( $\text{ZrO}_2$ -Kugeln) homogenisiert. Für die Dispergierung wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver im submikronen Bereich (AKP 53, Fa. Sumimoto, Japan) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $0,24 \mu\text{m}$  eingesetzt. Die Mahlung erfolgt ca. 2 Stunden in einem Teflonbehälter. Durch Zugabe von Triammoniumcitrat sinkt dabei der pH-Wert des isoelektischen Punkts der Dispersion von 9 auf 3. Durch die einsetzende Dissoziation des Triammoniumcitrats bleibt der pH-Wert des Schlicker jedoch stabil bei ca. pH10. Aus diesem Grund ist TAC ein hervorragender Dispergator, um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker mit hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität herzustellen. Nach der Dispergierung des Schlickers erfolgt die Zugabe von Polyacrylsäure (Fa. Polyscience) und eine wiederholte Mahlung bei geringerer Geschwindigkeit. Anschließend wird der Schlicker bei ca. 20 mbar Absolutdruck entgast.

In den Versuchen wurde folgende Schlickerrezeptur eingesetzt:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  300 g
- $\text{H}_2\text{O}$  40 g
- TAC 1,0 g
- PAA (Polyacrylsäure) 5,1 g (mittleres Molekulargewicht 50000, 10%ig in  $\text{H}_2\text{O}$ , pH5)

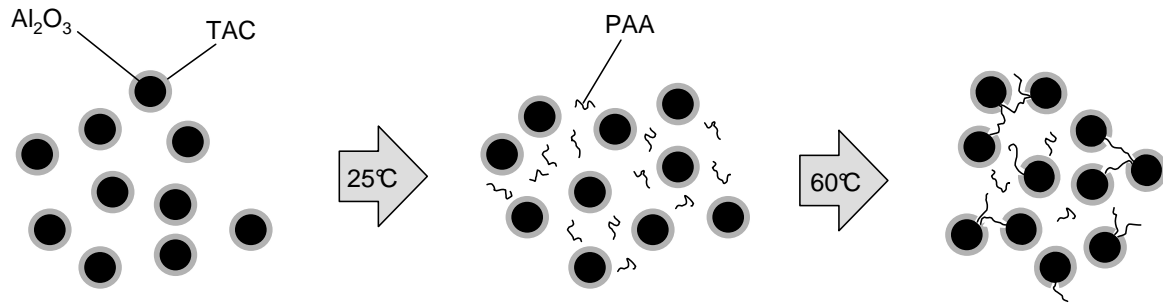
### 3.8.2 Konsolidierungsmechanismus

Bei Erhöhung der Temperatur gehen die die Oberfläche der Keramikpartikel bedeckenden niedermolekularen TAC-Moleküle bevorzugt in Lösung. An den dadurch frei werdenden Oberflächenstellen lagern sich die höhermolekularen PAA-Moleküle an. Die Konsolidierung des TIF-Schlickers erfolgt dabei durch Brückenbildung der Polyacrylsäure zwischen den Keramikpartikeln.

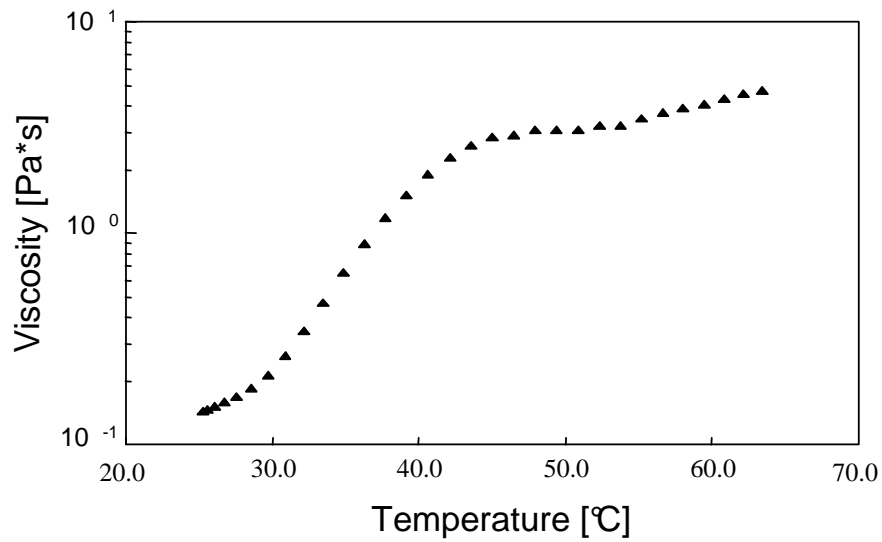
Nach dem Gießen des Schlickers bei Raumtemperatur wird die Form verschlossen und aufgeheizt. Eine Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  führt zur Koagulation des Schlickers in der Form. Nach der Entformung des elastischen, noch feuchten Grünteils erfolgt die Trocknung und Sinterung außerhalb der Form.

Der pH-Wert bei dieser Messung wurde durch die Zugabe von KOH auf 9,12 eingestellt. Das Viskositätsverhalten des Schlickers mit einer Feststoffdichte von 0,34 wurde mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Um eine Austrocknung des Schlickers während der Messung zu verhindern wurde Speiseöl auf dessen Oberfläche gegeben. Eine deutliche Gelierung des Schlickers setzt ab ca.  $30^\circ\text{C}$  ein. Die Plateauregion des Viskositätsverlaufs entsteht durch den Zusammenbruch des gelierten Netzwerks durch

die Rotation. Abb.3.8 zeigt den Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur des TIF- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlickers.



**Abb.3.7:** Konsolidierungsmechanismus

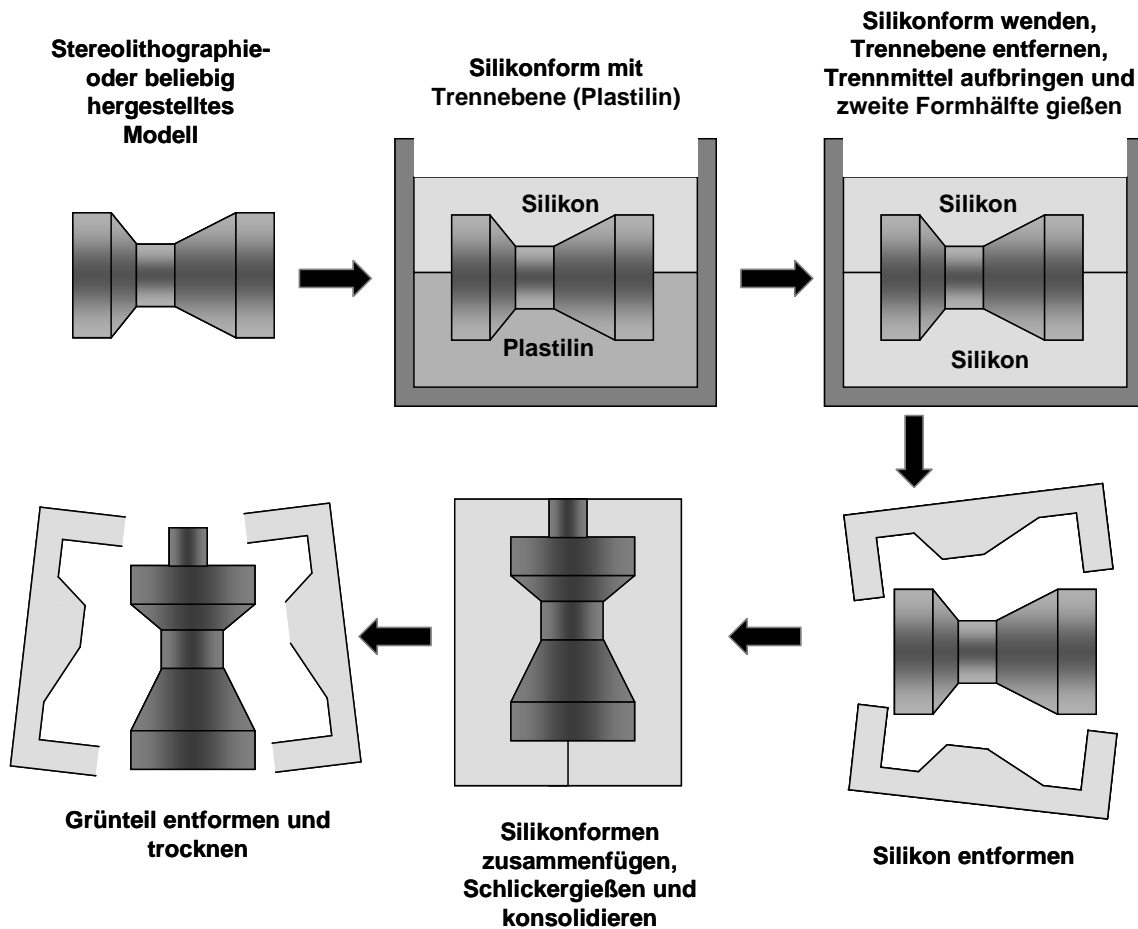


**Abb.3.8:** Konsolidierung des TIF-Schlickers bei Temperaturerhöhung [70].



### 3.8.3 Herstellung von Grünteilen mittels TIF

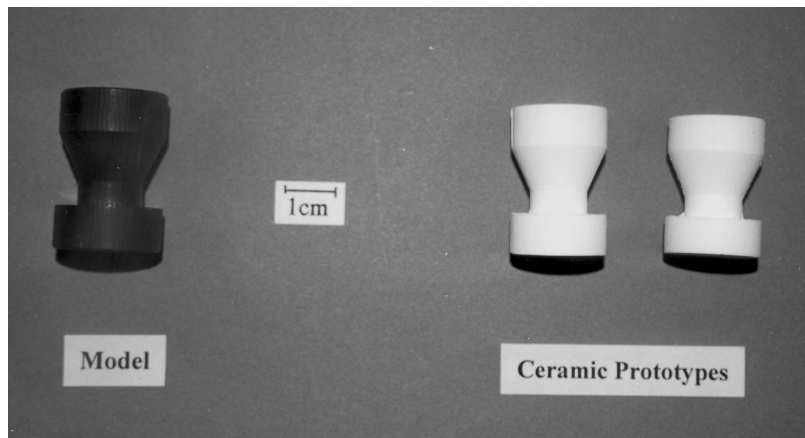
Die durch oben beschriebene Konsolidierungseffekte erzielbaren Festigkeiten sind in der Regel nicht ausreichend, um eine Entformung aus einer festen Form zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde untersucht, inwieweit sich der konsolidierte TIF-Schlacker aus Silikonformen entformen lässt. Abb.3.9 zeigt die Vorgehensweise zur Herstellung geometrisch einfacher Grünteile.



**Abb.3.9:** Herstellung von Grünteilen mittels Silikonformen

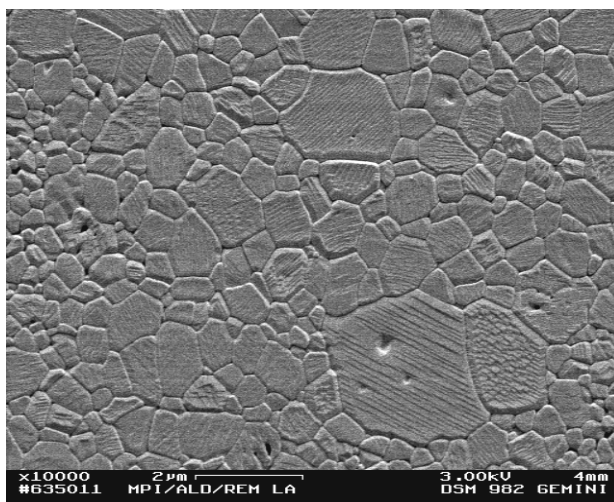
Ausgehend von einem, um den Gesamtprozessschwund aufskalierten Rapid Prototyping Urmodell wird eine mehrteilig teilbare Silikonform gegossen. Nach der Abformung und Entformung des Urmodells wird die Silikonform mit Trennspray (Silikonöl) beschichtet, zusammengefügt und in die so entstandene Kavität der TIF-Schlacker bei Raumtemperatur gegossen. Ist der Gießvorgang beendet, wird die Temperatur auf ca. 60°C erhöht und der Schlacker konsolidiert. Nach der Konsolidierung des Schlickers wird die Silikonform geöffnet, das konsolidierte Keramikbauteil entnommen und außerhalb der Form getrocknet. Abb.3.10

zeigt ein geometrisch einfaches Stereolithographie Urmodell und die in der abgeformten Silikonform hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikbauteile.



**Abb.3.10:** Mit Silikonformen hergestellte TIF-Grünteile

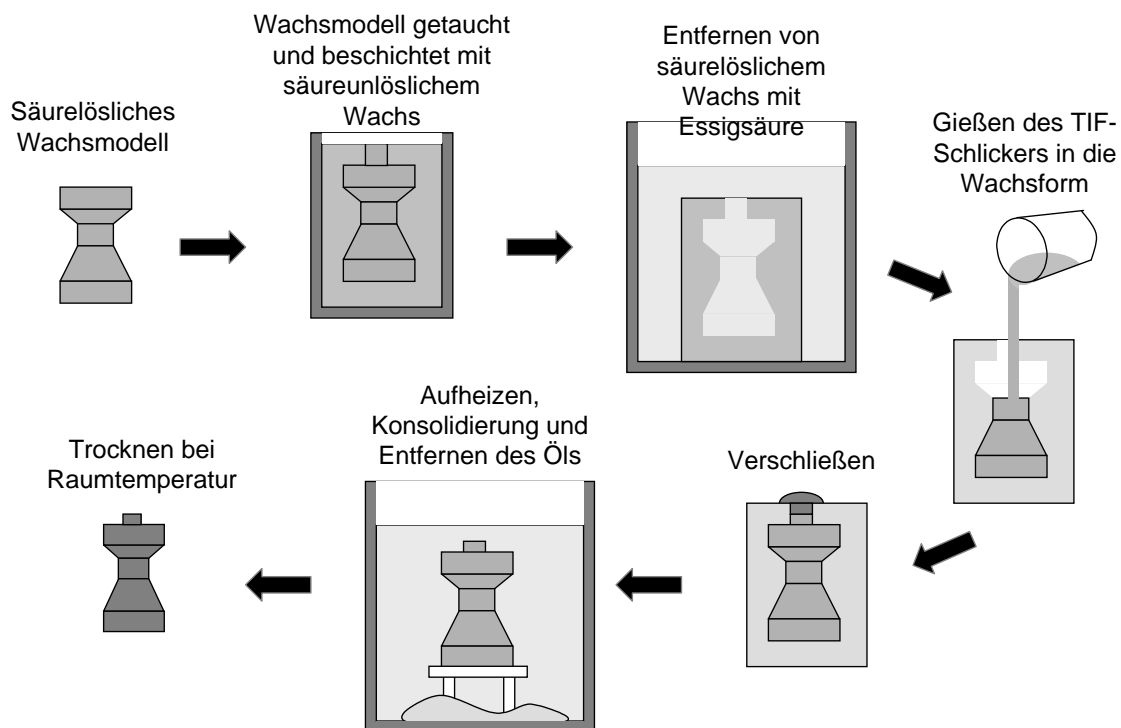
Die Mikrostruktur der gesinterten Teile ist sehr dicht und homogen mit einer mittleren Korngröße von ca.  $1 \mu\text{m}$  (Abb.3.11). Die Sinterung wurde bei  $1400^\circ\text{C}$  ohne besondere Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Anzahl der auftretenden Poren ist bei kleinen Bauteilen sehr gering, das zu beobachtenden Anwachsen großer Körner beruht auf dem Verzicht von Sinterhilfsmitteln.



**Abb.3.11:** Gefügestruktur der TIF-Keramik

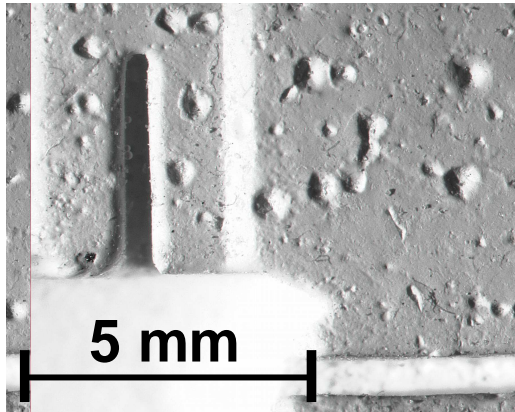
Die Biegebruchfestigkeit bei kleinen TIF Teilen liegt bei (Vierpunkt Biegeversuch DIN....mit  $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}^3$  Probekörper) über  $400 \text{ N/mm}^2$  und ist vergleichbar mit kaltisostatisch gepressten Keramiken.

Die Versuche zeigten jedoch, dass die durch den thermisch sensitiven Effekt erzielte Verfestigung bei geometrisch komplexeren Bauteilen nicht ausreichend ist, um eine mechanische Entformung aus Silikonformen zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren entwickelt, das eine kraftfreie Entformung ermöglicht. Bei dem entwickelten Verfahren wird ein säurelösliches Wachsmodell in unlösliches Wachs mehrfach getaucht, um das Anlösen und die Vermischung der beiden Wachse zu verhindern. Anschließend wird das säurelösliche Wachs in einem Essigbad aus dem umhüllenden säureunlöslichen Wachskörper herausgelöst. Der TIF-Schlicker wird anschließend in den entstandenen Wachshohlkörper gegossen und luftdicht verschlossen (Vermeidung der unkontrollierten Trocknung). Anschließend wird der gefüllte Wachskörper in einem Ölbad erhitzt. Nach der Konsolidierung des Schlickers bei ca. 60°C wird die Temperatur des Ölbad weiter erhöht, bis die Wachsförm schmilzt. Das umgebende Öl verhindert hierbei eine Trocknung des Grünteils bei hoher Temperatur, was unweigerlich zur Rissbildung führen würde. Nach dem Erkalten wird das Grünteil aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur getrocknet.



**Abb.3.12:** TIF-Schlickergießen und Entformung mittels Wachsförm

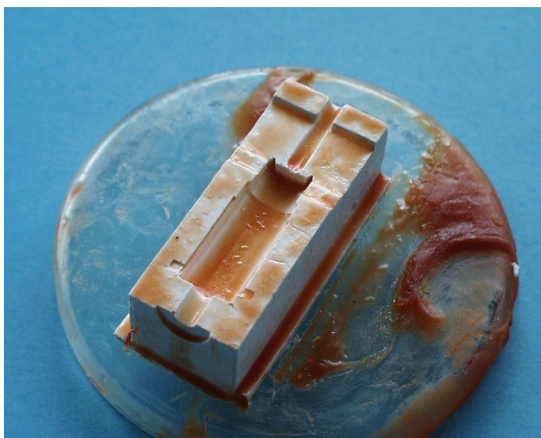
Bei größeren Teilen sinkt die Festigkeit jedoch erheblich. Der Grund ist das langsam eintretende Freisetzen von Ammoniak bei der notwendigen Temperaturerhöhung der TIF-Schlickers, hervorgerufen durch die Dissoziation des als Dispergator eingesetzten TAC.



**Abb.3.13:** Poren- und Blasenbildung durch Verdampfung von Ammoniak

Die damit einher gehende Bildung von Poren kann durch Druckbeaufschlagung (28 bar bei 65°C im Autoklaven [73]) zwar unterbunden werden, jedoch ist zusätzlicher Geräteaufwand notwendig. Aus diesem Grund ist es notwendig den thermisch sensitiven Effekt mit anderen "ammoniakfreien" Dispergatoren zu entwickeln. Als Einsatzgebiet kommt somit derzeit nur die Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kleinteilen in Betracht.

Abb.3.14. zeigt ein TIF-Grünteil von ca. 100 mm Länge direkt nach der Entnahme aus dem Ölbad. Das Bauteil wurde in einem Druckbehälter bei 40 bar hergestellt. Die Trocknung der Bauteile kann an Luft unter Normklima erfolgen. Bei größeren geometrisch komplexeren Bauteilen treten hierbei jedoch Risse auf. Diese entstehen durch die Behinderung der Trockenschwindung durch Anhaften des Grünteils auf der Unterlage. Die Rissbildung der Bauteile war auch durch die Lagerung der Bauteile auf einem Ölfilm nicht gänzlich zu unterbinden. Die anhaftenden Wachsreste werden bei der Sinterung des Bauteils rückstandslos verbrannt.



**Abb.3.14:** TIF-Grünteil nach Entnahme aus dem Ölbad

### 3.9 Gelatineschlicker

Der Gelatineschlickerguss stellt ein Verfahren des Aqueous Injection Molding (AIM) dar. Hierbei wird einem hochgefüllten, wasserbasierten warmen Schlicker flüssige Gelatinelösung zugegeben. Der Schlicker konsolidiert dann aufgrund der Verfestigung der Gelatine beim Erkalten.

Gelatine ist ein Protein, welches durch Partialhydrolyse aus dem nativen Protein Kollagen [74] hergestellt wird. Kollagen ist jedoch keine einheitliche Substanz, sondern vielmehr eine Proteinfamilie. Allen Kollagentypen gemeinsam ist ein trippelhelikaler Aufbau, d.h. dass drei Proteinketten spiralförmig, einem Seil vergleichbar, umeinander gewunden sind. Die Struktur wird zusätzlich durch mehr oder weniger starke Quervernetzungen stabilisiert.

Da Gelatine eine Mischung aus unterschiedlich langen Polymerketten ist, entsteht bei deren Auflösen keine echte Lösung, sondern eine kolloidale Lösung oder Sol. Durch die Abkühlung dieser kolloidalen Lösung verwandelt sich diese in ein Gel und konsolidiert. Im Sol-Zustand besitzen verdünnte Gelatine-Lösungen annähernd das rheologische Verhalten eines Newtonschen Fluids. Im gelierten Zustand gleicht Gelatine annähernd einem Hookschen Körper. Die entscheidende Eigenschaft für die Gelatineschlickerherstellung ist die Fähigkeit, im gelierten Zustand ein thermoreversibles Gel hoher Gelierkraft zu bilden. Ermittelt wird die Gelierkraft durch die Bestimmung des Bloom-Werts. Hierbei wird die Kraft gemessen, die notwendig ist, ein Gelatinegel genau festgelegter Konzentration und Temperatur durch einen Stempel genau definierter Form und Größe an der Oberfläche um eine bestimmte Tiefe einzudrücken. Handelsübliche Speisegelatinen liegen zwischen 80 und 280 Bloom. Für die Versuche wurde Instant-Gelatine Typ 800 A der Fa. Gelita mit einem Bloomwert von 280 eingesetzt.

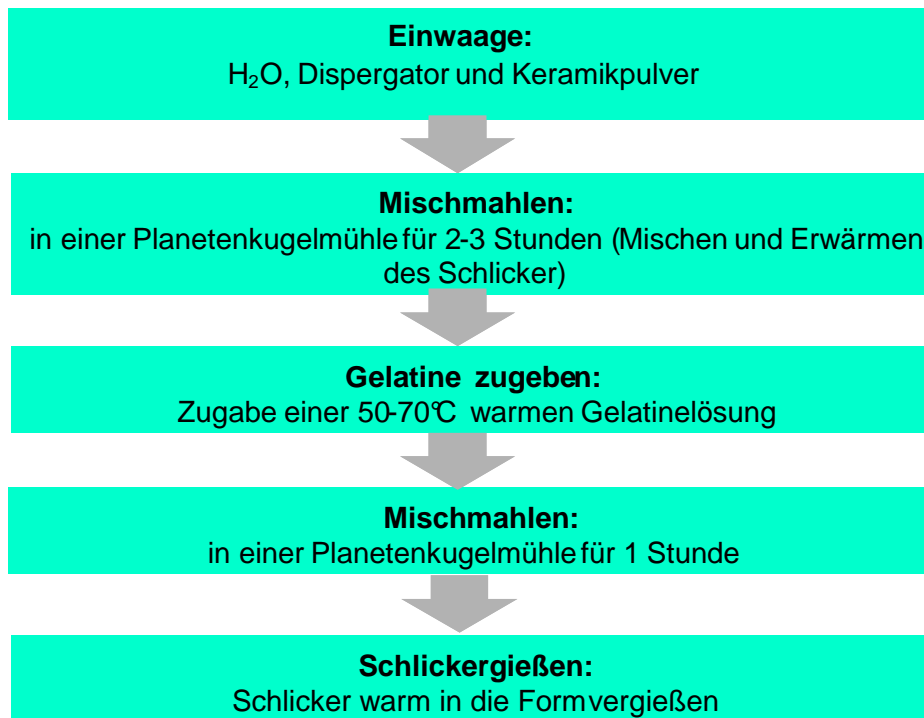
#### 3.9.1 Gelatineschlickerherstellung

Abb.3.15 zeigt schematisch die Gelatineschlickerherstellung. Für die Vorversuche wurde analog zur TIF-Schlickerherstellung ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker eingesetzt. Hierzu wird 520 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Fa. Alcoa, A17NE), 80 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 g TAC (Triammoniumcitrat, wasserfrei, Fa. Fluka Chemie) mit  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln ( $\varnothing$  10 mm) in einer Planetenkugelmühle 1h homogenisiert. Durch die Zugabe von ein paar Tropfen Agitan 280 (Fa. Münzing Chemie, Heilbronn) oder Oktanol wird der homogenisierte Schlicker entschäumt. Anschließend erfolgt das Einmischen von 20 g warmer 20%iger Gelatinelösung (20 min).

### Herstellung der 20%-Gelatine-Lösung:

Einwaage in Glasflasche:

- 60 g            H<sub>2</sub>O
- 15 g            Instant-Gelatine, Fa. Gelita, Typ 800 A
- Erwärmen (50-60°C) und Rühren auf einem Heizrührer für etwa 2h



**Abb.3.15:** Gelatineschlickerherstellung

Um die Blasenbildung durch die Verdunstung des Ammoniaks aus dem eingesetzten TAC-Dispergator nach dem Vergießen des Gelatineschlickers zu vermeiden, muss ein schnelles Abkühlen des gegossenen Schlickers durch Abkühlen der Gießform gewährleistet sein. Der Feststoffgehalt des Schlickers beträgt 43 Vol.%, der Gelatinegehalt 0,5 Vol.%.

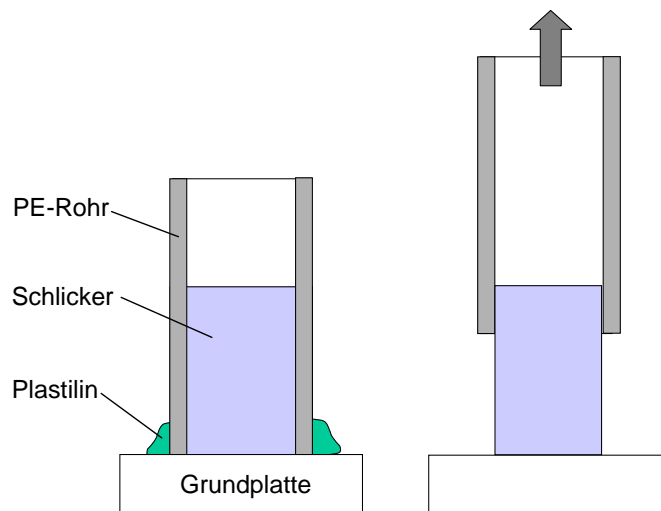
### 3.10 Mechanisches Verhalten der konsolidierten Schlickersysteme

Die sowohl mit konsolidierten TIF- als auch Gelatineschlickern durchgeführten Versuche zeigen, dass vor allem bei größeren und geometrisch komplexeren Bauteilen keine ausreichende Festigkeit zu erzielen ist. Der konsolidierte Gelatineschlicker lässt sich zwar deutlich besser aus den Silikonkavitäten entformen als der konsolidierte TIF-Schlicker, die

Festigkeit ist jedoch ebenfalls nicht ausreichend um komplexe Geometrien zu entformen. Um diesen Effekt zu quantifizieren wurden zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens Druckversuche an konsolidierten Grünkörpern durchgeführt.

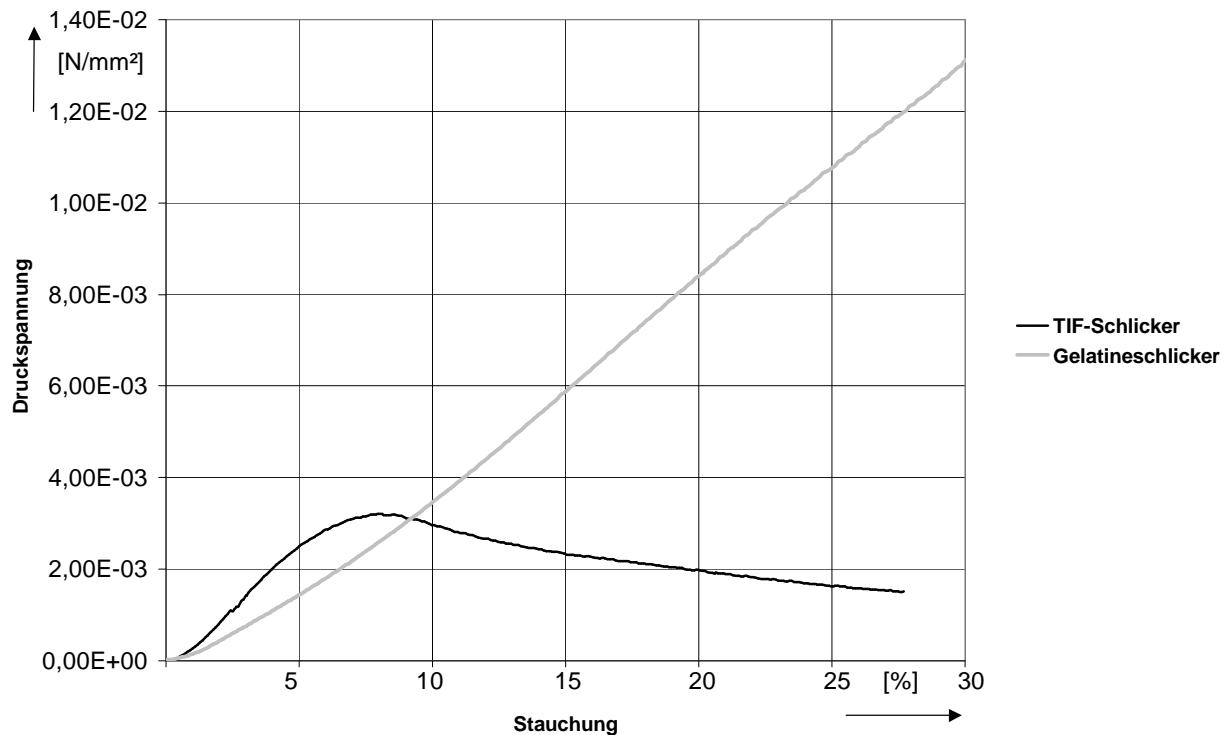
### 3.10.1 Druckversuche

Der Druck- bzw. Stauchversuch (DIN EN ISO 604) dient zur Beurteilung des Werkstoffverhaltens der konsolidierten Keramikschlicker unter einachsiger Beanspruchung. Die Stauchgeschwindigkeit in den Versuchen wurde mit 20 mm/min konstant gehalten. Der Durchmesser der zylindrischen Schlickerproben betrug 2 mm bei ca. 20 mm Höhe. Die Versuche wurden auf einer Anlage der Fa. Zwick mit 10 N Druckdose durchgeführt.



**Abb.3.16:** Probenkörperherstellung für den Stauchversuch

Zur Herstellung der konsolidierten zylindrischen Probenkörper für den Stauchversuch wird ein mittels Trennspray (Silikonöl) beschichtetes Polyethylenrohr mit 30 mm Durchmesser auf einer Grundplatte mit Plastilin fixiert. Anschließend wird der Schlicker eingefüllt und durch Abkühlen (Gelatineschlicker) bzw. durch Erhitzen (TIF-Schlicker) konsolidiert. Nach dem Entfernen der Plastilinfixierung kann die PE-Hülse nach oben gezogen werden und die Probe ist einsatzbereit.

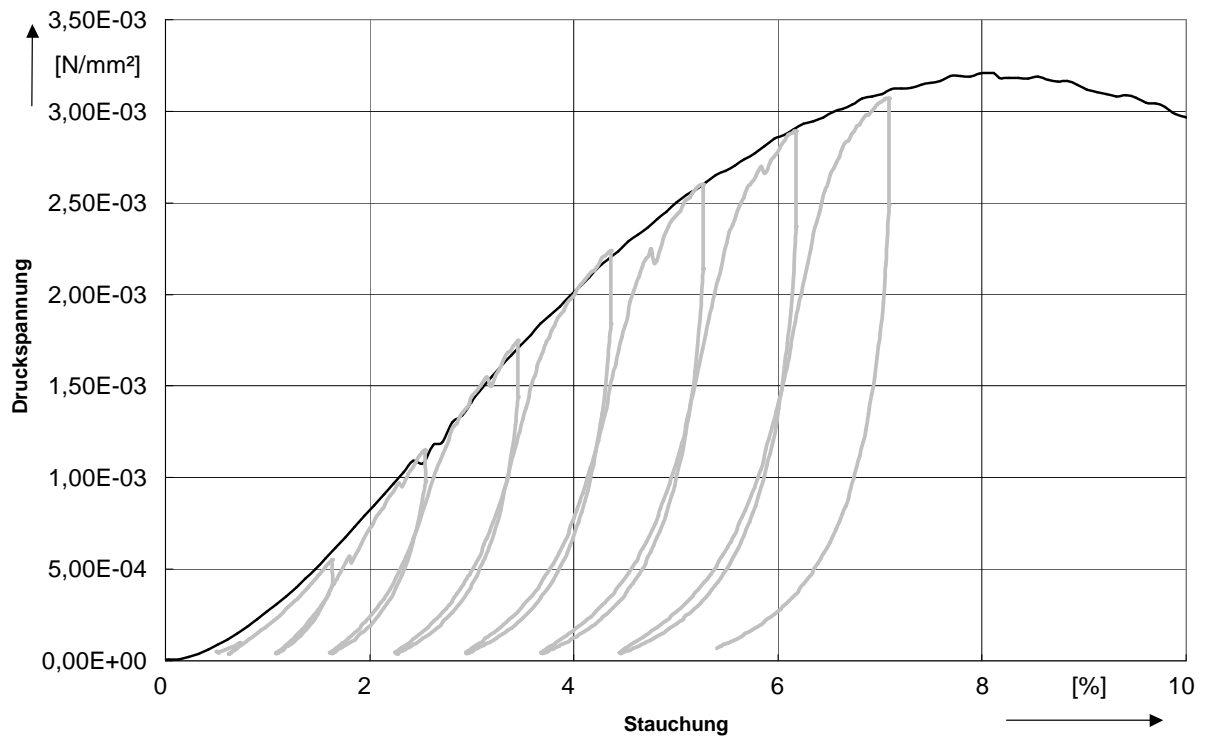


**Abb.3.17:** Vergleich der Druckfestigkeit von TIF- und Gelatineschlucker

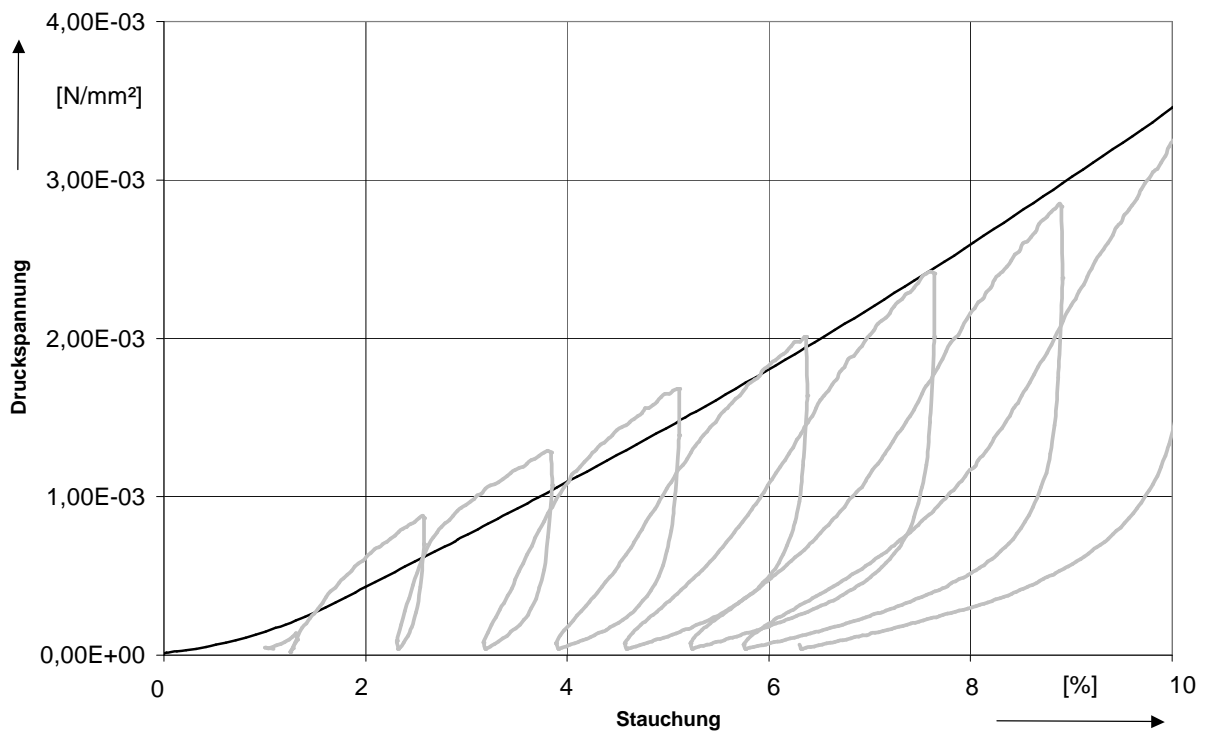
Abb.3.18 zeigt das Ergebnis der Stauchversuche. Die Festigkeit der beiden untersuchten Schlucker im konsolidierten Zustand liegt in der gleichen Größenordnung. Der TIF-Schlucker weist zwar bei kleineren Verformungen eine etwas höhere Festigkeit auf, er bildet jedoch bei ca. 8% Stauchung Risse aus und beginnt dann unter 45° abzuscheren. Der Gelatineschlucker lässt deutlich höhere Umformgrade zu. Oberflächenrisse sind erst ab 25% Stauchung zu beobachten.

Die Verfestigung der Schlucker bei kleinen Umformgraden im Anfangsbereich der Kurven beruht unter anderem darauf, dass bei der Herstellung der Proben an der Oberfläche ein Meniskus entstanden ist und somit nicht sofort der gesamte Querschnitt des Prüfkörpers belastet wird. Des weiteren ist der Anstieg der Kurven dadurch zu begründen, dass bestimmte Polymerbindungen bei kleinen Umformgraden noch relativ frei beweglich sind, um dann erst bei höheren Umformgraden zur Festigkeit der konsolidierten Masse beizutragen.





**Abb.3.18:** Stauchversuch mit TIF-Schlicker



**Abb.3.19:** Stauchversuch mit Gelatineschlicker

Um das mechanische, insbesondere das elastische Verhalten der Schlicker weiter zu untersuchen wurden die Proben schrittweise belastet und entlastet. Der Vergleich von TIF- (Abb.3.18) und Gelatineschlicker (Abb.3.19) zeigt hierbei, dass der TIF-Schlicker, mit einer elastischen Verformung von maximal 1%, deutlich weniger elastische Anteile aufweist als der Gelatineschlicker. Der elastische Anteil der Verformung beim Gelatineschlicker steigt bei höheren Umformgraden bis zur Ausbildung erster Risse an, während der plastische Anteil der Verformung abnimmt. Dadurch dass der Gelatineschlicker erst bei höheren Umformgraden Risse ausbildet und deutlich höhere elastische Anteile aufweist, erklärt sich auch die bessere Entformbarkeit aus Silikonformen, da hier die Bauteile beim Aufbiegen der Silikonformen an der Silikonwandung anhaften und vor dem Ablösen verformt werden.

### **3.11 Simulation des Verhaltens konsolidierter Schlickersysteme mit der Methode der Finiten Elemente**

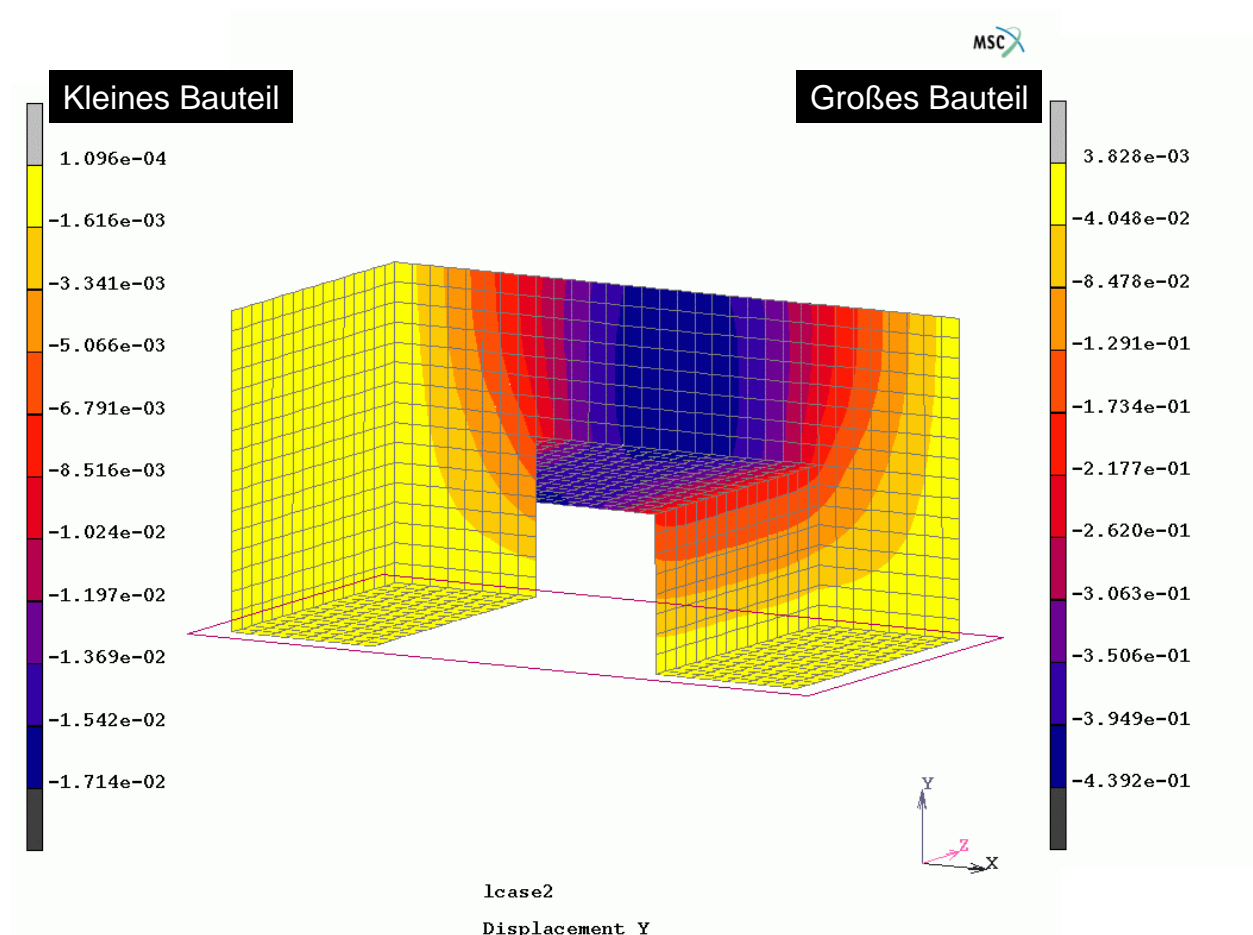
Ziel der durchgeführten FE-Analyse ist die Beschreibung des Deformationsverhaltens entformter konsolidierter Keramikbauteile unter deren Eigengewicht, um beurteilen zu können, ob die durch die Konsolidierung erzielten mechanischen Festigkeiten ausreichen, um geometrisch komplexe und voluminöse Körper für die anschließende Trocknung zu stabilisieren.

Bei der Simulation des mechanischen Verhaltens von Bauteilen mit der Methode der Finiten Elemente wird der physikalischen Körper in einfache, berechenbare Teilkörper bestehend aus Flächen und Linien (sogenannte Finite Elemente), die über Knoten verbunden sind, unterteilt. Für jedes dieser Elemente wird dann unter Berücksichtigung von Anfangs- oder Randbedingungen der physikalische Sachverhalt formuliert. Die Beschreibung aller Elemente des Körpers werden in einem Gleichungssystem zusammengefasst, welches dann zu lösen ist. Aufgrund der notwendigen hohen Anzahl an Elementen entsteht eine enorme Anzahl an beschreibenden Gleichungssystemen deren Lösung nur unter EDV Einsatz zu bewältigen ist. Zur Beurteilung des mechanischen Verhaltens eines Körpers lassen sich, neben der Berechnung von Verformungen und Spannungen bei linearem und nichtlinearem Werkstoffverhalten, auch Eigenfrequenzen ermitteln. Für die Simulation des mechanischen Verhaltens benötigt man die Querkontraktionszahl und den E-Modul des Werkstoffs.

Aufgrund des hohen Volumenanteils an Wasser im Schlicker wurde das konsolidierte Material als inkompressibel ( $\nu = 0,5$ ) angenommen. Das Materialverhalten der konsolidierten Keramikschlicker ist durch die in Kap.3.10.1 ermittelten Kurven zu beschreiben. Hier zeigt sich ein nichtlineares Werkstoffverhalten. Zwar weisen die Keramikschlicker nicht das

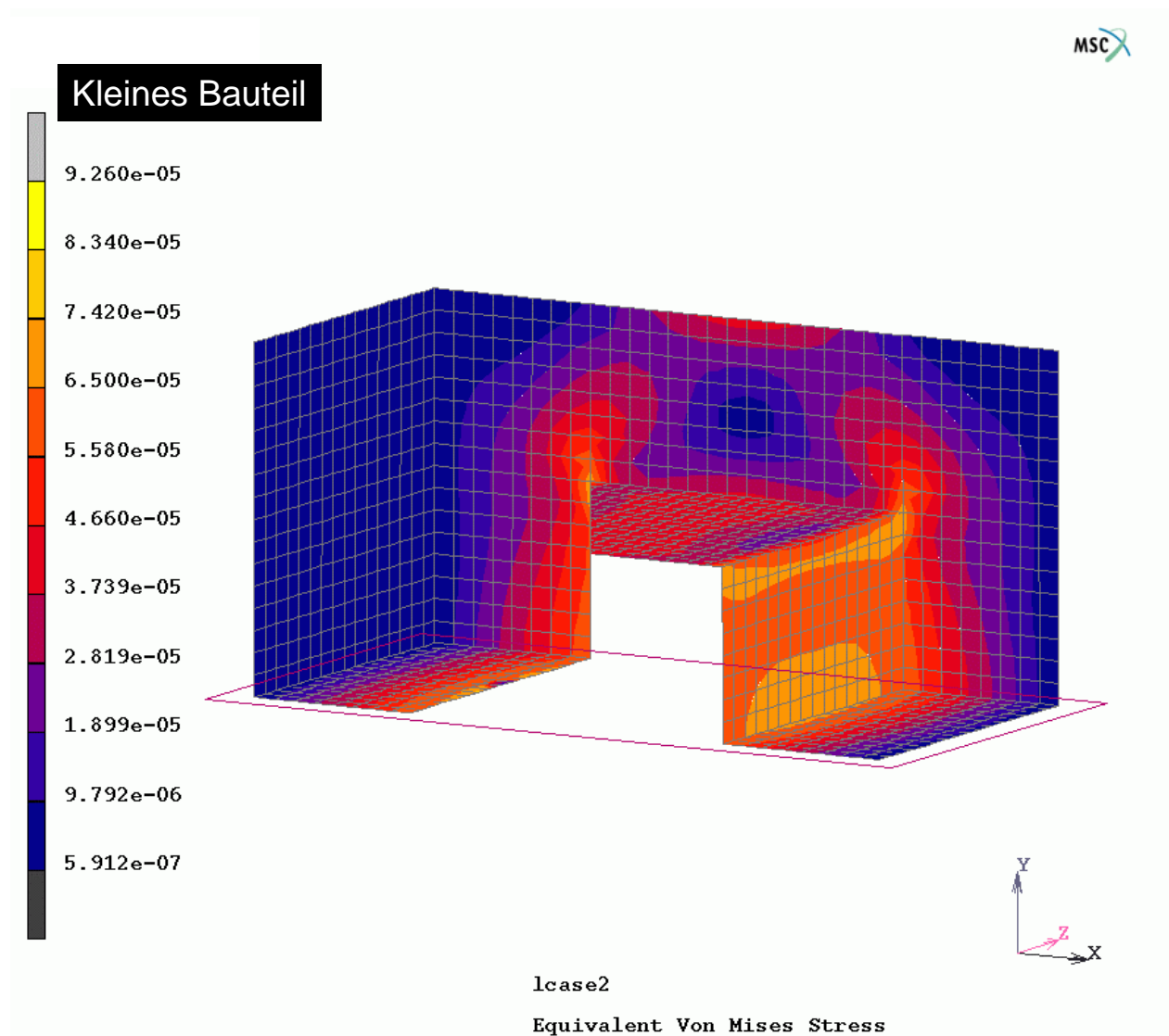
reversible Formänderungsvermögen von gummielastischen Bauteilen auf, für die Simulation ist jedoch nur die Formänderung durch das Eigengewicht entscheidend, da die Bauteile in diesem Deformationszustand verharren und trocknen. Der Rückverformungsgrad der konsolidierten Schlicker ist für die im vorliegenden Fall durchzuführende Simulation somit irrelevant. Das Materialverhalten der Keramikschlicker kann deshalb als gummielastisch betrachtet werden. Da die konsolidierten Keramikbauteile nicht spannbar sind konnte das Materialverhalten (E-Modul) unter einachsiger Zugbeanspruchung nicht gemessen werden. Aus diesem Grund wurden die Druckdiagramme aus den Stauchversuchen am Koordinatenursprung gespiegelt.

Im vorliegenden Fall kann deshalb ein elastisches nichtlineares Materialverhalten für einen volumenkonstanten Körper zugrunde gelegt werden und das mechanische Verhalten der Schlicker als Mooney-Rivlin Material [75] angenommen werden.



**Abb.3.20:** Simulation der Verformungen eines TIF-Bauteils in Schwerkrafttrichtung

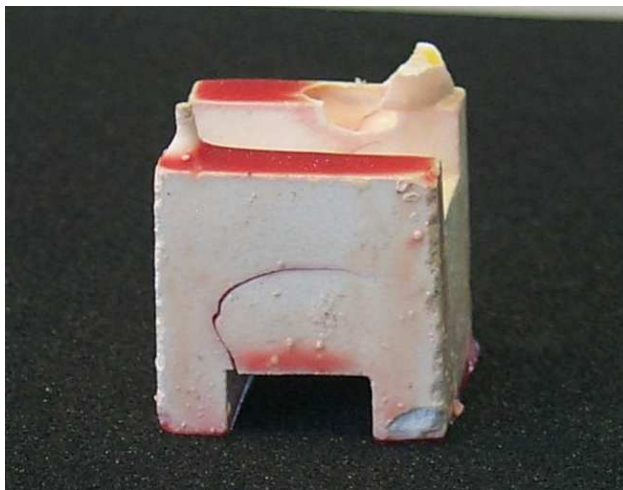
Um die Verformung der konsolidierten Schlicker bei unterschiedlich voluminösen Bauteilen zu simulieren wurde eine brückenförmigen Geometrie mit zwei unterschiedlichen Abmessungen gewählt (siehe Abb.3.19). Der kleine Körper verfügt über eine Seitenlänge von 16 mm, der große von 80 mm. Die Konstruktion und Vernetzung der Bauteile erfolgte im CAD-System PATRAN. Als finite Elementtypklasse wurden quadratische Volumenelemente (12288) mit 0,5 bzw. 2,5 mm Kantenlänge mit jeweils gleicher Anzahl an Elementen gewählt. Die Berechnung der Verformungen und Spannungen unter Eigengewicht erfolgte im FE-System MARC. Als Bauteildichte wurde  $2,08 \text{ g/cm}^3$  angesetzt, was der Feststoffdichte eines TIF-Schlickers von 43 Vol.% entspricht. Die Knoten einer Seitenkante des Bauteilbodens wurden als Festlager, die restlichen als Loslager ausgelegt.



**Abb.3.21:** Von Mises Vergleichsspannungen eines TIF-Bauteils

Abb.3.20 zeigt die Verformungen für beide Bauteile. Während die Durchbiegung der Brücke beim kleinen Bauteil mit ca. 0,015 mm verschwindend klein ist, ist die Durchbiegung beim großen Körper mit 0,4 mm schon deutlich sichtbar. Die Ergebnisse der FEM-Simulationen zeigen somit, dass bei der Trocknung voluminöser und geometrisch komplexer Bauteile starke Formänderungen aufgrund des Eigengewichts der Bauteile zu erwarten sind, die sich bei Bauteilen mit kleineren Querschnitten und Auskragungen noch verstärken.

Betrachtet man weiter die durch das Eigengewicht verursachten Spannungen im Bauteil so zeigt sich, dass die Vergleichsspannungen deutlich unter den Spannungen sind, die zum Abscheren oder zur Rissbildung bei konsolidierten Schlickern führen (Abb.3.21). Bei der Trocknung von TIF-Bauteile können diese Spannungen jedoch zur Rissentstehung führen, da die verfestigende die Keramikpartikel verbindende Wirkung durch den TIF-Effekt bei der Trocknung wieder verloren geht. Aus diesem Grund bilden sich Trocknungsrisse, auch bei kleinen TIF-Bauteilen, bevorzugt an den Stellen höchster Spannungen (Abb.3.22).

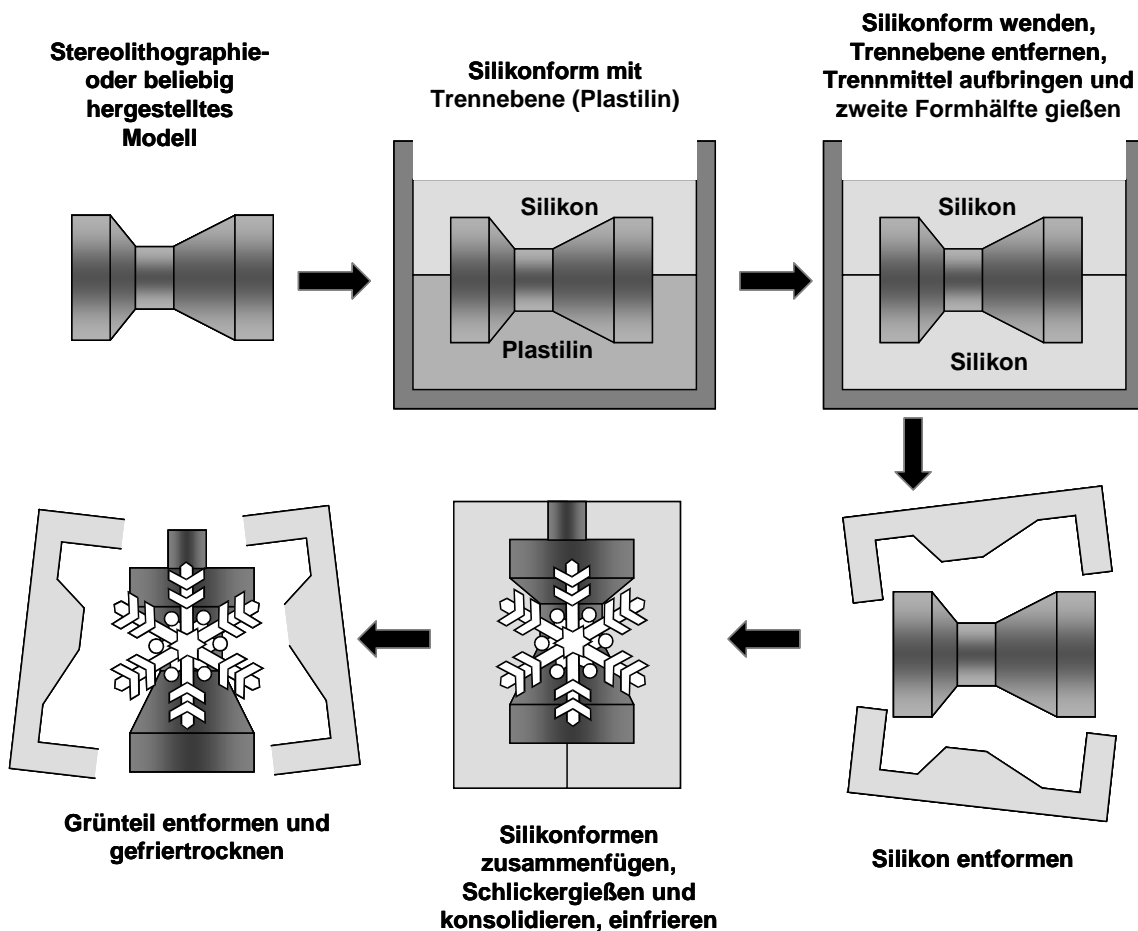


**Abb.3.22:** Trocknungsriss am TIF-Bauteil mit 16 mm Seitenlänge

Die Ergebnisse der FE-Simulationen zeigen somit, dass bei der Trocknung voluminöser und geometrisch komplexer Bauteile starke Formänderungen aufgrund des Eigengewichts der Bauteile und bei der Trocknung mit Rissbildung zu rechnen ist. Die Herstellung von keramischen Kernen für industrielle Feingussanwendungen ist allein aufgrund der Konsolidierungsmechanismen von TIF- und Gelatineschlicker somit nicht möglich.

### 3.12 Gefrierentformung und -trocknungsverfahren

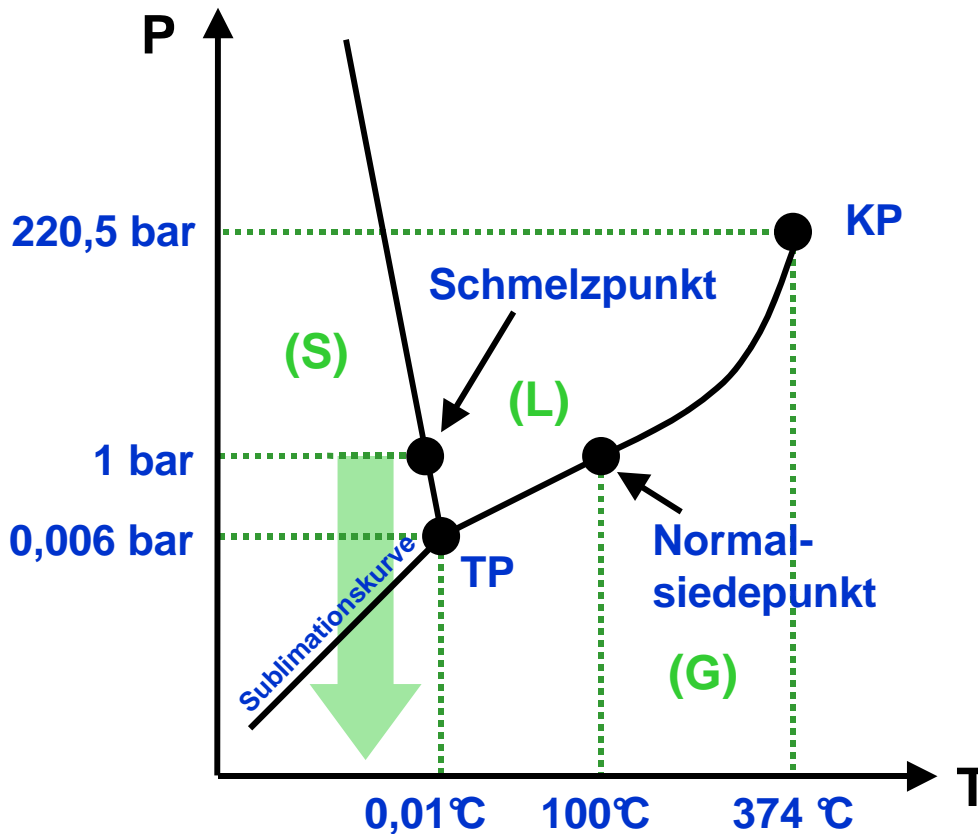
Um voluminöse und geometrisch komplex aufgebaute Bauteile zuverlässig und ohne Deformationen zu entformen, können die wasserbasierten Schlicker im konsolidierten Zustand in der Form eingefroren werden. Aufgrund des hohen Wassergehalts der Schlicker lassen sich die TIF- und Gelatineschlicker problemlos einfrieren. Die Verfestigung der Keramikschlicker ist dabei so hoch, dass eine Entformung auch von leichten Hinterschnitten aus den in Kap.3.7.3 beschriebenen Silikonformen möglich ist. Nach der Entformung werden die Grünteile gefriergetrocknet [76]. Abb.3.23 verdeutlicht das untersuchte Verfahrenskonzept.



**Abb.3.23:** Schlickerguss mit Gefrierdrying

### 3.12.1 Gefriertrocknung

Bei der Gefriertrocknung wird gefrorenes Material unter Vakuum bei Umgehung des flüssigen Aggregatzustands des Lösungsmittels oder Lösungsmittelkomponenten getrocknet. Bei wasserbasierten Keramiksclickern wird dabei das Wasser sublimiert, d.h. es geht vom festen direkt in den flüssigen Aggregatzustand über.



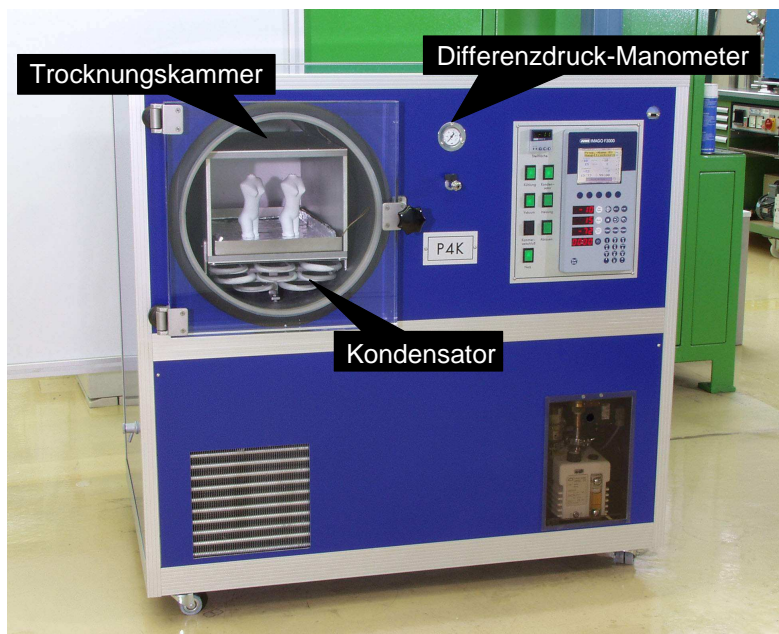
**Abb.3.24:** Phasendiagramm von Wasser

Eis weist auch bei niedrigen Temperaturen einen Dampfdruck auf. Am Tripelpunkt TP (Abb.3.24) beträgt der Dampfdruck von Eis noch 6,1 mbar, was bedeutet, dass die Wassermoleküle eines eingefrorenen Keramiksclickers, durch Absenken des Umgebungsdruck, aus der Eisphase direkt in die Dampfphase übergehen können (dicker Pfeil) [77].

### 3.12.2 Aufbau einer Gefriertrocknungsanlage

Eine Gefriertrocknungsanlage (Abb.3.25) verfügt über eine Vakuumkammer, in der sich eine kühl- und beheizbare Stellfläche befindet. Somit ist es möglich, das Produkt einzufrieren, zu

kühlen, zu erwärmen und die im Verlauf der Trocknung verbrauchte Sublimationsenergie wieder zuzuführen. In der Trocknungskammer befindet sich ein Kondensator auf dessen Oberfläche der aus dem Produkt sublimierende Wasserdampf kondensiert. Der Kondensator besteht meist aus Kühlschlangen und wird mit Kältemittel über einen Kompressor auf niedrige Temperaturen gekühlt. Mittels einer Vakuumpumpe wird der Kammerdruck geregelt. Nach Beendigung des Trocknungsprozesses und zur zwischenzeitlichen Ermittlung der sublimierten Wassermenge wird die Trocknungskammer über Belüftungsventile auf Normaldruck gebracht.



**Abb.3.25:** Gefriertrocknungsanlage (INAM der Universität Stuttgart)

### 3.12.3 Gefriertrocknungsprozess

Den Gefriertrocknungsprozess insbesondere die Trocknungszeit beeinflussen die Parameter [78].

- Abkühlgeschwindigkeit
- Einfriertemperatur
- Kammerdruck
- Stellflächentemperatur.

Der Gefriertrocknungsprozess gliedert sich dabei in die drei Phasen

- Einfrieren
- Haupttrocknung
- Nachtrocknung



### 3.12.3.1 Einfrieren

Wasser ist ein polares Molekül. Bei der Abkühlung der Schlicker kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in einer geordneten Struktur. Beim Einfrieren wird so lange abgekühlt, bis das im Schlicker befindliche freie Wasser vollständig auskristallisiert oder sich Zonen von kristallinem Eis mit glasartig erstarrten amorphen Zonen abwechseln. Kristallines Eis besteht aus regelmäßig angeordneten Sauerstoff- und Wasserstoffatomen in einem hexagonalen Kristallgitter, das unter verschiedenen Bedingungen ausgebildet werden kann [79]. Beginnt die Eisbildung in reinem Wasser (Gefrierpunkt 0°C), sind keine Kristallisationskeime vorhanden, sondern nur Molekülcluster. Je nach Größe und Lebensdauer können die Cluster in Abhängigkeit der herrschenden Temperatur als Kristallisationskeime dienen (homogene Nukleation). Beginnt die Eisbildung in einer Lösung liegen die Verhältnisse anders. In der Lösung befinden sich Partikel, die als Kristallisationskeime fungieren (heterogene Nukleation) und die Eiskristallbildung erleichtern. Am Gefrierpunkt bilden jedoch weder Wasser noch Lösungen spontan Eis aus, sondern es kommt zur Unterkühlung der Lösung [78, 80]. Der Grad der Unterkühlung ist begrenzt durch das spontane Ausbilden von mikroskopischen Wasseraggregaten (homogene Nukleation), die die Fähigkeit besitzen, zu Kristallen zu wachsen und das Einfrieren der Lösung starten. Die Nukleation wird durch partikuläre Verunreinigungen begünstigt (heterogene Nukleation). Das Ausmass an Unterkühlung bestimmt größtenteils die Morphologie, die Eiskristallverteilung, die Produktmatrix und das spätere Rekonstitutionsverhalten des Produktes [78, 81, 82].

Eis existiert in verschiedenen Kristallformen, deren Ausbildung u.a. von der Geschwindigkeit der Abkühlung abhängt [79, 82]. Das Einfrieren ist deshalb der kritischste Schritt, da er über die spätere Porengröße und über den weiteren Verlauf der Primärtrocknung entscheidet. Schnelles Einfrieren vermeidet die Gefrierkonzentration [83] und man erhält amorphe Strukturen mit großen spezifischen Produktoberflächen, die in der Sekundärtrocknung von Vorteil sind [82]. Von Nachteil hingegen sind die kleinen Eiskristalle, die theoretisch zwar eine hohe Sublimationsgeschwindigkeit besitzen, deren enges Porengefüge jedoch die Wasserdampfsublimation in der Haupttrocknung behindert [84]. Langsames Einfrieren resultiert in großen Kristallen, die eine ungehinderte Wasserdampfsublimation in der Haupttrocknung ermöglichen. Doch aufgrund von Gefrierkonzentration kann es zu Entmischung und Konzentrationsunterschieden kommen [80, 85]. Eine allgemeingültige Faustregel, ob schnelles Einfrieren oder langsames Einfrieren besser sei, existiert nicht.

### 3.12.3.2 Haupttrocknung

Bei der Haupttrocknung wird das gefrorene Wasser direkt vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand überführt. Die treibende Kraft der Haupttrocknung ist die Differenz des Dampfdrucks von Eis an der Sublimationsfront und dem Wasserdampfpartialdruck in der Trocknungskammer. Um den umgebenden Wasserdampfpartialdruck niedrig zu halten wird der abgeführte Wasserdampf an der kältesten Stelle des Systems, dem Kondensator, kondensiert und friert an dessen Oberfläche aus. Um ein Gramm Eis zu entfernen müssen 2760 Joule an die Sublimationsfront übertragen werden [86]. Die zur Entfernung des Eises in der Haupttrocknung verbrauchte Sublimationsenergie, wird dem Produkt über die Stellfläche in Form von Wärme wieder zugeführt. Es bildet sich ein quasi stationärer Zustand zwischen zugeführter und verbrauchter Energie aus [87].

Bei der Haupttrocknung wandert die Sublimationsfront von außen nach innen und die bereits trockenen Produktschichten stellen eine Barriere dar (Wärmeübergang). Mit fortschreitender Primärtrocknung wächst die Schichtdicke des bereits getrockneten Produktes, was für den Massentransfer eine schlechtere Sublimationsrate bedeutet [88]. Um die Sublimation weiter am Laufen zu halten, ist es deshalb nötig, die Stellflächentemperatur kontinuierlich zu erhöhen. Wird dem System mehr Energie zugeführt, als mittels Eissublimation abtransportiert werden kann, kommt es jedoch zum Ansteigen der Produkttemperatur und gegebenenfalls zum vorzeitigen Auftauen des Produkts. Um dies zu verhindern, muss die Temperatur der Stellfläche im gesamten Gefriertrocknungsprozess unter dem Taupunkt des Produkts gehalten werden.

### 3.12.3.3 Nachtrocknung

Bei der Nachtrocknung wird das Restwasser, das in der Produktmatrix ad-/bzw. absorbiert ist, entfernt und das Produkt auf seine gewünschte Endfeuchte getrocknet. Dies geschieht unter Vakuum und erhöhten Temperaturen.

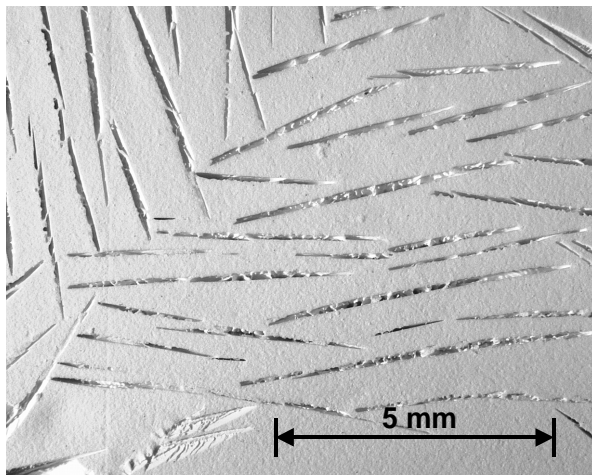
In kristallinen Matrices kann das Restwasser als Hydrat-, Kristall- oder an der Oberfläche adsorptiv gebundenes Wasser vorliegen [89]. Bei amorphen Matrices ist es in der amorphen Masse absorbiert [81]. In der Praxis wird die Nachtrocknung durch ein Erhöhen der Stellflächentemperatur und den niedrigsten erreichbaren Kammerdruck realisiert.

Die Abgrenzung zwischen Haupt- und Nachtrocknung kann über die Produkttemperatur, Druckanstiegstests, komparative Druckmessung, Abnahme des Probengewichtes oder durch Bestimmung des Wasserdampfanteils in der Trocknungskammer mittels Gasanalytoren oder Feuchtesensoren erfolgen [90].

### 3.12.3.4 Gefrierentformung

Das Einfrieren der schlickergefüllten Formen erfolgt bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $-40^{\circ}\text{C}$  in einem Klimaschrank (Fa. Vötsch, Balingen-Fr ommern). Nach dem Einfrieren wird die Keramik sofort entformt. Das verwendete Silikon (Fa. HEK VTV 750) ist auch bei Temperaturen unter  $-40^{\circ}\text{C}$  noch leicht zu biegen, so dass eine Entformung auch von leichten Hinterschnitten kein Problem darstellt. Die Versuche zeigten, dass bei Temperaturen leicht unter dem Gefrierpunkt (ca.  $-3^{\circ}\text{C}$ ) die Kerami ken noch plastisch verformbar sind. Die Festigkeit der gefrorenen Formteile ist temperaturabhängig. Generell lässt sich sagen: Je kälter das Formteil ist, desto steifer und unempfindlicher ist es. Aus diesem Grund sollte die Entformungstemperatur nicht über  $-20^{\circ}\text{C}$  liegen. Um die starke Haftungsneigung der Schlicker vor allem an nicht ganz glatten Silikonwandungen zu minimieren wurde ein Trennspray (Silikonöl) eingesetzt.

### 3.12.3.5 Gefriertrocknungsversuche



**Abb.3.26:** Trocknungsrisse bei konsolidierten TIF-Schlickern

Die Gefriertrocknungsversuche zeigen, dass eine Gefriertrocknung mit TIF-Bauteilen praktisch nicht möglich ist. Der TIF-Effekt verhindert nicht das Anwachsen von großen Eiskristallen, die beim Trocknungsprozess zu makroskopischen Rissen führen (Abb.3.26). Die sich bildenden Risse erreichen eine Größenordnung von mehreren zehntel Millimetern, so dass beim Metallguss mit diesen Kernen zu erwarten ist, dass das flüssige Metall in diese Risse einläuft und sich dadurch der Kern nicht mehr sauber auslösen lässt. Des Weiteren sind dünne Strukturen nach der Gefriertrocknung so brüchig, dass die Grünteilfestigkeit nicht ausreichend ist.

Die Gefriertrocknungsversuche mit Gelatineschlickern hingegen verliefen derart problemlos, dass die weitere Kernentwicklung nur noch mit Gelatineschlickern durchgeführt wurde. Die

mit Gelatineschlickern erzeugten Oberflächenqualitäten sind nahezu rissfrei und für die Verwendung als keramische Kerne absolut ausreichend (Abb.3.27).



**Abb.3.27:** Oberfläche einer gesinterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikmedaille aus Gelatineschlicker

Gefrorene Gelatinekörper, welche nur knapp unter dem Gefrierpunkt gelagert wurden, zeigten mitunter noch ein geringes, viskoses Fließverhalten. Aus diesem Grund sollte die Gefriertrocknungstemperatur möglichst tief gewählt werden. Sämtliche Formteile können nach ca. 70 - 80% Wasserentzug aus dem Gefrierschrank genommen und im Normalklima nachgetrocknet werden.

### 3.12.3.6 Ausbrennen der organischen Bestandteile und Sintern

Die in den Grünteilen enthaltenen organischen Bestandteile (TAC, Gelatine und Entschäumer) müssen vor dem Sintern ausgebrannt werden. Aufgrund der Tatsache, dass der gesamte Anteil an organischen Bestandteilen weniger als 3 Gew.% beträgt, ist es nicht notwendig, dass die Formteile einen zusätzlichen Ofenprozess zum Ausbrennen durchlaufen. Die organische Bestandteile brennen problemlos beim Aufheizen auf die Sinteremperatur aus. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass die Formteile nach dem Ausbrennen nicht mehr umgelagert werden müssen, denn die als Binder wirkende Gelatine ist nach dem Ausbrennen nicht mehr vorhanden und die Teile neigen zum Abrieb. Am besten wählt man für die Sinterung die gleiche Unterlage wie für das Ausbrennen.

Für den untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standardschlicker wurde folgendes Sinterprogramm verwendet:

- Aufheizen: von Raumtemperatur bis 1650°C mit 1°C/ min (27 h gesamt)
- Haltezeit: 20 h
- Abkühlen: mit 1°C/min auf Raumtemperatur

Ein langsames Aufheizen und Abkühlen ist für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unbedingt erforderlich, da sonst durch Thermoschock Risse in den Bauteilen entstehen könnten. Das Sinterprogramm ist geeignet für die Herstellung dichter ( $> 90\%$  theoretische Dichte) keramischer Bauteile aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Für die Herstellung poröser Bauteile für Kernanwendungen, ist ein Ansintern bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Haltezeiten ausreichend.

### **3.12.4 Kernmaterialentwicklung für den Feinguss**

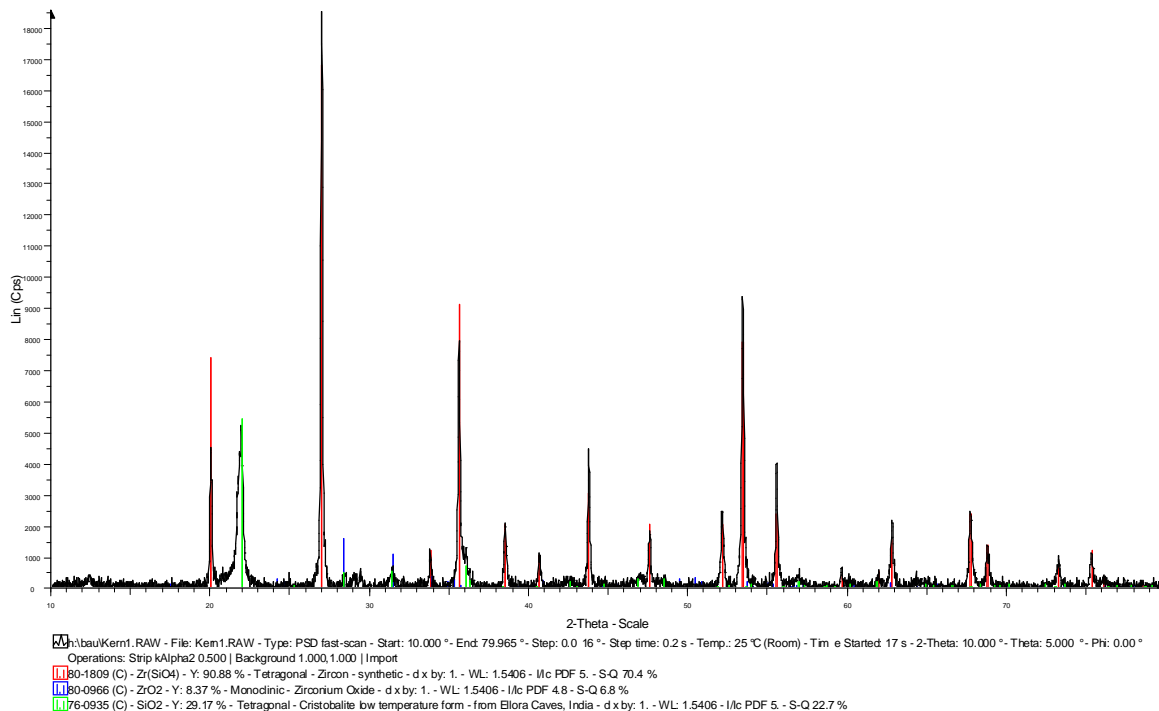
Grundlage für die Kernmaterialentwicklung bildet die Untersuchung der Zusammensetzung eines industriell eingesetzten Kerns. Dies ist notwendig, da die hergestellten Kerne beim Sintern der Schale annähernd das gleiche thermische Ausdehnungsverhalten wie die Keramikschaale aufweisen sollten. Unterschiede im Ausdehnungsverhalten können zwar durch das Aufbringen einer Paraffinwachsschicht auf die Kernmarken vor dem Tauchen der Wachsmodele ausgeglichen werden, sie erzeugen jedoch auch ein Kernspiel, das zu Maßabweichungen führt und unbedingt zu minimieren ist.

#### **3.12.4.1 Kerncharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie**

Die Kerncharakterisierung wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD-Analyse, X-ray diffraction) durchgeführt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung der Bestandteile in Kristallmengen und ist somit eine grundlegende Methode zur zerstörungsfreien mineralogischen Analyse.

Das Verfahren beruht auf dem dem Bragg'schen Gesetz. Die zu untersuchende Probe wird hierbei mit Röntgenstrahlen unter einem variablen Winkel bestrahlt. Die Röntgenquanten der beim XRD verwendeten Primärstrahlung treffen auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Diese Atome senden eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der anregenden Strahlung aus. In Kristallen besitzen die als Streuzentren wirkenden Atome eine regelmäßige periodische Anordnung mit Atomabständen, die etwa gleich groß sind wie die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Es kommt daher zur Überlagerung (Interferenz) mit der von benachbarten Atomen ausgehenden Strahlung. In bestimmten Richtungen liegt Verstärkung der emittierten Wellenfronten vor (Beugungsmaxima), in anderen Auslöschung (Beugungsminima). Abhängig von der Gitterstruktur der bestrahlten Probe tritt somit in bestimmten Reflektionswinkeln die Bragg'sche Beugung auf und kann in einem Zähler quantifiziert werden. In einem Diffraktogramm wird die Intensität der reflektierten Strahlung gegen den Abtastwinkel aufgetragen. Die Peaks repräsentieren die Reflexionswinkel der einzelnen Minerale. Über den Winkel kann der Netzebenenabstand berechnet und damit das Mineral identifiziert werden. Die Identifikation erfolgt hierbei durch den Vergleich mit gemessenen

Kristallstrukturen bekannter Minerale aus der Datenbank. Die Flächenintegration der Peaks erlaubt zudem eine quantitative Analyse der mineralischen Bestandteile der Probe.



**Abb.3.28:** XRD-Spektrum der untersuchten Turbinenschaufelkerne

Abb.3.28 zeigt die XRD-Analyse eines spritzgegossenen Feingusskerns einer Turbinenschaufel. Es zeigt sich, dass das Kernmaterial prinzipiell aus drei Phasen besteht:

1.  $\text{ZrSiO}_4$  Zirkon (Hauptphase)
2.  $\text{SiO}_2$  Cristobalit ca. 15 – 30 Vol. %
3.  $\text{ZrO}_2$  Zirkoniumdioxid < 5 Vol. %

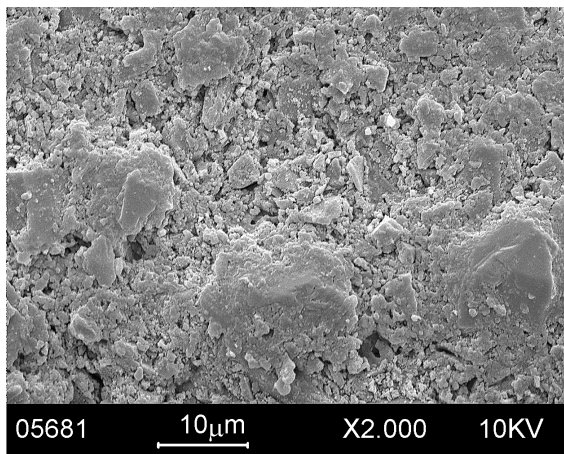
Da sich die  $\text{ZrO}_2$ -Peaks mit denen des  $\text{SiO}_2$  überlappen, ist eine quantitative Analyse nur bedingt möglich; die Anteile sind somit Schätzwerte. Es ist daher auch wahrscheinlich, dass  $\text{ZrO}_2$  gar nicht vorliegt, sondern nur  $\text{ZrSiO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ . Vermutlich wurde der Feedstock für den Spritzguss der Kerne aus dem selben Material hergestellt wie die Feingusschalen. Hierbei wird das  $\text{SiO}_2$  (Kieselgel) als Binderlösung dem  $\text{ZrSiO}_4$  zugegeben. Meulenbergl [27] verwendet hierzu folgendes Rezept.

- 1 Liter Syton X30-Binder (enthält 30 Gew. %  $\text{SiO}_2$ )
- 3500 g Zirkonsilikat-Pulver

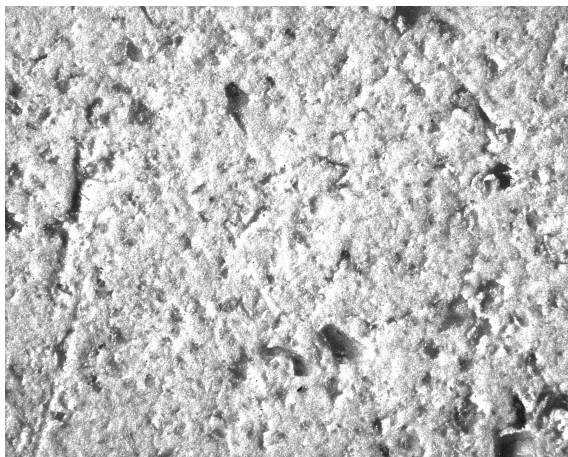
Hieraus ergibt sich ein Feststoffgehalt von ca. 43 Vol. %.

### 3.12.4.2 Mikroskopie

Die REM-Aufnahme der untersuchten Kernoberfläche (Abb.3.29) zeigt eine nur geringe Versinterung der Körner. Des Weiteren zeigen sich in der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abb.3.30) vereinzelte, sehr große, transparente Kristalle. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei der Feedstockherstellung auch grobkörnige  $ZrSiO_4$  Bestandteile, wie sie zur Herstellung der äußeren Schichten von Feingusschalen eingesetzt werden, verwendet wurden.



**Abb.3.29:** REM-Aufnahme der Kernoberfläche eines Turbinenschaufelkerns



**Abb.3.30:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Turbinenschaufelkerns

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich bei der Versinterung um eine  $SiO_2$ -Sinterung unterhalb der Sintertemperatur von  $ZrSiO_4$  handelt. Die  $ZrSiO_4$  Bestandteile dienen hierbei nur als Füllstoff.

### 3.12.5 Gelatineschlickerherstellung für Feingusskerne

Als Grundlage für die Gelatineschlickerherstellung diente die Rezeptur der Keramikschaalen nach Meulenberg [27]. Auf dieser Basis wurde folgender Schlicker entwickelt.

1. 1 g Triammoniumcitrat (TAC)
2. 40 g H<sub>2</sub>O bidestilliert
3. 105 g "Zirconia" 200 mesh (Zirkonpulver (ZrSiO<sub>4</sub>), d<sub>50</sub> = 18µm, Fa. Helmut Kreuz GmbH)
4. 35 g Ultrox Standard (Zirkonpulver, d<sub>50</sub>: 2 = µm, Fa. Reinbold und Strick)
5. 15,5 g SiO<sub>2</sub> ( 325 mesh, d<sub>50</sub> < 2 µm Fa. Cerac. Inc.)

Die Bestandteile werden ca. 1 h in einer Planetenkugelmühle gemischt. Danach erfolgt die Zugabe von

6. 1 Tropfen Agitan (Entschäumer) und
7. 7,5 g 25%iger wässriger, warmer Gelatinelösung (Fa. Gelita, Bloom 280)

Es erfolgt ein erneutes Mischen (ca. 1 h) in der Planetenkugelmühle. Der so erhaltene Schlicker ist oberhalb 40 °C vergießbar.

## 3.13 Kernherstellung

### 3.13.1 Werkzeugherstellung

#### 3.13.1.1 Anforderungen an das Werkzeugkonzept

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass bei der Herstellung von Bauteilen mittels Gefriertrocknung der Entformung der Bauteile entscheidende Bedeutung zukommt. Die Formen durchlaufen vom Vergießen des Gelatineschlickers (bei ca. 50°C) bis zum Einfrieren (bei ca. -20°C) eine Temperaturänderung von insgesamt 70°C. Die Verwendung von Silikonblockformen ist dabei nur bedingt möglich, da diese hohe Wärmedehnungen von über 250 mK<sup>-1</sup> (z.B. HEK VTV 750) aufweisen. Um beim Einfrieren des Schlickers die Formen dicht zu bekommen, müssen diese zusammengepresst werden. Da jedoch die Silikon- oder auch Polyurethanblockformen relativ weich und biegsam sein müssen, um die gefrorenen Bauteile möglichst kraftfrei entformen zu können, führt dies zwangsläufig zu nicht reproduzierbaren Formabweichungen. Das Eingießen von Verstärkungselementen zur Stabilisierung der Formen ist ebenfalls nicht zielführend, da Verstärkungselemente (z.B.



Metallstäbe) in der Regel andere Wärmedehnungen aufweisen und somit Geometrieänderungen der Blockformkavitäten hervorrufen. Ein weiteres Problem ist das unterschiedlich schnelle Einfrieren des Gelatineschlickers aufgrund der unterschiedlich dicken Silikonblockform. So tritt an bestimmten Stellen der gefüllten Kavität ein schnelleres Einfrieren und eine damit zusammenhängende Volumenvergrößerung auf. Die Volumenausdehnung des Schlickers führt zwar aufgrund der Inkompressibilität von Silikonen und Polyurethanen zu keiner Pressung des Materials, jedoch können vor allem bei Rippen und Auskragungen Geometrieänderungen auftreten.

Um möglichst komplexe Geometrien zu realisieren ergeben sich folgende Anforderungen an das zu entwickelnde Werkzeugkonzept.

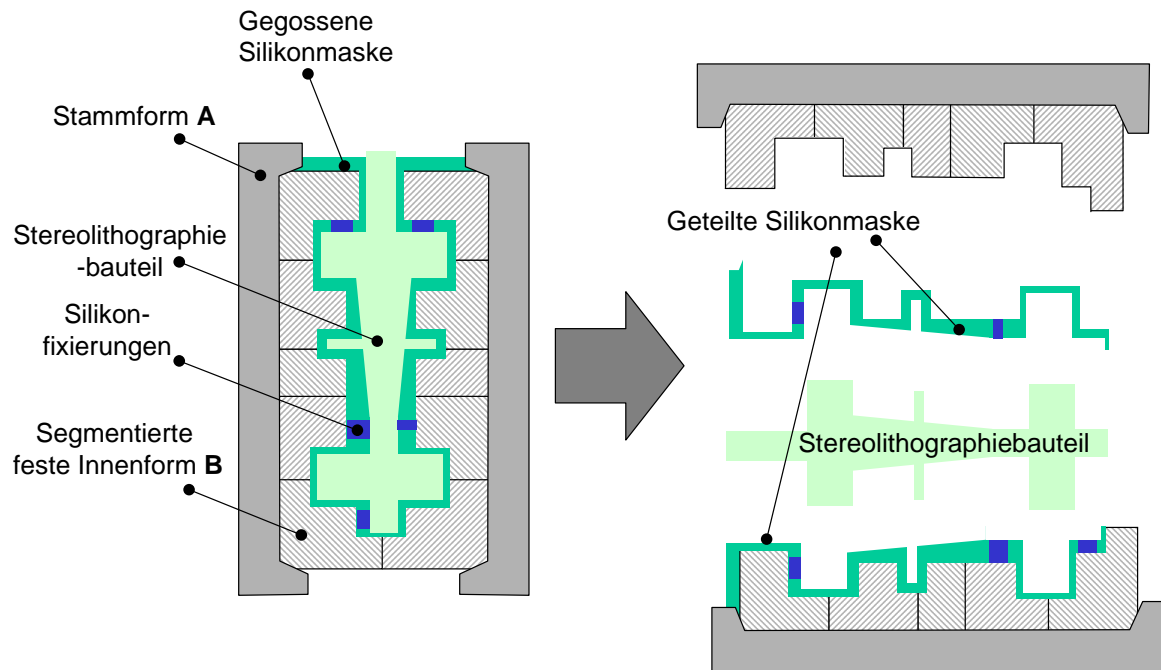
- Dichtheit bei bis zu 70°C Temperaturänderung
- Minimierung des Kraftaufwandes zur Entformung
- Minimierung der Geometrieänderungen beim Einfrieren des Schlickers
- Schnelle Entformung, kein Auftauen des gefrorenen Schlickers bei der Entformung
- Druckloses Gießen möglich
- leichte Hinterschnitte entformbar

Hierzu wurde folgendes Werkzeugkonzept entwickelt.

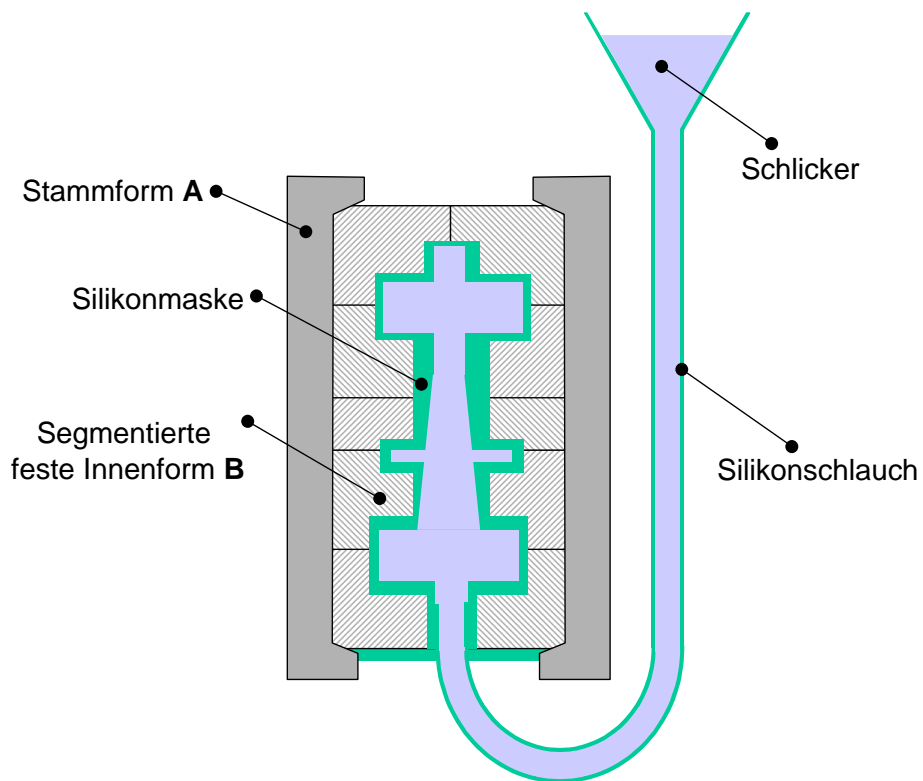
### **3.13.2 Werkzeugkonzept und Grünteilherstellung**

Ein um den Prozessschwund aufskaliertes Abformmodell (z.B. Stereolithographiebauteil) wird in einer segmentierten, massiven inneren Form B eingebettet (Abb.3.31). Die Geometrie der segmentierten Form entspricht grob der Form des Urmodells ohne Hinterschnitte und ist nur einige wenige Millimeter aufgedickt. Die Teile der segmentierten Form sind mit Schrauben an der zweiteiligen, äußeren Stammform A fixiert. Die Stammform A verfügt über Ausformschrägen, die die Einzelteile der Stammform B zentrieren und ein kraftloses Lösen und Abheben der äußeren Stammform ermöglichen. Das Abformmodell wird beim Schließen der Gesamtform so fixiert (z.B. durch Silikonunterlagen), dass ein gleichmäßiger Abstand zur massiven Stammform eingehalten wird. Die geschlossene Form wird im Vakuum mit Silikon oder weichem Polyurethan über einen Anguss vollgegossen. Nach dem Aushärten des Silikons wird die Stammform abgenommen und die Segmente der inneren Form entfernt. Anschließend kann die flexible Silikonmaske mit einem Skalpell vom Abformmodell getrennt werden.

Die segmentierte Form kann zusätzlich Fixierstellen (z.B. Noppen) enthalten, die die flexible Maske beim Vergießen des Gelatineschlickers an der Wandung halten. Gegebenenfalls können flexible Maskenteile auch durch Ankleben fest an der Stammform fixiert werden.



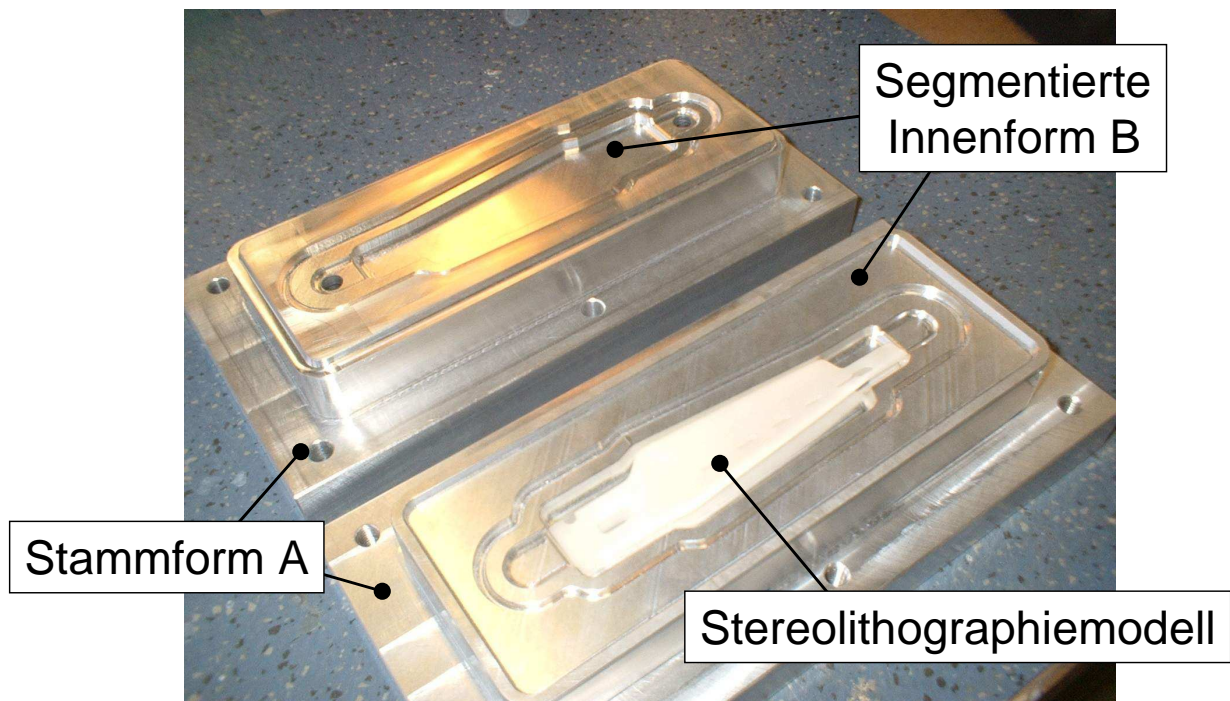
**Abb.3.31:** Werkzeugkonzept



**Abb.3.32:** Schlickergießen der Kerne

Nach dem Trennen des Silikons vom Abformmodell wird die geteilte Silikonschale in die segmentierte Innenform zurückgelegt und die Form geschlossen. Danach erfolgt das Gießen des heißen Gelatineschlickers bei ca. 50°C. Um das Auftreten von Lufteinschlüssen zu verhindern, sind in die Silikonschale mit einer Injektionsnadel Entlüftungsöffnungen anzubringen. Der Schlicker wird steigend vergossen (Abb.3.32) Hierbei kann durch langsames Heben des Vorratsbehälters eine gleichmäßige Füllung der Form ohne Luftblasen, die durch Strömungswirbel erzeugt werden erreicht werden. Ein weiteres Heben des Vorratsbehälters nach der Formfüllung bewirkt zusätzlich einen Druck auf den Schlicker und fördert die Entgasung des Schlickers durch die Entlüftungsöffnungen.

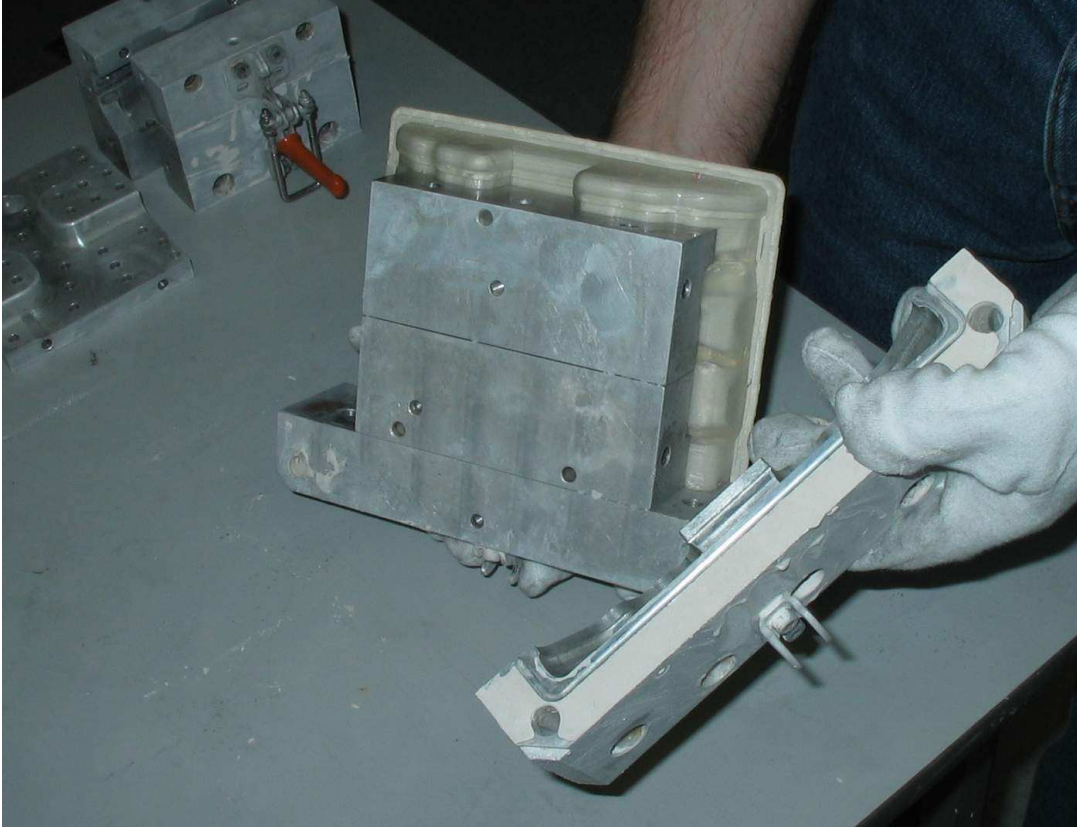
Abb.3.33 zeigt eine feste Stammform mit dazugehörigem Stereolithographie Abformmodell.



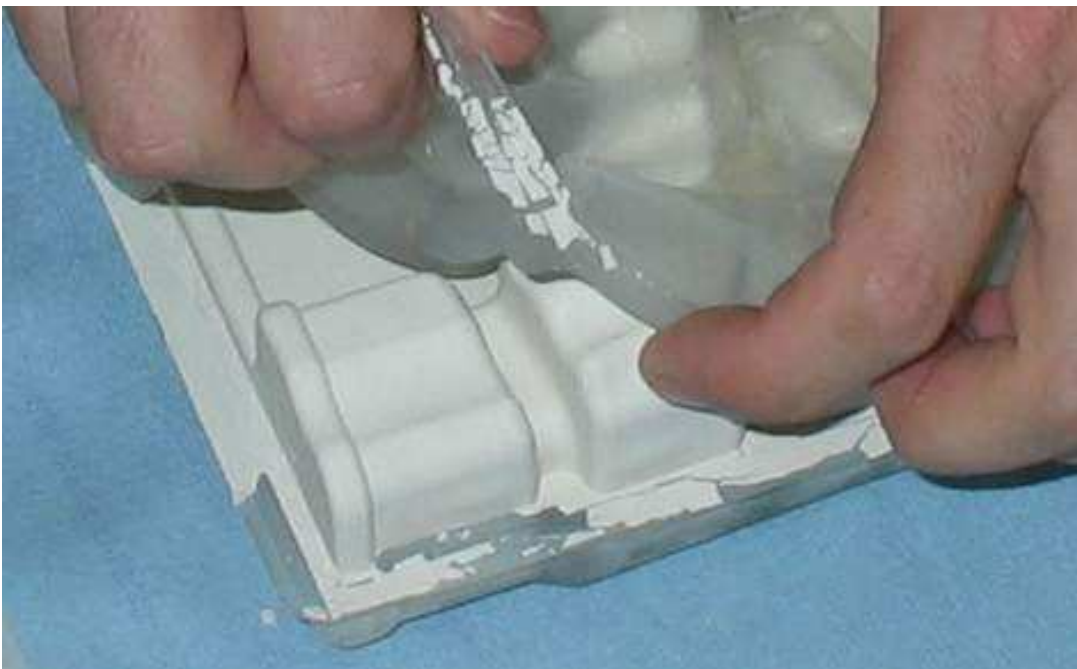
**Abb.3.33:** Werkzeug und Abformmodell für Turbinenschaufelkern

Nach dem Einfrieren erfolgt die Entformung der massiven Stammform segmentweise, damit die Kräfte auf den gefrorenen Schlicker minimiert werden (Abb.3.34). Anschließend kann die flexible Haut segmentweise abgezogen werden (Abb.3.35).

Erste Erfahrungen mit dem entwickelten Werkzeugkonzept zeigen, dass sich Hinterschnitte je nach Dicke und Form des Hinterschnitts entformen lassen. Sind die Hinterschnitte zu groß, muss die feste Stammform mit weiteren Losteilen versehen werden, damit eine möglichst dünn gegossene und hochflexible Silikonmaske die Kontur des Kerns darstellt.



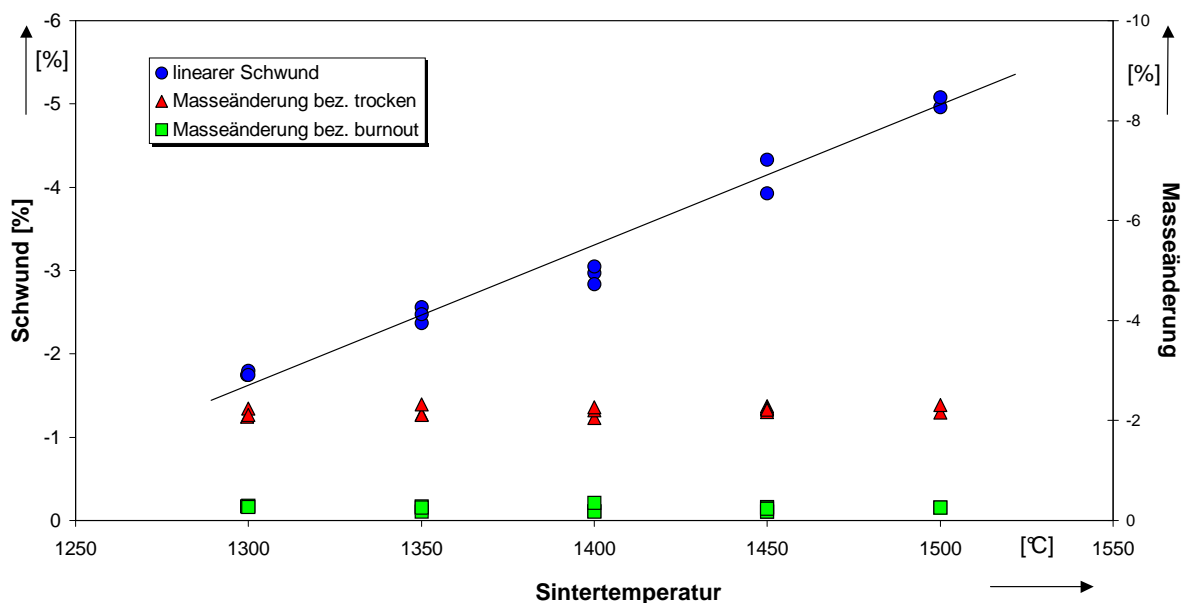
**Abb.3.34:** Segmentweises Entformen der massiven Stammform



**Abb.3.35:** Abziehen der flexiblen Silikonhaut

### 3.13.2.1 Kernherstellung und Anwendung

Nachdem ca. 80% des Wassers aus der Keramik sublimiert sind können die Bauteile aus dem Gefriertrockner entnommen werden. Anschließend sind die Bauteile in einem Umlufttrockner bei ca. 50°C für mehrere Stunden nachzutrocknen. Um eine ausreichende Festigkeit für den Feinguss zu erhalten, müssen die Bauteile gesintert werden. Es ist hierbei nicht notwendig, die in den Grünteilen vorhandene Gelatine in einem zusätzlichen Ausbrennschritt zu entfernen, vielmehr wird die Gelatine beim Hochheizen des Grünteils auf die Sintertemperatur pyrolysiert. Abb.3.36 zeigt die Masseänderung eines Probekörpers beim Sintern. Die minimale Masseänderung der Bauteile gegenüber nachgetrockneten Bauteile ergibt sich dadurch, dass sich auch im Umluftofen noch eine gewisse Restfeuchtigkeit in den Bauteilen befindet, die bei höhere Temperatur entfernt wird. Die Masseänderung beim Ausbrennen ergibt sich durch die Pyrolyse der eingelagerten Gelatine, und liegt in allen Proben bei ca. 1 Gew.%.

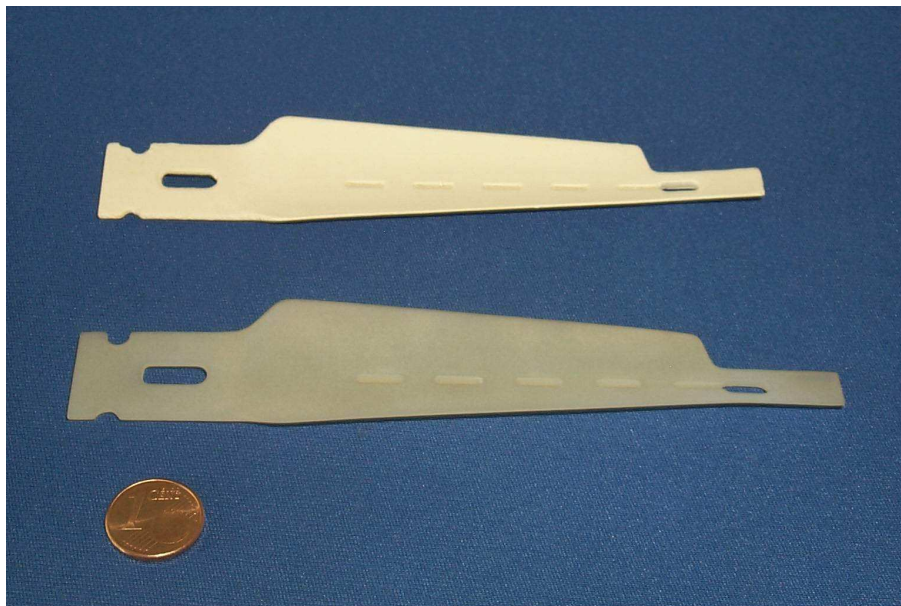


**Abb.3.36:** Einflüsse der Sintertemperatur

Für den Einsatz der Keramikkerne im Feinguss ist es notwendig, die Kerne auf eine bestimmte Festigkeit zu sintern. Dies ist notwendig, damit sich die Kerne mit Wachs umspritzen lassen (bei 20 bar Spritzdruck) und den Gießdruck des Metalls ohne Bruch aushalten. Im vorliegenden Fall wurden die Probeteile in 2 h auf Sintertemperatur aufgeheizt und die Sintertemperatur für 20 min gehalten. Abb.3.36 zeigt den Schwund in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei mehreren Versuchsproben.

Die Versuche zeigen, dass sich durch die Wahl der Sinter Temperatur der Schwund der Bauteile und somit auch die Festigkeit der gesinterten Kerne einstellen lässt. Um Verbiegungen des Bauteils beim Sintern zu unterbinden wird in einem Kugelbett aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln (Durchmesser ca. 1 mm) gesintert. Die Kugeln wirken hierbei zum Einen als Ablage, und verhindern somit eine Verbiegung aufgrund des Eigengewichts des zu sinternden Bauteils, zum Anderen verhindert das hohe Gewicht der umgebenden Kugeln ein Wölben oder Hochbiegen des Bauteils beim Sintern. Die notwendige Festigkeit der Bauteile ergibt sich aus der Bauteilgeometrie und der Anspritzgeometrie beim Wachsspritzen. Hierzu sind Erfahrungswerte notwendig, die erst durch weitere Versuchsreihen zu erhalten sind. Generell lässt sich jedoch sagen, dass, um die Keramikkerne mechanisch (mit Hochdruckwasserstrahl) und chemisch (mit Flusssäure) herauszulösen, eine möglichst schwache Versinterung anzustreben ist.

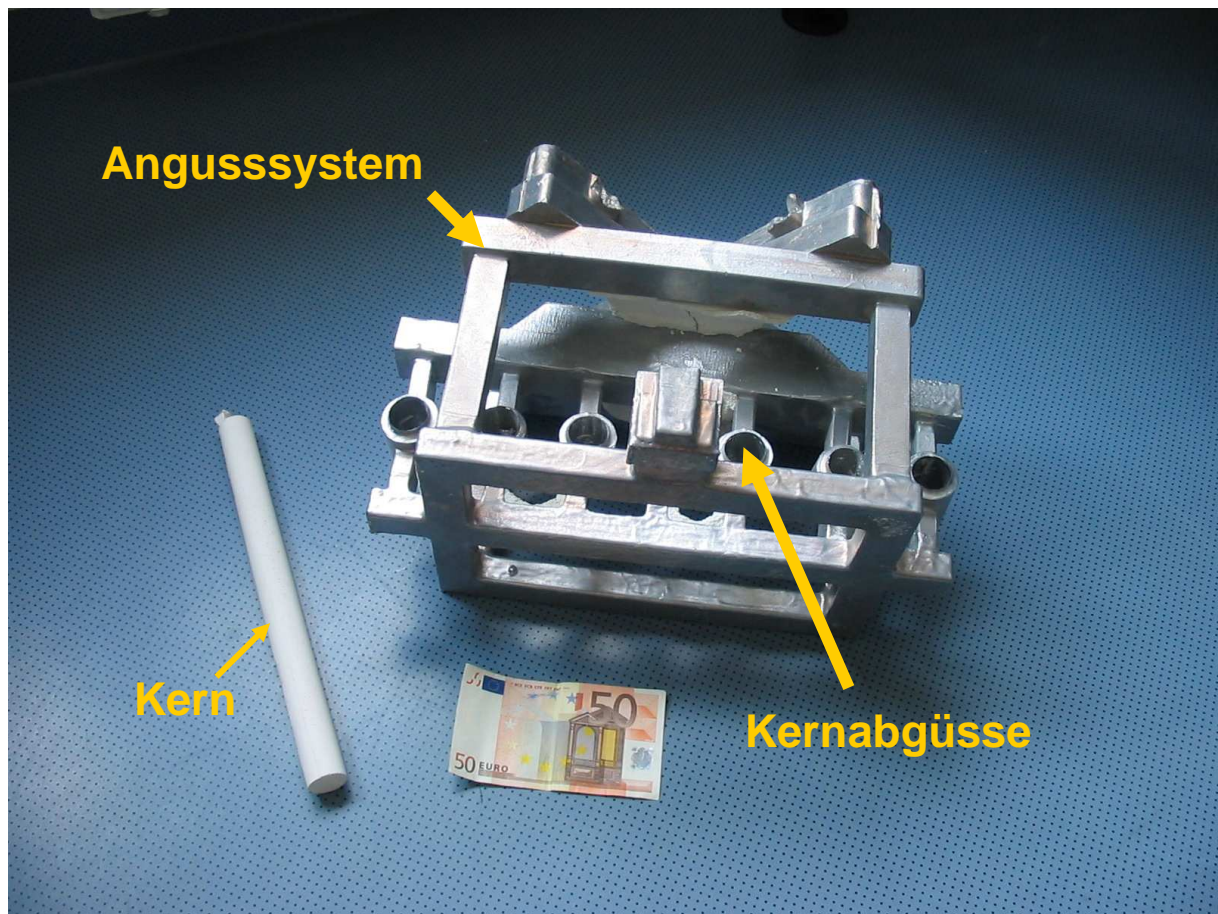
Abb.3.37 zeigt das Stereolithographie Urmodell und den entsprechenden gegossenen Turbinenschaufelkern (Werkzeugform siehe Kap.3.12.2). Die Kerne lassen sich durch Einstellung der Sinterparameter, insbesondere durch die Sinter Temperatur, auf ein 1/10 mm Genauigkeit in der Länge sintern.



**Abb.3.37:** Keramischer Turbinenschaufelkern

Zum Nachweis der Kompatibilität der Wärmedehnung zwischen Kern und Schale wurden zylindrische Probekörper mit 30 mm Durchmesser hergestellt, mit einer 6 mm dicken Wachsschicht umgossen und anschließend eine Keramikschale aufgebaut. Die Kernmarken wurden, wie im Feinguss üblich, mit einer dünnen Paraffinschicht bewachst, um ein

minimales Kernspiel zu erzeugen. Nach dem Ausbrennen des Feingusswachses wurde die Feingusschale mit dem keramischen Kern bei ca. 800°C gesintert. Die Wärmedehnungen von Kern und Schale sind vergleichbar, so dass es zu keinerlei Rissen bei Schale und Kern kommt. Anschließend wurde Aluminium (Legierung A357) im Sophia-Premiumguss Verfahren (bei Fa. Thyssen Feinguss) vergossen. Abb.3.38 zeigt das Ergebnis des Gießversuchs. Die Kerne sind nach dem Zertrümmern der Schale problemlos mechanisch entfernbar. Der technische Nachweis zur Einsatzfähigkeit des Verfahrens ist somit erbracht.



**Abb.3.38:** Gießtraube mit keramischen Kernen nach dem Ausformen

## 4 Zusammenfassung und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von Rapid Tooling Verfahren für das Feingießen metallischer Bauteile.

Die beiden Schwerpunkte dieser Arbeit beinhalteten die Entwicklung eines 3D-Druckverfahrens zur schnellen Herstellung von verlorenen polymeren Feingussmodellen und keramischen Formen, sowie die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung keramischer Kerne.

Die Ergebnisse lassen sich entsprechend in zwei Teile zusammenfassen.

### 4.1 3D-Drucken mit beschichteten Pulvermaterialien

Die durchgeführten Arbeiten umfassten die Konzeption und Entwicklung eines Verfahrens mit höchster Genauigkeit bei gleichzeitig maximaler Baugeschwindigkeit, das sowohl für die Herstellung keramischer als auch polymerer Bauteile geeignet ist.

Die durchgeführten Entwicklungen konzentrierten sich auf die Selektion und Erprobung geeigneter Bindermaterialien für das dreidimensionale Drucken, die sich auf die Basispulver beschichten lassen und durch das Aufbringen der Druckflüssigkeit eine ausreichende Binderwirkung erzielen. Basierend auf diesen Pulver-Binder Kombinationen wurde eine Pulverbeschichtungsanlage entwickelt, die das Aufbringen alkohollöslicher, wasserabweisender Polymerschichten auf die Basispulver ermöglicht. Aufgrund der verfahrensbedingten elektrostatischen Aufladung der Pulvermaterialien wurden Maßnahmen zur elektrostatischen Entladung und Deagglomeration der Pulver entwickelt und erfolgreich erprobt. Durch die Adaption einer bestehenden Versuchsanlage konnten sowohl polymere und als auch erste keramische Bauteile gedruckt werden. Das entwickelte Verfahren bildet die Basis zur Herstellung von 3D-Druckern mit extrem hohen Baugeschwindigkeiten, die die Fertigung von Kleinserienbauteilen von verlorenen Kunststoffmodellen ohne aufwendigen formgebenden Werkzeugbau ermöglichen. Hierdurch eröffnet sich für den Anwender ein enormes Marktpotential.

Das Hauptaugenmerk bei der Weiterentwicklung des Verfahrens gilt der Entwicklung der Maschinentechologie. Hierzu ist es notwendig einen 3D-Drucker mit Piezodruckkopf herzustellen. Dieser sollte es ermöglichen, die Druckflüssigkeitsmenge über die Tropfengröße, bei gleichzeitiger Beibehaltung der dpi-Zahl zu regeln. Dies ist notwendig, um mit der gleichen Anlage verschiedene Schichthöhen herzustellen, ohne an Präzision zu verlieren, und um weitere Beschichtungsmaterialien und Mengen zu erproben. Des Weiteren



ist über eine Steigerung der Festigkeit der Bauteile durch Nachvernetzungsmechanismen des Beschichtungsmaterials nachzudenken. Durch die Adaptierbarkeit des Verfahrens auf die unterschiedlichsten Keramiken besteht ein großes Entwicklungspotential auch zur generativen Herstellung von keramischen Kernen.

Durch technisch leicht zu realisierende erhebliche Steigerung der Anzahl der Druckdüsen, bildet die vorliegende Verfahrens- und Materialentwicklung die Grundlage zur Herstellung einer leistungsfähigen, präzisen und kostengünstigen 3D-Druckanlage.

## **4.2 Herstellung keramischer Feingusskerne**

Ziel der Verfahrensentwicklung war die schnelle Herstellung geometrisch komplexer, keramischer Kerne für das Feingießen. Basierend auf der Schlickerentwicklung in Zusammenarbeit mit dem Institut für nichtmetallische anorganische Materialien (INAM) wurde im Rahmen der Arbeit unter anderem durch Anwendung der Methode der Finiten Elemente nachgewiesen, dass die untersuchten konsolidierenden Schlickersysteme keine ausreichende Festigkeit aufweisen, um eine schadlose Entformung und Trocknung komplexer Geometrien zu gewährleisten.

Letztendlich konnten diese Probleme durch die Entwicklung eines speziellen Rapid Tooling Formkonzepts, bestehend aus massiver Form und abgeformter flexibler Maske, unter Anwendung der Gefrierentformung und der Gefriertrocknung bei der Verwendung von Gelatineschlickern gelöst werden, so dass ein Rapid Tooling Verfahren zum drucklosen Vergießen von homogenem, optimal dispergierten Keramikschlicker entwickelt werden konnte. Durch die Einstellung der Sinterparameter und die Sinterung in einem keramischen Kugelbett konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit einsatzfähige Keramikkerne hergestellt und im Feingussprozess erprobt werden.

Das Hauptaugenmerk bei der Weiterentwicklung liegt, um ein Optimum zwischen Festigkeit und Entformbarkeit zu erhalten, in der Ermittlung und Festlegung der Sinterparameter für die industrielle Anwendung. Da das Verfahren problemlos auf andere Keramiken adaptierbar ist, eröffnet sich zusätzliches Entwicklungspotential im Bereich von Funktionskeramiken.

## 5 Literatur

- [1] ANDRE, J. C. ; LEMEHAUTE A. ; DE WITTE, O. : Dispositif pour realiser un modele de piece industrielle. Französisches Patent 2.567.668, 1986.
- [2] HULL, C.: Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. U.S. Patent 4,575,330, 1986.
- [3] HERBERT, A.J.: Solid object generation. In J. Appl. Photo.Eng., Bd. 8(4), 1982, S. 185-188.
- [4] KODAMA, H.: Automatic method for fabricating of three dimensional plastic model with photo-hardening polymer. In Rev. Sci. Instr., Bd. 52(11), 1981, S. 1770-1773.
- [5] Infomagazin 3D Systems. 1/2001.
- [6] BLAKE, P.; BAUMGARDNR, O.; HABURAY, L.; JACOBS, P.: Creating complex precision metal parts using QuickCast. In Proceedings of SME Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing. 1994.
- [7] CONLEY, J. G.; MARCUS, H. L.: Rapid prototyping and solid free form fabrication. In Journal of Manufacturing Science and Engineering (1997), ASME, Bd. 119, S. 811-1016.
- [8] HAGUE, R.; DICKENS, P. M.: Stresses created in ceramic shells using QuickCast models. In First National Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research, Buckinghamshire College, S. 89-100.
- [9] HAGUE, R.; DICKENS, P. M.: Stresses created in ceramic shells using QuickCast models. In Second National Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research, Buckinghamshire College, S. 77-92.
- [10] YAO, W. L.; LEU, M.C.: Analysis of shell cracking in investment casting with laser stereolithography patterns. Rapid Prototyping Journal (1999), Bd. 5(1). S. 12-20.
- [11] HAGUE, R.; D'COSTA, G., DICKENS, P. M.: Structural design and resin drainage characteristics of QuickCast 2.0. In Rapid Prototyping Journal, Bd. 7(2), 2001, S. 66-72.
- [12] Schutzrecht Europäische Patentschrift EP 0 537 417 B1 (1996). Verlorenes Modell und Verfahren zu seiner Herstellung. Schneider, W.
- [13] Deckard, C.R.: Selective laser sintering. University of Texas, Austin, Diss., 1988.
- [14] DAS, S.; WOHLERT, M.; BEAMAN J. L.; BOURELL, D.L.: Processing of titanium net shapes by SLS/HIP. In Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium. University of Texas, Austin, TX, 1998, S.469-477.

- [15] ENGEL, B.; BOURELL, D. L.: Titanium alloy powder preparation for selective laser sintering. In Rapid Prototyping Journal, Bd. 6(2), 2000, S. 97-106.
- [16] LINK, G.: Layered manufacturing of laser deposited carbon steels. Stanford University, Diss., 1999.
- [17] HÄNNINEN, J.: Direct metal laser sintering. In Advanced Materials and Processes, Bd. 160 (5), 2002, S. 33-36.
- [18] (<http://www.sor-web.ch/referenzen/Dateien/laser.pdf>). 10.12.2004.
- [19] (<http://www.rtejournal.de/archiv/ausgabe2/103/>). 10.12.2004.
- [20] (<http://www.arcam.com>). 10.12.2004.
- [21] KLOCKE, F.; WIRTZ, H.: Selective Laser Sintering of Zirconium Silicate. In Proceedings of the Solid freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, 1998.
- [22] EYERER, P.; KELLER, B.; LÜCK, T.; ESCHL, J.; DUSEL, K-H.; STIERLEN, P.; ELSNER, P.; SHEN, J.; BAUMANN, F.; VÖLKLE D.: Rapid Prototyping & Rapid Tooling: Generative Fertigungsverfahren und Prozessketten in der Produktentwicklung. Wechselwirkungen, Jahrbuch der Universität Stuttgart, 1996.
- [23] GRIFFITH, M. L.; HARWELL, L. D.; ROMERO, J. A.; SCHLIENGER, M. E.; ATWOOD, C.L.; SMUGERSKY, J. E.: Multi-Material Processing by LENS<sup>TM</sup>. In Proceedings of the Solid freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, 1997.
- [24] LEE, W. C.; CHUA, C. K.; CHEAH, C. M.; TAN, L. H.; FENG, C.: Rapid investment casting: direct and indirect approaches via fused deposition modelling. In Int. Journal of Adv. Manufacturing Tech., Bd 23, 2004, S. 93-101.
- [25] SACHS, E.; CIMA, M.; WILLIAMS, P.; BRANCAZIO, D.; CORNIE, J.: Three dimensional printing, rapid tooling and prototypes directly form a cad model. In Journal of Engineering for Industry, Bd. 114(4), 1993, S. 481-488.
- [26] Schutzrecht Internationale Patentschrift WO 93/25336 (1993). Three-dimensional printing techniques. Sachs, E.
- [27] MEULENBERG, W.A.: Werkstoffverhalten und Rissentstehungs-ursachen von Feingussformschalen aus Zirkon-Mullit-SiO<sub>2</sub>-Konbinationen. Aachen, Verlag Mainz, 1999. Aachen, Techn. Hochschule, Diss. 1999.– ISBN 3-89653-518-8.
- [28] KHANUJA, S.S.: Origin and control of anisotropy in three dimensional printing of structural ceramics. Boston, Massachusetts Institute of Technology, Diss., 1996.
- [29] GOSSNER, M.: Diplomarbeit: Materialentwicklung für 3D Binderdruckverfahren. Fachhochschule Ulm/ Daimler Chrysler ( Forschung und Technologie), 2000/ 2001.
- [30] (<http://www.uni-essen.de/chemiedidaktik/S+WM/Tenside/IndexTens.htm>). 3.8.2004.
- [31] (<http://www.wacker-polymer-systems.com>). 3.8.2004.
- [32] BORHO, K.; POLKE, R.; WINTERMANTEL, K.; SCHUBERT, H.; SOMMER, K.:

- Produkteigenschaften und Verfahrenstechnik. (Weinheim 1991). VCH Verlagsgesellschaft mbH. Chem.- Ing.- Tech. 63, 1991, Nr. 8, S. 792- 808.
- [33] RUMPF, H.: Chem.- Ing.- Tech. 30, 1958.
- [34] BERNDT, H.: Elektrostatik: Ursachen, Wirkungen , Schutzmaßnahmen, Messungen, Prüfung, Normung, VDE- VERLAG, 1998.
- [35] SCHUBERT, H.: Zu einigen für die Aufbereitungstechnik relevanten Problemen der Partikelwechselwirkung, Teil 1, Zeitschriftenaufsatz: Aufbereitungstechnik, Bd. 38, 1997.
- [36] LÖFFLER, F.; RAASCH, J.: Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechniken, Vieweg, 1992.
- [37] PIETSCH, W.: Das Agglomerationsverhalten feiner Teilchen, Sonderdruck aus Staub-Reinhaltung der Luft, Bd. 27, 1967, Nr. 1, S. 30-33.
- [38] BÖNING, P.: Zeitung techn. Physik, Bd. 8, 1927, Nr. 10, S. 385-398.
- [39] COEHN, A.: Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Bd. IX, 1910, S. 841.
- [40] GÜNZLER, H.; BÖCK, H.: IR-Spektroskopie. Verlag Chemie GmbH. Weinheim. 1975. ISBN 3-527-21043-1.
- [41] KRAFT, M.: Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe. Georg Thieme Verlag. Stuttgart. ISBN 4-13-625101-6.
- [42] WEDLER, G.: Lehrbuch der physikalischen Chemie. Basel. Verlag Chemie, 1982. ISBN 3-527-25880-9.
- [43] BUSSE, G.: Keramische Werkstoffe, Skript zur gleichnamigen Vorlesung an der Universität Stuttgart, IKP, 1998.
- [44] VERBAND DER KERAMISCHEN INDUSTRIE: Brevier technische Keramik. 3. Aufl. Selb: Fahner Verlag, 1999. – ISBN 3-924158-36-3.
- [45] FANZOTT, S. M.: Technische Keramik, Rohstoffe, Eigenschaften, Fertigungsverfahren und Einsatzgebiete. Landsberg am Lech: Moderne Industrie AG & Co., 1987.
- [46] LENK, R.: Rapid Prototyping of Ceramic Components. In: Advanced Engineering Materials (2000), Nr. 1-2, S. 40-47.
- [47] SCHWELM, M.: Untersuchungen zur Dispergierbarkeit und zum Druckschlickerguss von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Sinteradditiven. Stuttgart, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, Diss., 1992.
- [48] NAGEL, A. L.: Schlickergießen von sinterfähigen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken. Stuttgart, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, Diss., 1988.
- [49] Schutzrecht DE 19751696.3 (1998). ALDINGER, F.; SIGMUND, W.; YANEZ, J.

- [50] SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L.: Novel Powder Processing Methods for Advanced Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society, (2000), Bd. 83 [7], S. 1557-1574.
- [51] GRAULE, T. J.; BAADER, F. H.; GAUCKLER, L. J.: Shaping of Ceramic Green Compacts Direct from Suspensions by Enzyme Catalyzed Reactions. In: CFI-Bericht DKG (1994), Bd. 71 [4], S. 317- 323.
- [52] GRAULE, T. J.; GAUCKLER, L. J.; BAADER, F. H.: Direct Coagulation Casting, A New Green Shaping Technique, Part 1: Processing Principles. In: Industrial Ceramics (1996), Bd. 16 [1], S. 31.
- [53] KOSMAC, T.; NOVAK, S.; SAJKO, M.: Hydrolysis- Assisted Solidification (HAS): A New Setting Concept for Ceramic Net- Shaping. In: J. Europ. Ceram. Soc. (1997), Bd. 17, S. 427- 432.
- [54] BELL, N. S.; WANG, L.; SIGMUND, W. M.; ALDINGER, F.: Temperature Induced Forming: Application of Bridging Flocculation to Near-Net Shape Part Production of Ceramics (1999). In: Zeitschrift für Metallkunde.
- [55] VELAMAKANNI, B. V.; CHANG, J. C.; LANGE, F. F.; PEARSON, D. S.: New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubrication Hydration Forces. In Langmuir (1990), Bd. 6, S. 1323-25..
- [56] LUTHER, E. P.; KRAMER, T. M.; LANGE, F.F.; PEARSON, D.S.: Development of Short- Range Repulsive Potentials in Aqueous, Silicon Nitride Slurries. In: J. Am. Ceram. Soc. (1994), Bd. 77, S. 1047-1051.
- [57] Schutzrecht U.S. 5,188,780 (1993). LANGE, F. F.; VELEMAKANNI..
- [58] LANGE, F. F.; LUTHER, E. P.: Colloidal Processing of Structurally Reliable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In: Tailoring of Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics (1994), G. Kluwer Academic Publishers.
- [59] FRANKS, G. V.; VELAMAKANNI, B. V.; LANGE, F. F.: Vibraforming in Situ Flocculation of Consolidated, Coagulated Alumina Slurries. In: J. Am. Ceram. Soc. (1995), Bd. 78 [5], S. 1324-28.
- [60] FLEER, G. J.; COHEN STUART, M.A.; SCHEUTJENS, J. M. H. M.; COSGROVE, T.; VINCENT, B.: Polymers at Interfaces. Chapman and Hall, London, UK 1993.
- [61] BERGSTRÖM, L.; SJÖSTRÖM, E.: Temperature Induced Flocculation of Concentrated Ceramic Suspensions: Rheological Properties. submitted to. In: J. Europ. Ceram. Soc. (1999), Bd. 19, S. 2117-23.
- [62] SARKER, N.: Thermal Gelation Properties of Methyl and Hydroxypropyl Methylcellulose. In: J. Appl. Polym. Sci. (1997), Bd. 24, S. 1073-87.
- [63] KOSMAC, T.: Near- Net- Shape of Engineering Ceramics: Potential and Prospects of

- Aqueous Injection Molding (AIM). In: Proceedings of NATO ARW on Engineering Ceramics '96 (1997). Kluwer Academic Publishers, S. 13- 22.
- [64] CHEN, Y.; XIE, Z.; YANG, J.; Huang, Y.: Alumina Casting based on Gelation of Gelatine. In: J. Europ. Ceram. Soc. (1999), Bd. 19, S. 271-75.
- [65] LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F.: Processing of Porous Ceramis by a New Direct Consolidation Technique In: J. Europ. Ceram. Soc. (1998), Bd. 18, S. 131-40.
- [66] Schutzrecht Kanadisches Patent 624,217 (1962). GOLIBERSUCH, E. W.
- [67] MORISSETTE, S. L.; LEWIS, J. A.: Chemorheology of Aqueous-Based Alumina-Poly(Vinyl Alcohol) Gelcasting Suspensions. In: J. Am. Ceram. Soc. (1999), Bd. 82 [3], S. 521-28.
- [69] LYCKFELDT, O.; BRANDT, J.; LESCA, S.: A Novel Shaping Technique for Ceramic. In: J. Europ. Ceram. Soc. (2000).
- [69] WANG, L.; SIGMUND, W. M.; PFEIFER, R.; ALDINGER, F.: Near-Net Shape Prototypes of Advanced Ceramics By Temperature Induced Forming. In: Proceeding of the 101st Annual Meeting of the American Ceramic Society, Symposium N: Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites, Acers ( 1999).
- [70] PFEIFER, R.; WANG, L.; EYERER, P.: Rapid Tooling of  $Al_2O_3$  Parts using Temperature Induced Forming. In: Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin Texas (1999).
- [71] PFEIFER, R.; WANG, L.; EYERER, P.: Rapid Tooling of  $AL_2O_3$  Parts using Temperature Induced Forming. In: Proceedings of the Third Esaform Conference on Material Forming (2000).
- [72] WANG, L.; PFEIFER, R.; ALDINGER, F.: New Methods for Forming of Ceramic Parts. Poster presentation at: 102th Annual Meeting of the American Ceramic Society, St. Louis, USA (2000).
- [73] DÖLZ, H.; OTTO, D.: Ammoniak-Verdichter Kälteanlagen. 2. Aufl. Karlsruhe: C.F. Müller, 1993. – ISBN 3-7880-7421-3, S.166.
- [74] DGF Stoess AG, Gelatia Group: Speisegelatine. Herstellung Eigenschaften und Einsatzgebiete. Eberbach, 2000 – Firmenschrift.
- [75] HEINE, S.: Ermittlung mechanischer Kennwerte für FE-Programme physikalisch nichtlinearer Materialien (Gummi). Chemnitz, Technische Universität Fakultät für Maschineningenieurwesen, Diss., 1990.
- [76] JONES, R. W.: Near Net Shape Ceramics by Freeze Casting. In: Advances in Science and Technology (1999), Bd. 15, S. 49-61.
- [77] (<http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Claudia>

- \_Roth/html/Dissertation-Roth-02.html). 10.4.2004
- [78] FRANDS, F.: Freeze Drying: From Empiricism to Predictability. In: Cryo- Letters (1990), Bd. 11, S. 93-110
- [79] GÖLKER, Ch.: Gefriertrocknung biotechnologischer Produkte. Concept Heidelberg 1989, S. 30-40.
- [80] NAIL, S. L.; JOHNSON, W.: Methodology for in-process determination of residual water in freeze-dried products, Develop. Biol. Standard. In: Karger Basel 1991, Bd. 74, S. 137-151.
- [81] CARPENTER, J. F.; CROWE, J. H.; ARAKAWA, T.: Comparison of solute induced protein stabilization in aqueous solution and in frozen and dried states. In: Journal of Dairy Science (1990), Bd. 73 [2], S. 3627-36.
- [82] OETJEN, G.-W.: Gefriertrocknen. Weinheim: VCH-Verlag, 1997
- [83] KRUSS, B.: Prozessparameter und ihre Auswirkungen auf die Produktqualität. In: APV-Tagung Würzburg, 1992.
- [84] WILLEMER, H.: Measurement of Temperatures, Ice Evaporation Rates and Residual Moisture Contents in Freeze- Drying. In: Develop. Biol. Standard (1991), Bd. 74, S. 123-36.
- [85] SKRABANJA, A. T. P.; DE MEERE, A. L. J.; DE RUITER, R. A.; VAN DEN OETELAAR, P. J. M.: Lyophilization of Biotechnology Products. In: Journal of Pharmaceutical Science and Technology (1994), Bd. 48 [6], S. 311-17.
- [86] KAREL, M.: Heat and Mass Transfer in Freeze-Drying. In: Freeze- Drying and Advanced Food Technology, Academic Press London, S. 177-202.
- [87] PIKAL, M. J.; SHAH, S.; ROY, M. L.; PUTMAN, R.: The Secondary Stage of Freeze-Drying: Drying Kinetics as a Function of Temperature and Chamber Pressure. In: Intern. Journ. of Pharmaceutics (1990), Bd. 60, S. 203-17.
- [88] ROWE, T. W. G.: Energy, Mass Transfer and Economy in Large Freeze- Drying. In: Researches and Development in Freeze- Drying. Paris: Rey, L; Hermann, 1964, S. 141-70.
- [89] LIAPIS 1996 LIAPIS, A. I.; PIKAL, M. J.; BRUTTINI: Research and Development Needs and Opportunities in Freeze- Drying, In: Drying Technology (1996), Bd. 14, [6], S. 1265-1300.
- [90] BARDAT, A.; BIGUET, J.; CHANTENET, E.; COURTEILLE, F.: Moisture Measurement: A new Method for Monitoring Freeze- Drying Cycles. In: Journal of Parenteral Science and Technology (1993), Bd. 47 [6].