

ceramic solutions

Antragstitel: Entwicklung eines neuartigen 3D-Druck-Verfahrens als ressourceneffizienter Produktionsprozess für substrukturopimierte eigenschaftsgradierbare keramische Leichtbaukomponenten

Kennzeichnender Kurztitel: KeraPrint

Aktenzeichen: 32014/01

Bearbeitungszeitraum: 01.08.2014 – 01.02.2017

Abschlussbericht

106 Seiten

für

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Herr Dr. Jörg Lefèvre

Rheinbach, den 27.10.2017

Dr. Dieter Nikolay

Dr. Wolfgang Kollenberg

Dieser Bericht darf ohne die Genehmigung der WZR ceramic solutions GmbH nur in Form und Inhalt unverändert und vollständig vervielfältigt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Information zur Geheimhaltung.....	3
2	Aufgabenstellung	3
3	Ziel des Entwicklungsprojektes.....	4
4	Ergebnisse.....	6
4.1	AP 1: Auswahl geeigneter Rohstoffe und Entwicklung von Bindertinten.....	7
4.2	AP 2: Optimierung des Verfahrens durch Parameterstudien	35
4.3	AP 3: Untersuchung der Rückgewinnung von Pulver in den Prozess	40
4.4	AP 4: Entwicklung partikelgefüllter Tinten und Applikation im Prozess	63
4.5	AP 5: Herstellung von Demonstratoren.....	71
4.6	Ergänzende Arbeiten gegenüber der Projektplanung	74
5	Zusammenfassung und Bewertung	103
5.1	Bewertung der Projektergebnisse	103
5.2	Vergleich mit Stand der Technik	105
5.3	Ausblick.....	105

1 Information zur Geheimhaltung

Da dieser Abschlussbericht öffentlich zugänglich ist, werden sensible Details der Entwicklung verschlüsselt. Dies betrifft vor allem Rohstoffnamen und exakte Mischungszusammensetzungen.

Entsprechend ihrer Geheimhaltungswürdigkeit, können grundlegende Versuche zur Rohstoffauswahl (Kapitel 4.1, AP1), Arbeiten zur Pulverrückgewinnung (Kapitel 4.3, AP3) und das neu hinzugekommene Arbeitspaket zur Sprühtrocknung (Kapitel 4.6.1) sehr ausführlich dargestellt werden, sensible Themen wie Lösungsmittel, Binder und Partikel innerhalb der Tinte werden zusammengefasst.

2 Aufgabenstellung

Ziel des Entwicklungsprojektes war es, einen neuen Prozess zur reproduzierbaren Herstellung keramischer Bauteile zu etablieren und zu optimieren. Hierzu wurde ein Drucker der 3d-figo GmbH genutzt und gemäß den Anforderungen von WZR optimiert.

Neben Maschinen- und Softwarethemen mussten Werkstoffthemen bearbeitet werden:

- Auswahl und Untersuchung von relevanten keramischen Rohstoffen
- Umsetzung eines geeigneten Binderkonzeptes zur lokalen Verfestigung im Druckprozess
- Optimierung der Prozessparameter zur Einstellung von optimalen Bauteileigenschaften

Darauf aufbauend sollte die lokale Steuerung der Dichte im Bauteil ermöglicht werden. Basis dafür war die Entwicklung einer Partikeltinte, die artgleiche Partikel zu denen im Pulverbett verwendet. Hierfür können optimierte Teile konstruiert und umgesetzt werden, die eine Materialersparnis im Bauteil bei gleicher Belastbarkeit möglich machen sollten.

Die neu entwickelten Prozesse werden im letzten Projektabschnitt dazu eingesetzt, hinsichtlich des Materialverbrauchs optimierte Teile mit lokal variierenden Dichten herzustellen, die sowohl industriellen Toleranzen entsprechen als auch eine wirtschaftlich sinnvolle Ersparnis an Material darstellen. Dies wird an beispielhaften Bauteilen bzw. Anwendungen demonstriert.

Um all diese Potentiale auszunutzen, ist die Bereitstellung eines Prozesses für den industriellen Einsatz notwendig. Dies ist der zentrale Aspekt des hier beantragten Vorhabens.

In diesem Abschlussbericht werden die durchgeführten Arbeiten dokumentiert. Im Laufe des Projektes zeigte sich, dass Teile der ursprünglichen Planung nicht umsetzbar waren, weshalb neue Wege gefunden wurden, um das Projektziel zu erreichen.

3 Ziel des Entwicklungsprojektes

Das ursprüngliche Ziel laut Projektantrag ist in Kapitel 2 zusammengefasst. Die Idee zum Projekt stammt aus dem Jahr 2013, das Projekt wurde 2014 beantragt. Zu diesem Zeitpunkt hatte WZR erste Bauteile im Multi-Material 3D-Druck hergestellt, was für den Bereich der Keramik sehr innovativ war¹. Auch zum jetzigen Zeitpunkt ist der Multi-Material 3D-Druck ein Entwicklungsthema, das derzeit nur von WZR bedient wird.

Teile des geplanten Entwicklungsprojektes sollten sich mit gradierten Gefügen beschäftigen, die mittels Multi-Material 3D-Druck hergestellt werden sollten. Notwendig hierfür ist die Maschinenteknik um zwei unterschiedliche Tinten in ein Pulverbett zu drucken und die Software, um die beiden Druckköpfe separat anzusteuern. Im Forschungsbereich beherrscht WZR diese Technologie, gegenüber dem Zeitpunkt der Antragstellung wurde das Know How in diesem Bereich weiter ausgebaut. Die Umsetzung auf einen Drucker, der serienmäßig solche Keramikbauteile herstellen kann, erfordert ein Maschinenbauunternehmen, das solche Drucker inklusive Software entwickelt, produziert und vermarktet. Mit der Firma 3d-figo GmbH stand zum Zeitpunkt der Projektbeantragung ein junges Unternehmen bereit, genau einen solchen Drucker zu bauen. Die Nutzung eines Druckkopfes von XAAR, der partikelhaltige Tinten verdrucken kann, ist hier implementiert, sodass das grundlegende Konzept von WZR, durch partikelhaltige Tinten ein dichtes Keramikgefüge zu erhalten, umgesetzt werden kann. Im Laufe des Projektes zeigte es sich jedoch, dass die technischen und

¹ Voigtsberger, B. et al: Expertenstudie Zukunftspotenziale von Hochleistungskeramiken, 2014. Herausgeber: DKG, VKI, DGM. ISBN 978 - 3 - 00 - 045777 - 7

patentrechtlichen Hürden sehr groß sind und von einem kleinen Unternehmen nicht überwunden werden können. Maschinen- und softwareseitig war also keine Lösung für Multi-Material 3D-Druck gegeben.

Demgegenüber steht die Absatzseite: so spannend das Thema Multi-Material 3D-Druck ist, so gering ist die kommerzielle Nachfrage nach Bauteilen mit solch überragenden Eigenschaften. WZR beschäftigt sich seit 2004 mit dem Thema 3D-Druck von Keramik. Von dieser Pionier-Rolle ausgehend kann bestätigt werden, dass Kunden additiv hergestellte Keramikbauteile nachfragen, jedoch sind dies zu über 95% Bauteile, deren Struktur so konstruiert ist, dass sie mit konventionellen Verfahren hergestellt werden können. Die additive Fertigung von Keramik wird also nachgefragt, jedoch nur um schnell Bauteile in geringer Stückzahl und konventionellem Design zu erhalten. Den nächsten Schritt, eines auf die Additive Fertigung optimierten Designs, gehen nur sehr wenige. Für den übernächsten Schritt der gezielten Gefügeoptimierung, wie es im Projektantrag geplant war, wird derzeit keine kommerzielle Nachfrage gesehen.

In der Zwischenzeit hat sich die Stereolithographie zur additiven Herstellung von kleinen komplexen Bauteilen aus Keramik etabliert. Die Maschinenhersteller *Lithoz*, *3DCeram* und *Admatec* stellen entsprechende Stereolithographiemaschinen her und verkaufen Rohstoffe zur Keramikproduktion. Der Markt für kleine additiv hergestellte Bauteile wird von Nutzern dieser Maschinen abgedeckt.

Das erklärte Ziel von WZR war es, mit Abschluss des Projektes Rohstoffe (Pulverbett und Tinte) für den 3D-Druck von Keramik zu verkaufen. Wenn der Markt nicht bei Multi-Material-Bauteilen liegt, so liegt er bei „konventionellen“ 3D-gedruckten Bauteilen. In Abgrenzung zu stereolithographisch gedruckten Teilen fokussiert WZR auf größere Bauteile, die im pulverbettbasierten 3D-Druck deutlich schneller und günstiger hergestellt werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Teile der Arbeitsplanung und die Ausrichtung des Projektes im Laufe der Bearbeitung angepasst.

WZR hat intensiv nach Partnern auf der Maschinenseite gesucht, und die voxeljet AG im Oktober 2015 als exklusiven Partner gewinnen können. Voxeljet bietet mittlerweile 3D-Drucker an, die zur Verarbeitung von Keramik umgerüstet sind. Ausschlaggebend hierfür ist ein gemeinsam mit WZR und 3d-figo entwickeltes „CerPrint®-Kit“, das neben einem alternativen Pulverauftragsmechanismus XAAR-Druckköpfe beinhaltet, wie sie

im hier dokumentierten Projekt wurden. Alle Rohstoffentwicklungen von WZR (Pulverbett und Tinte) lassen sich auf Voxeljet-Druckern mit CerPrint®-Kit verarbeiten.

Um nach Abschluss des Projektes also das ursprüngliche Ziel, Rohstoffe zu verkaufen, umsetzen zu können, hatten die Themen Rohstoffcharakterisierung und Mischungsentwicklung oberste Priorität (Kapitel 4.1.1). Für den Rohstoff ZrO_2 musste ein deutlicher Mehraufwand in Kauf genommen werden, was bei Projektbeantragung nicht abzuschätzen war. Erst durch die Investition in einen Sprühturm konnte dieser Themenkomplex erfolgreich bearbeitet werden. Diese Arbeiten sind neu hinzugekommen und in Kapitel 4.6.1 dokumentiert. Die Entwicklung von Tintensystemen (4.1.2 und 4.4) hatte zweite Priorität, brachte jedoch nochmals deutlich mehr Arbeit mit sich: da die verwendeten XAAR-Druckköpfe nur lösemittelbasiert arbeiten, mussten gänzlich neue Systeme erarbeitet werden. Ein Thema der Verfahrenstechnik wurde als dritte Priorität eingestuft: die automatisierte Entfernung des losen Pulvers (Kapitel 4.3) sollte entwickelt werden.

Diese 3 Themenblöcke werden im folgenden Abschlussbericht dokumentiert.

4 Ergebnisse

Neben dem 3D-Drucker von 3d-figo („figulus 1.0“) wurden zwei experimentelle Drucker verwendet, die bei WZR seit einigen Jahren genutzt werden, um grundlegende Entwicklungen im Bereich 3D-Druck durchzuführen. Diese Drucker nutzen einen Druckkopf mit Einzeldüse, in dem die Tropfenbildung sehr gut beobachtet werden kann. Die Parameter zur Tropfenbildung können sehr gut eingestellt werden und darüber hinaus können Flüssigkeiten in einem großen Verarbeitungsfenster (chemische Zusammensetzung, Viskosität und Oberflächenspannung) verarbeitet werden. Die Pulverförderung dieser Drucker ist in ebenso großer Bandbreite einstellbar. Nachteilig ist, dass durch die Einzeldüse die Prozessdauer extrem lange ist: das Legen und Bedrucken einer Lage der Größe von 50x50mm, bzw. 100x100mm dauert ca. 5 Minuten. Bei einer Lagendicke von 100µm dauert der Druck von Proben mit einer Höhe von 7mm ca. 6 Stunden.

4.1 AP 1: Auswahl geeigneter Rohstoffe und Entwicklung von Bindertinten

In diesem Arbeitspaket wurden die Rezepturen für den 3D-Druck entwickelt. AP 1.1 umfasst die Herstellung von druckfähigen Pulvern. In AP1.2 wird die Flüssigkeitsbasis entwickelt, in der Pulver dispergiert werden. AP1.3 umfasst die Suche eines geeigneten polymeren Binders, der für die Grünfestigkeit der gedruckten Keramik notwendig ist.

4.1.1 Keramische Rohstoffe für das Pulverbett

Bereits nach kurzer Zeit konnte herausgearbeitet werden, dass Rohstoffe und Rohstoffmischungen sehr gut außerhalb des 3D-Druckers getestet werden können: Die Verarbeitung im 3D-Drucker bedeutet, dass Pulver mit einem Rakel zu einer glatten Schicht aufgetragen werden, die zusätzlich mit einer Walze geglättet wird. Dieses Prinzip kann durch Messung des Schüttwinkels mit Zahlen bewertet werden. Zusätzlich zu dieser Messung kann die Schüttdichte gemessen werden, was eine Aussage zur Verdichtung der Pulver gibt. Ziel ist es eine möglichst hohe Schüttdichte zu erreichen, da hierdurch alle Werkstoffeigenschaften nach dem Sintern positiv beeinflusst werden. Neben diesen beiden Kennwerten müssen Parameter zur Mischung von Pulvern erarbeitet werden und Verarbeitungseigenschaften bewertet werden. Als ein weiteres Kriterium zur Bewertung von Werkstoffeigenschaften außerhalb des 3D-Druckers wurden Pulvermischungen hergestellt, in keramischen Behältern gesintert und hinsichtlich ihrer Versinterung untersucht. Diese Arbeiten werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt und anschließend zusammengefasst.

Kapitel 4.1.1.1 bis 4.1.1.4 befassen sich mit Al_2O_3 -Rohstoffen. Es gibt in Deutschland und im umliegenden Ausland mehr als 10 Al_2O_3 -Hersteller, die in Summe deutlich mehr als 100 verschiedene Rohstoffe anbieten, woraus eine Vielzahl an Mischungen hergestellt werden kann. Es wurde eine Vorauswahl an Rohstoffen getroffen, die im weiteren Verlauf einzeln und als Mischung untersucht werden.

4.1.1.1 Messung von Schüttdichte und Schüttwinkel

Die Packungsdichte eines Pulverbetts ist definiert als das Volumen der Partikel durch das Gesamtvolumen des Betts. Experimentell lässt sie sich daher über die Messung der Schüttdichte ρ_S bestimmen. Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgte in Anlehnung an DIN EN 725-9: hierbei wird das keramische Pulver über ein Sieb mit einer Maschenweite von 710 μm durch einen Trichter in ein zylindrisches Stahlgefäß mit einem Volumen von 100 cm^3 geschüttet (siehe Abbildung 1) Dabei wird das Sieb mit einem Sieberreger vibriert, um das Fließen zu erleichtern. Das Gefäß muss vollständig gefüllt werden und der überstehende Kegel wird mit einem Metallplättchen abgezogen, wobei darauf zu achten ist, dass das Pulver nicht verdichtet wird. Die Masse des Pulvers im Gefäß wird bestimmt. Durch Division der Masse durch das Volumen wird die Schüttdichte berechnet.



Abbildung 1: Aufbau zur Messung der Schüttdichte und des Schüttwinkels

4.1.1.2 Optimale Mischung von Rohstoffen

Vibration beim Mischen gilt als gute Möglichkeit, die Packungsdichte zu erhöhen. Einen besonders großen Effekt hat diese Mischmethode bei Pulvern mit kleinen Körnern und sehr unregelmäßiger Kornform, weshalb sie ein viel versprechender Parameter zur Steigerung der Packungsdichte von Keramikpulvern zu sein scheint. Um zu ermitteln, ob eine Mischung mittels Vibration eine größere Packungsdichte erzeugt als das Mischen in einem dreidimensionalen Schüttelmischer, werden Vorversuche an drei Mischungen bekannter Zusammensetzung durchgeführt.

Verwendete Pulver

Bei den im Vorversuch verwendeten Pulvern handelt es sich um Versätze von jeweils drei verschiedenen Aluminiumoxidpulvern, die sich jeweils in der Korngröße unterscheiden (siehe Tabelle 1). Die Massenanteile der einzelnen Fraktionen sind bei den drei Versätzen jeweils gleich, genau wie auch das selbe Pulver für die feine und die mittlere Fraktion verwendet wird. Die Korngröße der größten Fraktion wird variiert um einen eventuellen Einfluss der Korngröße sowie des Korngrößenverhältnisses auf die Wirksamkeit der Methode zu überprüfen.

An den Versätzen 1 und 2 werden die Versuche zum Vibrations- und zum Taumelmischer durchgeführt. Aufgrund der geringen vorhandenen Menge von Pulver R8 werden mit Versatz 3 nur die für die anderen beiden Versätze erreichten Ergebnisse überprüft.

Tabelle 1: In den Vorversuchen verwendete Proben

Pulver	Korngröße	Versätze (Zusammensetzung in Massen-%)		
		1	2	3
R1	$d_{50} = 4,56 \mu\text{m}$	24,4	24,4	24,4
R6	$d_{50} = 1,31 \mu\text{m}$	10,9	10,9	10,9
R3	$d = 106 - 150 \mu\text{m}^2$	64,7		
R4	$d = 53 - 75 \mu\text{m}^1$		64,7	
R8	$d_{50} = 34,82 \mu\text{m}$			64,7

2 Angabe des Herstellers.

Die in Tabelle 1 aufgelisteten Pulver werden vor der Verwendung im Trockenschrank bei ca. 110 °C getrocknet. Die Pulver R1 und R6 neigen aufgrund ihrer geringen Korngröße stark zur Agglomeration, weshalb sie sowohl vor dem Trocknen als auch vor dem Mischen mit einem Sieb der Maschenweite 0,5 mm gesiebt werden. Dadurch werden die größten Agglomerate zerstört.

Methode A: Mischen im Schüttelmischer

Bei der Mischung im dreidimensionalen Schüttelmischer wird das Mischgut durch Rotation des Behälters in alle drei Raumrichtungen bewegt, um für eine gute Durchmischung zu sorgen. In den Mischbehälter wurden jeweils 300 g der Versätze eingewogen. Gemischt wurde 20 Minuten lang, was auf früheren Untersuchungen basiert. Nach dem Mischen wurde von jedem Versatz die Schüttdichte bestimmt. Dabei wurde für jede Probe aufgrund der großen Schwankungsbreite der Ergebnisse eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Bei besonders großer Schwankung wurde eine vierte Messung durchgeführt. Aus diesen drei bzw. vier Ergebnissen wurde der Mittelwert bestimmt und als Schüttdichte ρ_S angegeben.

Methode B: Mischen durch Vibration

In einen Messzylinder wird zunächst die größte Komponente dem Massenverhältnis entsprechend eingewogen. Die nächst feinere Komponente wird darauf gegeben und durch Vibration des Messzylinders über 400 s bei 83,3 Hz auf einem Vibrationstisch eingemischt, bevor auch die dritte Komponente zugegeben wird. Das Pulver wird erneut 400 s lang vibriert. Die Mischzeit wurde experimentell bestimmt und entspricht der Zeit, bei der in den vorangegangenen 100 s bei drei Proben unterschiedlicher Zusammensetzung keine Volumenveränderung festgestellt werden konnte. Nach dem Vibrieren wird das Volumen des Pulvers am Messzylinder abgelesen. Um zu untersuchen, wie die Dichte der Packung nach dem Mischen durch Umfüllen in ein weiteres Gefäß beeinflusst wird, werden die Proben B1.1 und B1.2 in einen zweiten 500 mL-Messzylinder umgefüllt. Das neue Volumen und die Masse nach dem Umfüllen

werden gemessen. Im Anschluss daran wird die Schüttdichte noch einmal in Anlehnung an DIN EN 725-9 bestimmt.

Ergebnisse des Vorversuchs

Durch das Umschütten der Proben B1.1 und B1.2 nach dem Vibrieren kann gezeigt werden, dass die durch das Vibrieren erreichte Verdichtung des Pulvers durch das Umfüllen deutlich verringert wird (siehe Tabelle 2). Im Mittel nimmt die Schüttdichte des Pulvers durch das Umfüllen um 21,0 % ab.

Tabelle 2: Ergebnisse des Umschüttversuchs

Probe	Masse [g]	Volumen [mL]	$\rho_{s,v}$ [g/cm ³]	$\Delta\rho_{s,v}$
B1.1 (gemischt)	500,00	230	2,17	
B1.1 (umgeschüttet)	498,72	300	1,66	23,5 %
B1.2 (gemischt)	500,05	225	2,22	
B1.2 (umgeschüttet)	498,86	275	1,81	18,4 %

Zur Messung der Schüttdichte muss das Pulver umgeschüttet werden. Wie in Tabelle 3 zu erkennen ist, führt das erneute Umschütten bei den Proben B1.1 und B1.2 zu einer weiteren Reduktion der Schüttdichte.

Tabelle 3: Ergebnisse der Schüttdichtebestimmung bei Versuchsteil B

Probe	ρ_s [g/cm ³]	$\Delta\rho_s$ [g/cm ³]	$\Delta\rho_s$ [%]
B1.1	1,25	0,01	0,76
B1.2	1,27	0,01	0,43
B1.3	1,35	0,03	2,05
B2.1	1,26	0,02	1,53
B2.2	1,23	0,01	0,67
B2.3	1,27	0,01	0,81
B3	1,23	0,03	2,09
Mischen: 2 x 400 s bei 83,3 Hz			

Um den Vergleich der beiden Mischmethoden nicht durch unterschiedliche Probenbehandlung zu verfälschen, wird im Folgenden nur die Schüttdichte von B1.3 betrachtet. Aus B2.1 bis B2.3 wird der Mittelwert errechnet, da alle drei Proben völlig gleich behandelt wurden.

Tabelle 4: Vergleich der Schüttdichten

Probe	ρ_s [g/cm ³]	$\Delta\rho_s$ [g/cm ³]	$\Delta\rho_s$ [%]
A1	1,38	0,01	0,91
B1.3	1,35	0,03	2,05
A2	1,26	0,01	0,79
B2	1,25	0,02	1,84
A3	1,28	0,01	1,05
B3	1,23	0,03	2,09

Wie in Tabelle 4 zu erkennen ist, sind die Schüttdichten der mit dem Schüttelmischer gemischten Versätze größer als die in Versuchsteil B erreichten. Jedoch sind die Unterschiede so gering, dass die mit den unterschiedlichen Mischmethoden erreichten Schüttdichten der Versätze 1 und 2 im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind.

Auswertung des Vorversuchs

Durch das Einbringen von mechanischer Energie (Vibration) wird den Partikeln ermöglicht, die innere Reibung des Systems zu überwinden und in die energetisch günstigsten Positionen zu gelangen. So wird eine starke Verdichtung des Pulvers erreicht.

Beim Vorgang des Umschüttens werden die Partikel aus diesen günstigsten Positionen heraus bewegt. Die Fließgeschwindigkeit jedes einzelnen Partikels ist abhängig von der Korngeometrie und der Masse des Partikels sowie von Stößen zwischen den Partikeln. Aufgrund dieser unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten erfolgt der Eintritt in das neue Gefäß zufällig und das Rutschen in eine günstigere Position wird wiederum durch die innere Reibung des Systems behindert.

Die Ähnlichkeit der in den Versuchsteilen A und B erreichten Packungsdichten lässt vermuten, dass die Qualität der Mischung mit den unterschiedlichen Methoden vergleichbar ist und durch das Umschütten keine Entmischung auftritt sondern lediglich der verdichtende Effekt der Vibration aufgehoben wird. Da durch ein erneutes Abschütten die Packungsdichte der mit Methode B gemischten Versätze jedoch weiter gesenkt wird, muss davon ausgegangen werden, dass die Mischungen sich unterscheiden. **Aufgrund dessen und weil durch die Vibration keine dauerhafte Verbesserung der Packung zu erreichen ist, wird im Folgenden der**

dreidimensionale Schüttelmischer zur Mischung verwendet. Diese Methode kann besser kontrolliert werden kann und weist, wie in Tabelle 4 zu sehen, eine geringere Schwankung der Ergebnisse auf.

4.1.1.3 Verarbeitungseigenschaften von Mischungen

Auf Basis der theoretischen Vorüberlegungen wurden keramische Rohstoffe beschafft und untersucht. Es wurden Mischungen hieraus erstellt und hinsichtlich Schüttdichte und Schüttwinkel untersucht. Im Vorgriff auf AP3 wurde bereits hier der Einfluss durch Feuchtigkeit auf Verarbeitungseigenschaften bewertet: Alle Proben wurden nach dem Mischen für mehr als 48 h bei 60 °C getrocknet. Zur Sättigung der Proben mit Feuchtigkeit wurde ein Teil der getrockneten Pulver bei einer Luftfeuchtigkeit von 68% 27,6 h lang ausgelagert. Anschließend wurden beide Sorten untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse komprimiert zusammengefasst: Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Feuchtigkeit auf die Schüttdichte, ein geringerer Einfluss auf den Schüttwinkel.

Tabelle 5: Mischungsversuche

Probe		SD [kg/m ³]	SD-Änderung [%] durch Trocknen	Schüttwinkel [°]	SW-Änderung [%] durch Trocknen
M1	ungetrocknet	1367		48,3	
	getrocknet	1395	2,05	47,3	-2
M2	ungetrocknet	1219		40,8	
	getrocknet	1254	2,87	44,0	8
M3	ungetrocknet	1312		44,5	
	getrocknet	1354	3,20	44,8	1
M4	ungetrocknet	1262		44,7	
	getrocknet	1290	2,19	44,2	-1
M5	ungetrocknet	1268		40,8	
	getrocknet	1289	1,66	41,5	2
M6	ungetrocknet	1281		43,3	
	getrocknet	1310	2,26	45,3	5
M7	ungetrocknet	1270		44,2	
	getrocknet	1304	2,69	42,2	-5
M8	ungetrocknet	1307		43,5	
	getrocknet	1378	5,48	42,5	-2
M9	ungetrocknet	1235		40,3	
	getrocknet	1220	-1,19	39,5	-2
M10	ungetrocknet	1214		41,0	
	getrocknet	1241	2,20	41,5	1

M11	ungetrocknet	1224		43,8	
	getrocknet	1234	0,82	39,3	-10
M12	ungetrocknet	1229		43,8	
	getrocknet	1233	0,33	42,3	-3
M13	ungetrocknet	1300		39,7	
	getrocknet	1349	3,77	38,3	-3
M14	ungetrocknet	1339		39,7	
	getrocknet	1401	4,58	37,2	-6

Zur Betrachtung wurde eine Auswahl von Proben unter dem Auflichtmikroskop in einer Alkoholspur auf einem Objektträger fein verteilt.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Proben aufgelistet:

Tabelle 6: untersuchte Proben

Probe	Bezeichnung	getrocknet	gesättigt
		(bei T = 60°C)	(bei φ = 68 %)
2	M1	x	x
3	M2	x	x
10	M3	x	x
12	M4	x	x
14	M14	x	x
15	M6	x	x

2.1 Probe 2

Beim gesättigten Pulver (Abbildung 2) ist deutlich zu erkennen, dass sich der Feinkornanteil auf den Kristallen ablagert. Über solche Ablagerungen bilden sich auch Agglomerate aus mehreren Kristallen.

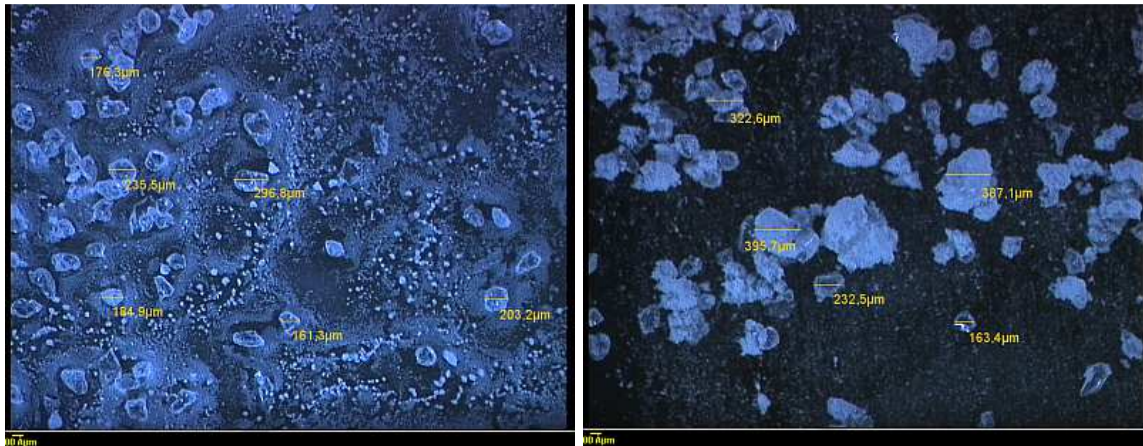


Abbildung 2: links: 25x, Dunkelfeld, getrocknet; rechts: 25x, Dunkelfeld, gesättigt

Probe 3

Es sind kaum Unterschiede zwischen dem getrockneten und dem gesättigten Pulver zu erkennen. An einigen Granulatkörnern hat sich etwas Feinkorn abgelagert (Abb.2.2.3), jedoch nicht genug, als dass eine signifikante Durchmesserergrößerung feststellbar wäre.



Abbildung 3: links: 50x, Hellfeld, getrocknet; rechts: 50x, Dunkelfeld, gesättigt

Probe 10

In Abbildung 4 lässt sich deutlich die starke Neigung zum „Verklumpen“ des gesättigten Pulvers erkennen. Der Feinkornanteil lagert sich an den größeren Kristallen ab, die wiederum miteinander agglomerieren.



Abbildung 4: links: 50x, Hellfeld, getrocknet; rechts: 50x, Dunkelfeld, gesättigt

Probe 12

Es sind kaum Unterschiede zwischen dem getrockneten und dem gesättigten Pulver zu erkennen. An vereinzelt Granulatkörnern findet sich eine leichte Ablagerung des Feinkorns. Diese Ablagerung ist so fein, dass keine Zunahme des Partikeldurchmessers festgestellt werden kann.



Abbildung 5: links: 100x, Hellfeld, getrocknet; rechts: 100x, Dunkelfeld, gesättigt

Probe 14

Es lässt sich mikroskopisch kein Unterschied zwischen getrocknetem und gesättigtem Pulver feststellen.

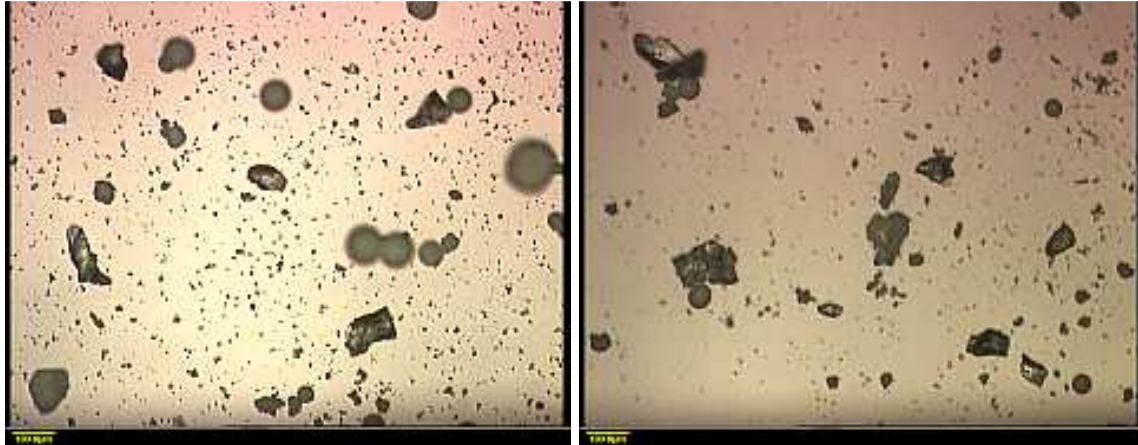


Abbildung 6: links: 100x, Hellfeld, getrocknet; rechts: 100x, Hellfeld, gesättigt

Probe 15

Es lässt sich mikroskopisch kein Unterschied zwischen getrocknetem und gesättigtem Pulver feststellen.

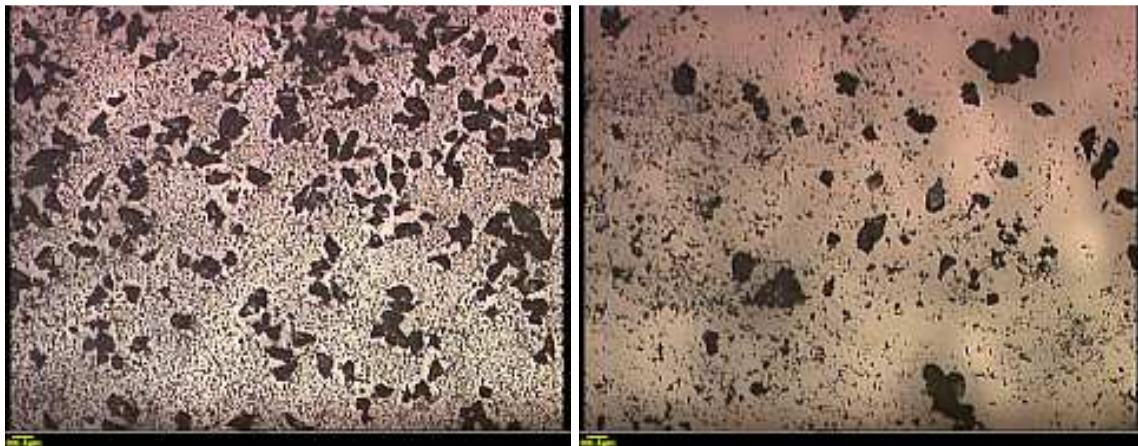


Abbildung 7: links: 50x, Hellfeld, getrocknet; rechts: 50x, Hellfeld, gesättigt

Auswertung

Die Proben 2 und 10 neigen beide im Gegensatz zu den anderen betrachteten Proben im gesättigten Zustand zur Agglomeration. Auch die Proben 3 und 12 ähneln sich in ihrem Aussehen nach der Sättigung. Hier kann über die Probenzusammensetzung keine klare Abgrenzung zu den Proben 14 und 15, bei denen keine Veränderung des Pulvers durch die Sättigung festzustellen ist, gezogen werden.

4.1.1.4 Sinterversuche von Pulvermischungen

Nachfolgend sind Untersuchungsergebnisse von Mischungen zusammengefasst: Es wurde eine große Anzahl von Mischungen durchgeführt wovon eine Auswahl untersucht wurde. Wie in Kapitel 1 angekündigt, werden Rohstoffnamen und Mischungen verschlüsselt.

Tabelle 7: Mischungsversuche

Probe	Mischung	Rohstoff						
		Al ₂ O ₃						TiO ₂
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
2	M1	24,4	10,9	64,7				0,3
3	M2	24,4	10,9			64,7		
10	M3	24,4	10,9		64,7			0,3
12	M4	24,4				64,7	10,9	
14	M5	15,4			9,1	75,5		
15	M6	24,4	10,9		64,7			

Nach dem Brand bei 1600°C sind die 6 Proben in der folgenden Abbildung zusehen:



Abbildung 8: gesinterte Proben

Für die weitere Untersuchung werden die Proben in Epoxidharz eingebettet und angeschliffen. Beim Anschleifen der Proben 10 und 15 lösten sich diese fast vollständig auf (siehe Abbildung 8). Sie scheinen nicht vollständig gebrannt worden zu sein, vermutlich weil sie im Ofen so abgeschottet wurden, dass die Temperatur zu niedrig war.



Abbildung 8: links: Anschliff Probe 10, rechts: Anschliff Probe 15

Deshalb wurden zwei neue Schüttproben erstellt und wiederum bei 1600°C gebrannt. Beim Anschleifen der neu gebrannten Proben gab es keinerlei Schwierigkeiten, was bestätigt, dass beim ersten Brand die Temperatur zu niedrig war.

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Proben dargestellt:

Probe 2

Der Feinkornanteil lagert sich an den größeren Körnern an. Unter dem Mikroskop ist es nicht genau zu erkennen, ob es sich bei den dunklen Stellen in den Hellfeld-Aufnahmen um Einbettmittel oder versinterte Matrix handelt, weshalb eine der Proben exemplarisch im Rasterelektronenmikroskop untersucht wird (siehe weiter unten). Poren treten vor allem am Rand der groben Körner auf. In einigen Bereichen der Probe herrscht eine große Porosität, in anderen ist wiederum fast keine festzustellen

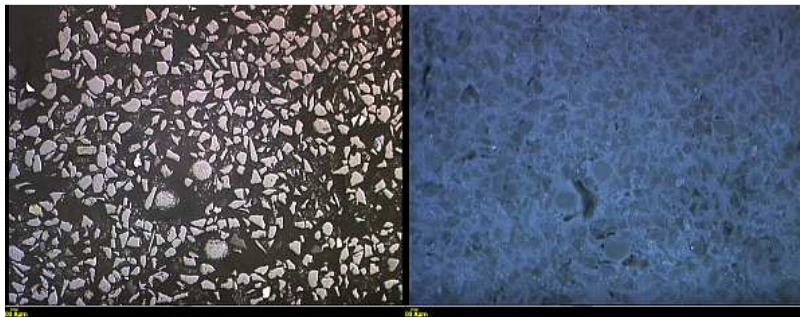


Abbildung 9: links: 25x, Hellfeld; rechts: Dunkelfeld

Tabelle 8: Ergebnisse Probe 2

	ImageJ	Lince
Min. – Max.	30 – 270 µm	-
Mittelwert	82,3 µm	84,1 µm
Bereich	50 – 110 µm	58 – 110 µm
Porenflächenanteil	2,8 %	3,0 %

Probe 3

Auf der Oberfläche des Anschliffs lässt sich mit bloßem Auge ein Netz feiner Risse erkennen. Die größeren Granulatkörner sintern nur selten zusammen, aber dann zu

sehr großen Körnern, was an der Form der jeweiligen Partikel gut zu erkennen sind, da diese nicht mehr rund sind (vergleiche Abbildung 10 und Abbildung 11). Bei den meisten der Hohlräume scheint es sich nicht um Poren zu handeln, da ihre Form eine eindeutige Richtung zeigt. Poren treten bei dieser Probe als Hohlräume zwischen mehreren Granulatkörnern auf. Die Granulatkörner selbst sind fast immer hohl, aber es treten auch einige auf, die massiv erscheinen. Die Porosität der Granulatkörner kann auch bei den Proben 12 und 14 festgestellt werden.

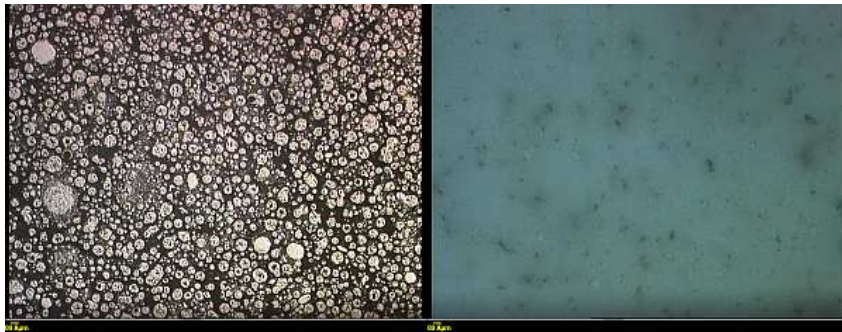


Abbildung 10: links: 25x, Hellfeld; rechts: Dunkelfeld



Abbildung 11: 50x, Hellfeld

Tabelle 9: Ergebnisse Probe 3

	ImageJ	Lince
Min. – Max.	26 μm – 400 μm	-
Mittelwert	74,1 μm	76,7 μm
Bereich	35 μm – 90 μm	70 – 83 μm
Porenflächenanteil	2,4 %	1,5 %

An dieser Stelle begannen Überlegungen zum Einsatz von Granulaten (siehe Kapitel 4.6.1).

Probe 10

Es sind keine Poren zu erkennen, nur selten Stellen, an denen Körner herausgelöst wurden, was an der Geometrie der Fehlstellen deutlich zu erkennen ist (Abbildung 12), weshalb im Folgenden auf eine Bestimmung des Porenflächenanteils verzichtet wird.

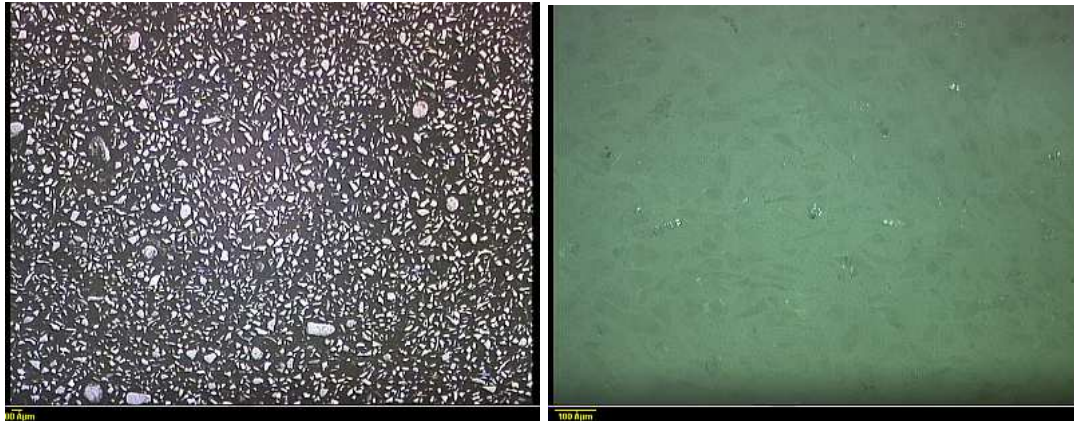


Abbildung 12: links: 25x, Hellfeld; rechts: 100x, DIC

Tabelle 10: Ergebnisse Probe 10

	ImageJ	Lince
Min. – Max.	13 – 182 μm	-
Mittelwert	36,2 μm	90,9 μm *
Bereich	25 – 40 μm	63 – 119 μm
Porenflächenanteil	-	-

* *Lince* misst als kleinstes Teilchen etwa 50 μm .

Probe 12

Die groben Granulatkörner sintern nur selten zusammen, dann aber zu sehr großen Körnern (Abbildung 13). Diese Probe hat eine vergleichsweise geringe Porosität. Die Poren sind klein und treten zwischen mehreren der Granulatkörner auf.

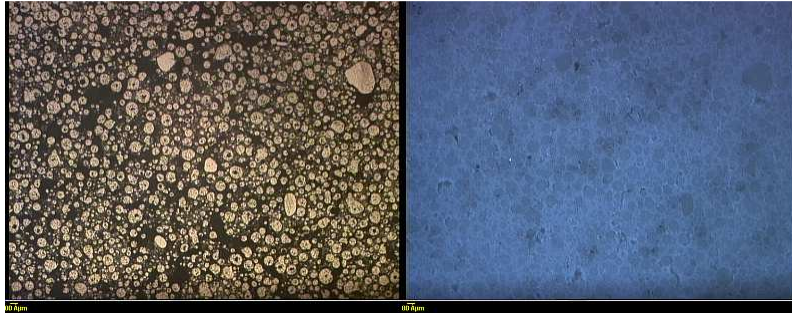


Abbildung 13: links: 25x, Hellfeld; rechts: 25x Dunkelfeld

Tabelle 11: Ergebnisse Probe 12

	ImageJ	Lince
Min. – Max.	26 – 340 μm	-
Mittelwert	56,7 μm	51,1 μm
Bereich	30 – 70 μm	44 – 58 μm
Porenflächenanteil	2,2 %	2,1 %

Probe 14

Die Oberfläche des Anschliffs weist mehrere große Fehlstellen auf, die auch unter dem Mikroskop noch zu erkennen sind (siehe Abbildung 14). Es ist nur sehr selten zu erkennen, dass die Granulatkörner zusammengesintert sind (Abbildung 15). Poren treten unregelmäßig und mit unterschiedlicher Größe über die Probe verteilt auf. Sie befinden sich in Lücken zwischen Granulatkörnern.

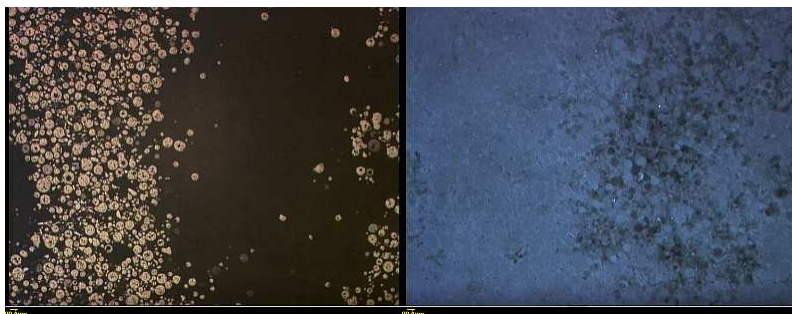


Abbildung 14: links: 25x, Hellfeld; rechts: 25x Dunkelfeld



Abbildung 15:50x, Hellfeld

Tabelle 12: Ergebnisse Probe 14

	ImageJ	Lince
Min. – Max.	26 – 332 μm	-
Mittelwert	64,0 μm	76,7 μm
Bereich	30 – 55 μm	62 – 92 μm
Porenflächenanteil	1,0 %	1,5 %

Probe 15

Probe 15 weist nur sehr wenige, sehr kleine Poren auf, die sich zwischen mehreren groben Körnern befinden.

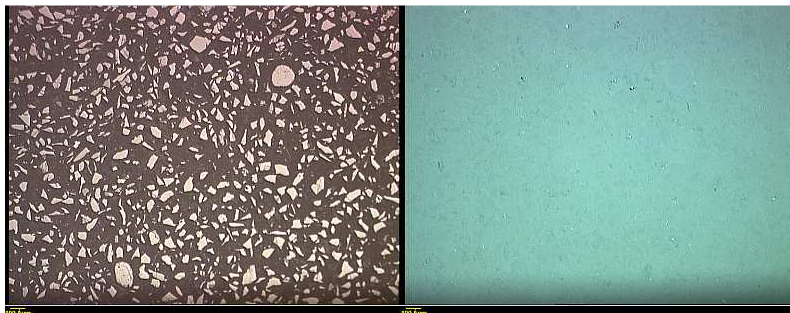


Abbildung 16: links: 25x, Hellfeld; rechts: 25x Dunkelfeld

Tabelle 13: Ergebnisse Probe 15

	ImageJ	Lince
Min. – Max.	26 – 143 µm	-
Mittelwert	42,4 µm	50,8 µm
Bereich	25 – 50 µm	37 – 65 µm
Porenflächenanteil	1,6 %	1,8 %

Da unter dem Auflichtmikroskop nicht genau zu erkennen ist, ob es sich bei den dunklen Stellen in den Hellfeld-Aufnahmen um Einbettmittel oder versinterte Matrix handelt, wird Probe 3 exemplarisch im REM untersucht (siehe Abbildung 17). Bei dieser Untersuchung kann festgestellt werden, dass es sich bei den dunklen Bereichen um Einbettmittel handelt. Erschwert wurde die Identifikation dadurch, dass sich zwischen den groben Körnern im Einbettmittel feineres Korn verteilt ist, was unter dem Auflichtmikroskop nicht klar aufzulösen war.

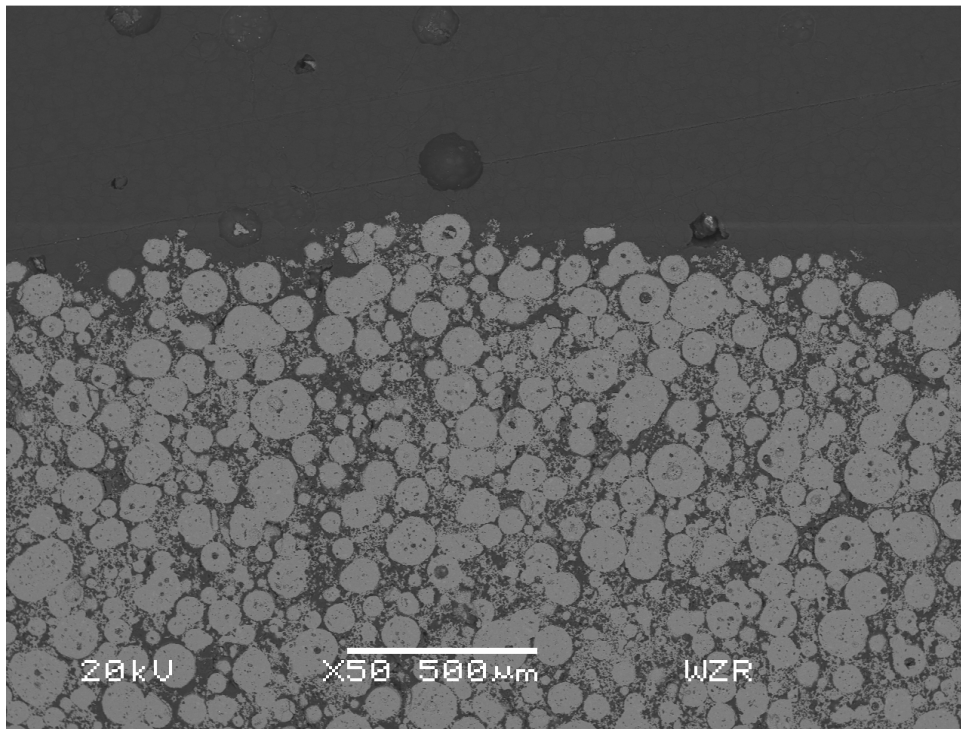


Abbildung 17: Probe 3; oberer Bereich: Einbettmittel, unten: Probe

Die Untersuchung mittels EDX zeigt, dass die Granulate aus Aluminiumoxid bestehen, die Zwischenräume aus Kohlenstoff des Einbettmittels (siehe Abbildung 18).

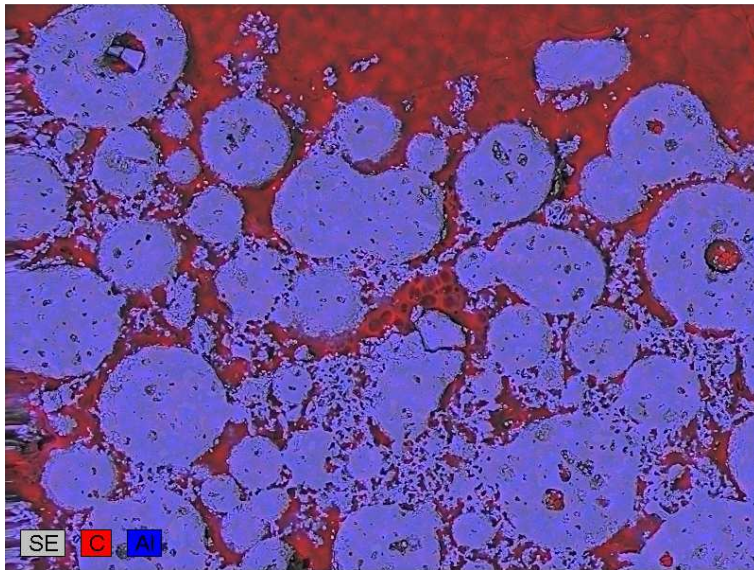


Abbildung 18: Probe 3, Elementanalyse: Kohlenstoff im Einbettmittel, Aluminium in der Probe

Daher ist die Porosität der gesinterten Keramik deutlich größer als aus den Auflicht-Aufnahmen zu ermitteln war.

4.1.1.5 ZrO₂-Rohstoffe

Die Rohstoff-Auswahl für ZrO₂ stellt sich grundlegend anders dar, als für Al₂O₃: in diesem Projekt soll mit Y-stabilisiertem ZrO₂ gearbeitet werden, konkret mit einem 3mol-Y₂O₃- stabilisierten Material, das als Y-TZP bezeichnet wird. Es werden weltweit einige unterschiedliche Rohstoffe produziert, wobei japanische Hersteller seit Jahren etabliert sind und die wohl beste Qualität anbieten. Der Einsatz von grobem Rohstoff oder auch von anders stabilisiertem Material würde zu indiskutabel geringen Festigkeiten führen.

Aus diesen Gründen wurden zwar Arbeiten zu diesem Themenkomplex durchgeführt, jedoch sei an dieser Stelle auf neu hinzugekommene Arbeiten verwiesen, die in Kapitel 4.6 beschrieben sind.

Alle Versuche, kommerziell verfügbare Y-TZP-Rohstoffe im 3D-Drucker zu verarbeiten waren erfolglos. Im Falle, dass sie als feines Pulver vorliegen, sind ihre Verarbeitungseigenschaften im 3D-Drucker nicht nutzbar. Kommerzielle Granulate besitzen ein zu breites Körnungsband und in den seltensten Fällen Vollgranulate. Die Kombination enges Körnungsband, Granulatgröße <80µm und Vollgranulat konnte nicht

gefunden werden. Versuche, feines Pulver mit gröberem Pulver zu mischen, zeigten zwar Teilerfolge in der Verarbeitung, die Sintereigenschaften dieser Mischungen waren wiederum schlecht.

Nachdem alle verfügbaren Rohstoffe bewertet waren, wurden die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten bewertet. Das Ergebnis dieser Bewertung war der Einsatz eines kleinen Sprühtrockners, um gezielt kleine, vollständig gefüllte Granulate herzustellen. Die Entwicklungsergebnisse mit diesem Sprühturm sind in Kapitel 4.6.1 zusammengefasst.

4.1.2 Lösungsmittel und Binder

Da Lösungsmittel und polymere Binder eine perfekte Mischbarkeit miteinander zeigen müssen, erfolgt die Entwicklung dieser beiden eigentlich getrennt zu betrachtenden Punkte zusammen und stets parallel.

Alle zuvor bei WZR entwickelten Tinten basierten auf Wasser. Jetzt musste ein Lösungsmittel gefunden werden, das im neuen Druckkopf verarbeitet werden kann.

Basis aller Versuche sind Vorgaben des Druckkopfherstellers XAAR zu Viskosität, Oberflächenspannung und Verträglichkeit mit den verwendeten Materialien.

Die Sollwerte für die Viskosität liegen bei maximal 16 mPa s die Oberflächenspannung muss im Bereich von 25-30 mN/m liegen. Vom Druckkopfhersteller wurden Gruppen von Lösungsmitteln als unbedenklich freigegeben, andere Gruppen dürfen bis maximal 5%, 10%, 20% oder 50% eingesetzt werden.

Eine 1:1-Übertragung vorhandener Rezepturen war nicht möglich: es zeigte sich keine Bindewirkung mit einem „erlaubten“ Lösungsmittel. Deshalb musste eine umfangreiche Vergleichsstudie von Lösungsmitteln und polymeren Bindern durchgeführt werden.

Hierzu wurde nach potenziell passenden polymeren Bindern recherchiert. Auf Basis der Anforderungsmatrix wurden Mischungen hergestellt und untersucht.

Exemplarisch sind in der folgenden Abbildung Bilder verschiedener Mischungen aus Lösungsmittel und Polymerbinder zu sehen: deutlich erkennbar sind klare Flüssigkeiten, in denen Lösungsmittel und Binder optimal gelöst sind sowie Mischungen in denen sich der Binder nicht löst. Solche Mischungen wurden nicht weiter verfolgt.

In Kapitel 4.1.3 sind Druckversuche mit dem experimentellen Drucker von WZR zusammengefasst. In Tabelle 15 finden sich ausgewählte Mischungen, die im Drucker verarbeitet wurden, die Festigkeit von Grünlingen wurde dort bewertet.

4.1.3 Bewertung der Mischungen in Druckversuchen

Die Mehrzahl der Druckversuche läuft mit den experimentellen Druckern von WZR: FuGeMa 1.0 (siehe Abbildung 20) und FuGeMa 1.1 (siehe Abbildung 21).

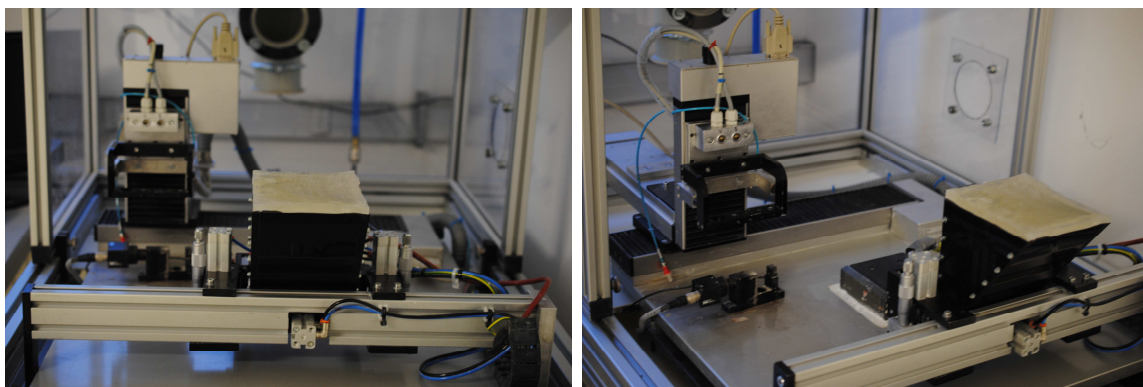


Abbildung 20: experimenteller 3D-Drucker von WZR „FuGeMa“ 1.0

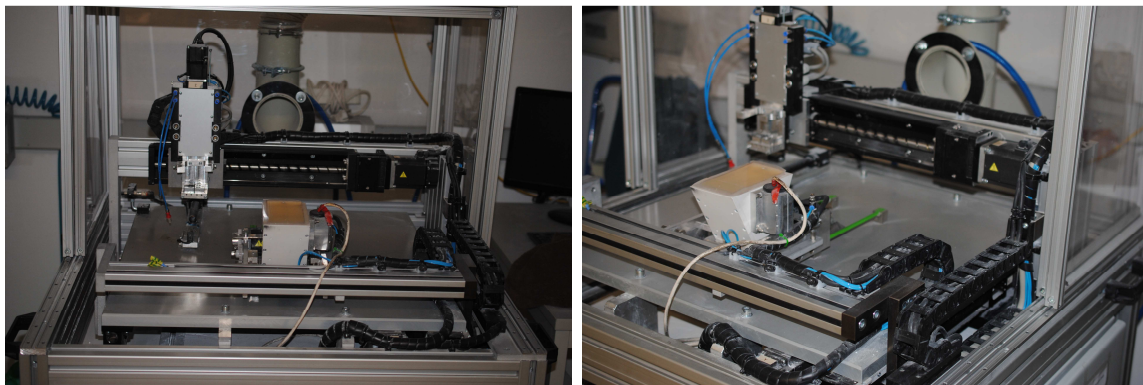


Abbildung 21: experimenteller 3D-Drucker von WZR „FuGeMa“ 1.1

Hierbei lassen sich eine Vielzahl von Parametern einstellen:

- Pulverförderung: Intensität der Vibration, Geschwindigkeit des Pulverauftrages, Rotationsrichtung der Walze, Rotationsgeschwindigkeit der Walze
- Bedrucken: Punktabstand und Zeilenabstand (resultiert in einer Sättigung)

- Verarbeitung der Tinte: Signaleinstellung (Signalform, Pulsweite, Spannung, Amplitude)

Mit dieser sehr großen Variationsbreite können neue Tinten und neue Pulvermischungen umfassend untersucht werden, es können optimale Parameter zu ihrer Verarbeitung gefunden werden.

Ein weiterer Vorteil ist der sehr robuste Druckkopf. Er enthält eine einzelne Düse, hergestellt aus einer Glaskapillare mit außenliegendem Piezoaktor, der die Glaskapillare in eine Schwingung versetzt. Dieser Druckkopf ist mit über 1500€ nicht günstig, jedoch sehr universell und auch gut zu reinigen (Ultraschallbad und Salpetersäure).

Alle diese Vorteile werden mit dem Nachteil erkauft, dass die Druckgeschwindigkeit extrem langsam ist. Die Druckdauer pro Lage beträgt ca. 5 Minuten. Um ein Bauteil mit einer Lagendicke von 100 µm und einer Höhe von 10mm zu drucken werden also 500 Minuten benötigt, sprich 8 Stunden und 20 Minuten. Gerade bei neu entwickelten Tinten kann die Düse im Laufe dieser Zeit verstopfen, sodass der Druck unterbrochen und schlimmstenfalls neu gestartet werden muss.

Tabelle 15: Druckversuche mit Mischungen aus Tabelle 14

	Mischung	18	15	20	26	31	32	33
Viskosität (25°C)	3,56 mPas	15,8 mPas	13,7 mPas	17,7 mPas	12,1 mPas	20,4 mPas	19,0 mPas	12,4 mPas
Grünfestigkeit	hoch	gering	gering	gering	ausreichend	hoch	hoch	hoch

In den folgenden Abbildungen sind Druckversuche mit den Mischungen 35 (15 Ms.-% Binder in der Tinte) und 30 (20 Ms.-% Binder in der Tinte) dokumentiert. Es wurde eine bei WZR bereits bekannte Rohstoffstoffmischung mit den neuen Tinten verdruckt und die Druckparameter variiert, um so eine Aussage über Druckbarkeit und spätere Werkstoffeigenschaften zu erhalten.

Mischung 35 (Binderanteil: 15 Ms.-%)

Nachfolgend werden Druckversuche mit fallender Sättigung (steigender Tropfen- und Linienabstand) präsentiert:

- Tropfenabstand: 0,08mm, Linienabstand: 0,07mm

Abbildung 22 zeigt das Drucken mit o.g. Parametern. Die bedruckten Lagen sind deutlich zu erkennen.



Abbildung 22: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung des Pulverbettes
Tropfenabstand: 0,08mm, Linienabstand: 0,07mm.

Mit dieser Tinte und den gewählten Parametern konnten jedoch keine formstabilen Grünlinge erhalten werden (siehe Abbildung 23).

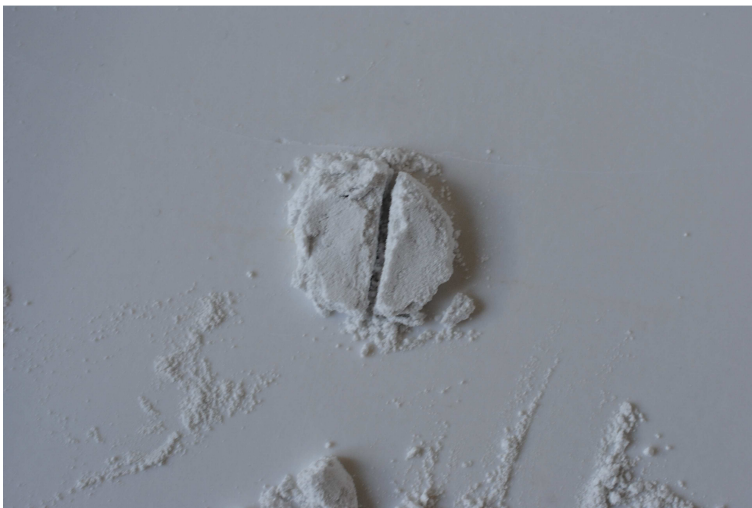


Abbildung 23: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung der entformten
Probe. Tropfenabstand: 0,08mm, Linienabstand: 0,07mm.

- Tropfenabstand: 0,12mm, Linienabstand: 0,10mm

Das bedruckte Pulverbett mit den eingestellten Druckparametern ist in Abbildung 22 zu sehen. Nach dem Entformen wurde keine ausreichende Grünfestigkeit verzeichnet.



Abbildung 24: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung des Pulverbettes
Tropfenabstand: 0,12mm, Linienabstand: 0,10mm.

- Tropfenabstand: 0,14mm, Linienabstand: 0,12mm

Druckversuche mit weiter erhöhtem Tropfen- und Linienabstand zeigte ein vielversprechendes Druckbild (Abbildung 25):



Abbildung 25: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung des Pulverbettes
Tropfenabstand: 0,14mm, Linienabstand: 0,12mm.

Jedoch zeigte sich auch hier keine ausreichende Grünfestigkeit:



Abbildung 26: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung der entformten Probe. Tropfenabstand: 0,14mm, Linienabstand: 0,12mm.

- Tropfenabstand: 0,16mm, Linienabstand: 0,14mm

Ein weiter gesteigerter Tropfen- und Linienabstand, also eine geringere Sättigung, zeigt ein wiederum gutes Druckbild (Abbildung 27), eine intakte Probe lässt sich jedoch auch hier nicht entformen.



Abbildung 27: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung des Pulverbettes Tropfenabstand: 0,16mm, Linienabstand: 0,14mm.

Mischung 30 (20 % Binder)

Um die Grünfestigkeit zu erhöhen, wurde eine Tinte mit erhöhtem Polymerbindergehalt ausgewählt und direkt mit potenziell passender Sättigung gedruckt:

- Tropfenabstand: 0,14mm, Linienabstand: 0,12mm

Auf Basis der vorherigen Versuche wurde jetzt o.g. Sättigung eingestellt. Das Druckbild (Abbildung 28) ist gut.



Abbildung 28: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung des Pulverbettes mit Tropfenabstand: 0,14mm, Linienabstand: 0,12mm

Mit diesen Parametern konnten jetzt intakte Grünlinge entformt werden (Abbildung 29):

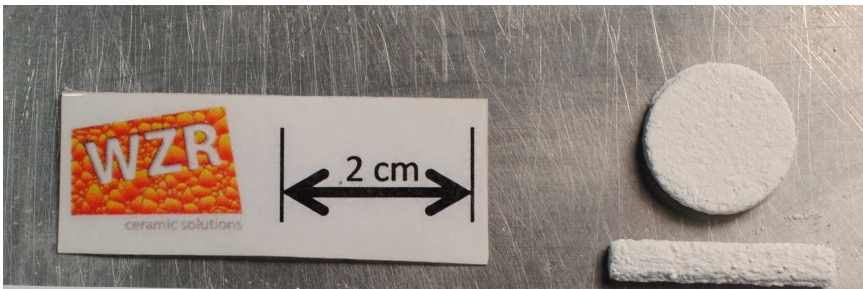


Abbildung 29: Druckversuche mit WZR-Forschungsdrucker. Darstellung der erfolgreich entformten Proben

4.2 AP 2: Optimierung des Verfahrens durch Parameterstudien

Wie in Kapitel 3 beschrieben, hatte sich das Ziel des Projektes geändert. Nicht mehr die Arbeit und Optimierung in Richtung Multi-Material-3D-Druck standen im Vordergrund, sondern die Entwicklung von Rohstoffmischungen sowie Tintenrezepturen. Aus diesem Grund wurden die Arbeiten zur Optimierung des Verfahrens stark reduziert.

In diesem Arbeitspaket wurde mit dem kommerziellen Drucker (figulus 1.0) gearbeitet. Zu Projektbeginn wurde der Drucker durch den Hersteller 3d-figo GmbH an WZR ausgeliefert. Die Entwicklungen in AP1 hatten das Ziel, Rohstoffmischungen und Tinten für die Verarbeitung im figulus bereitzustellen.

Wo in AP1 die Entwicklungen basierend auf Messungen mit standardisierten Geräten erfolgen konnten, ist das Ziel von AP2 alle Arbeiten mit dem figulus durchzuführen. Es zeigte sich schnell, dass das Gerät mit sehr hohem Aufwand in Hinblick auf Software, Ansteuerung und Mechanik optimiert werden musste. Dies erfolgte in enger Zusammenarbeit zwischen WZR und 3d-figo.

4.2.1 Restriktionen im 3D-Druck gegenüber der Projektplanung

Gemäß Projektplanung sollten Multi-Material Keramikbauteile hergestellt werden. Hierzu sollte ein Pulverbett mit 2 unterschiedlichen Tinten bedruckt werden, wie es bei WZR bereits mit Forschungsdruckern möglich ist.

Im Laufe des Projektes zeigte sich, dass die Ansteuerung von mehreren Druckköpfen und die Verarbeitung mehrerer Tinten einen immensen Mehraufwand für den Druckerlieferanten 3d-figo bedeuten würde, der so nicht umsetzbar war.

Stattdessen wurde der Fokus so verschoben, dass der Drucker als Technikumsdrucker verwendet werden konnte, um schnell Keramikbauteile mit hoher Präzision und guten Werkstoffeigenschaften erstellen zu können.

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen den Technikumsdrucker Figulus 1.0. Im Laufe des Projektes wurde er so weiter entwickelt, dass Proben und auch Bauteile hiermit gedruckt werden konnten. Auf Basis dieses Gerätes und der damit hergestellten

Keramiken konnte Voxeljet überzeugt werden, in eine Kooperation mit WZR einzusteigen und Keramikdrucker anzubieten.



Abbildung 30: Figulus 1.0 mit geschlossener Haube

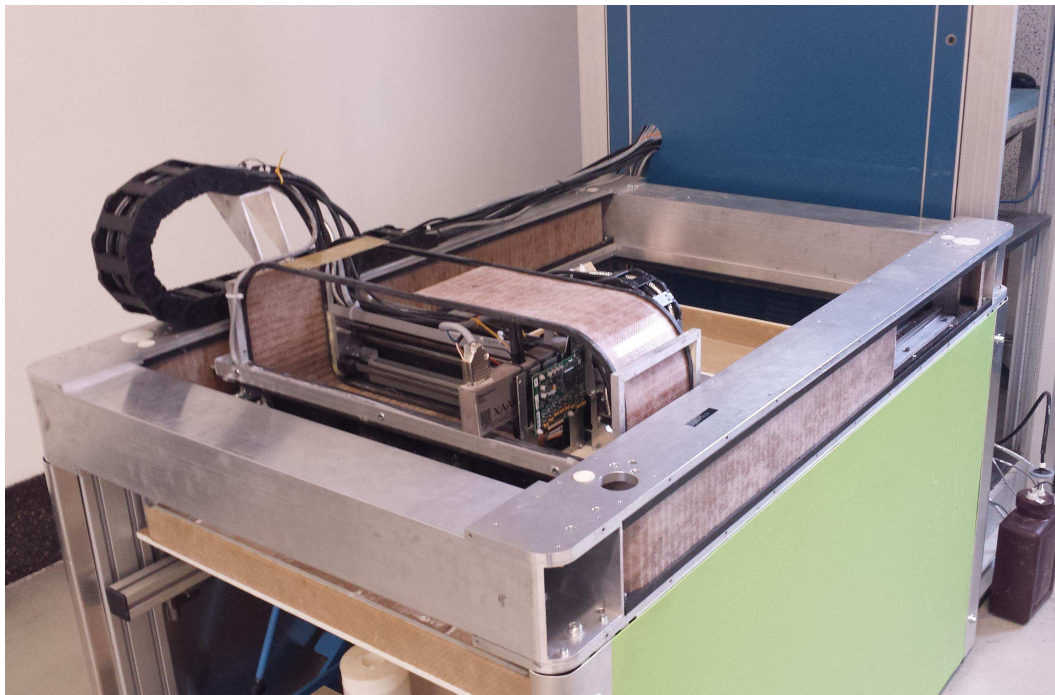


Abbildung 31: Figulus 1.0 mit Sicht auf das Portal mit Druckkopf

4.2.2 Abhängigkeit von der Orientierung im Bauraum

Hierzu wurden Bauteile in 3 unterschiedlichen Orientierungen gedruckt und gesintert. Die anschließende Bewertung erfolgte durch Messung der Biegefestigkeit. In der folgenden Tabelle sind die Messwerte aufgelistet, Abbildung 32 stellt die Messwerte grafisch dar.

Tabelle 16: Abhängigkeit der Festigkeit von der Orientierung im Bauraum

Orientierung im Bauraum	Probe	KBF[N/mm ²]	Mittelwert	
45°-Winkel	1-1	18,78	20,45	19,55
	1-2	17,12		
	1-3	26,75		
	1-4	19,13		
x-Richtung	2-1	18,97	15,58	
	2-2	16,84		
	2-3	12,08		
	2-4	14,42		
y-Richtung	3-1	23,33	22,63	
	3-2	22,88		
	3-3	20,96		
	3-4	23,35		

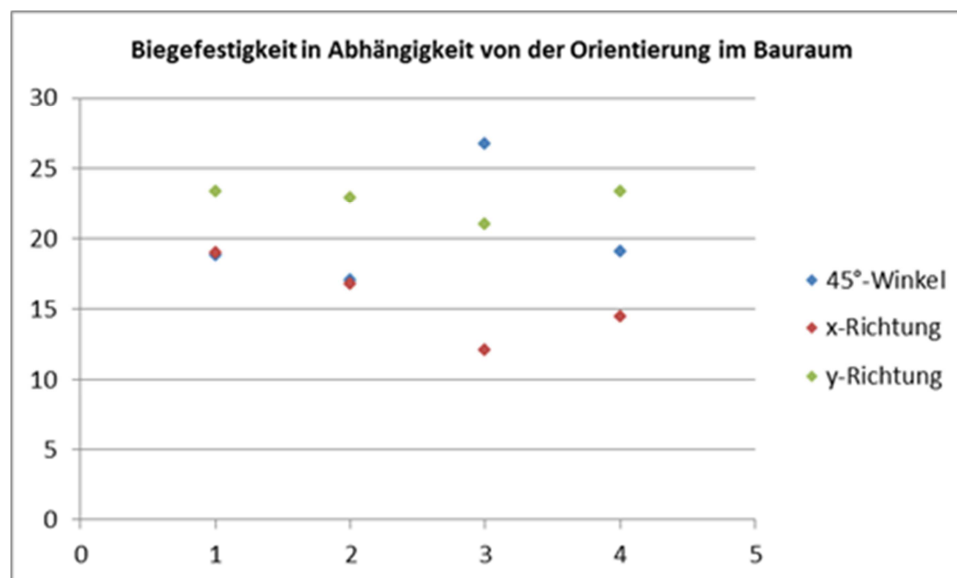


Abbildung 32: Abhängigkeit der Festigkeit von der Orientierung im Bauraum

In Abbildung 33 sind die Messwerte nochmals grafisch gegenüber Messwerten dargestellt, die von Bauteilen aus dem Z-Corp-Drucker stammen. Es kann zusammengefasst werden, dass die im figulus hergestellten Keramiken eine etwas

höhere Festigkeit besitzen, als solche die im Z-Corp Drucker hergestellt wurden, was für WZR ein erster messbarer Erfolg ist.

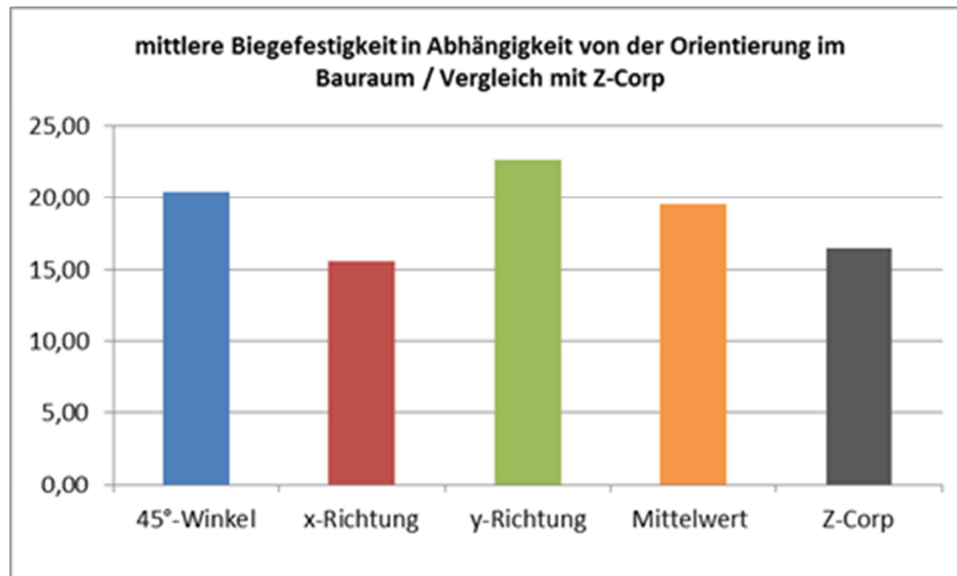


Abbildung 33: Abhängigkeit der Festigkeit von der Orientierung im Bauraum im Vergleich zu Messwerten aus Z-Corp-Drucker

4.2.3 Dichtemessung im Bauraum des figulus

Um eine Aussage treffen zu können, in wie weit der figulus-Drucker zu reproduzierbaren Ergebnissen führt, wurden Dichtemessungen im Bauraum durchgeführt. Abbildung 34 zeigt, an welchen Positionen Proben genommen wurden: In den folgenden Tabellen sind die Messwerte bezogen auf unterschiedliche Herstellungsparameter aufgelistet: es wurde der Materialüberschuss in den Grenzen 0,1 bis 0,2 mm variiert.

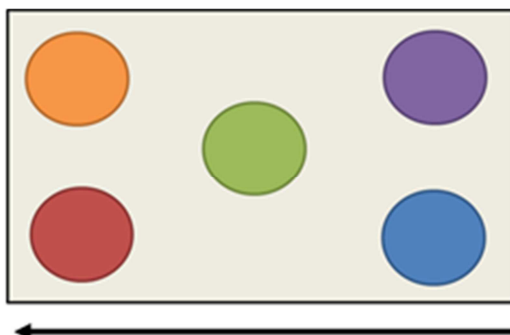


Abbildung 34: Messung der Dichte im Pulverbett an unterschiedlichen Stellen im Bauraum

Die geringste mittlere Dichte wird für einen Materialüberschuss von 0,10mm gemessen, die höchste mittlere Dichte für einen Materialüberschuss von 0,15mm. Die Abweichung der Messwerte voneinander ist ähnlich, etwas geringer fällt sie für den Materialüberschuss von 0,15mm aus. In Summe werden die meisten Vorteile also für diesen Parameter gefunden, weshalb er für die weiteren Arbeiten so verwendet wurde.

Tabelle 17: Dichtemessung im Pulverbett mit Offset 0,05mm

Schichten	d (Schicht) [µm]	# Ring	m (Ring) [g]	m (Pulver) [g]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]
55	100	1	70,1	42	24,29	1,729
55	100	2	71,2	42,9	24,29	1,766
55	100	3	72,1	45,5	24,29	1,874
55	100	4	69,8	47	24,29	1,935
55	100	5	70,7	46,1	24,29	1,898
						1,841

Tabelle 18: Dichtemessung im Pulverbett mit Offset 0,10mm

Schichten	d (Schicht) [µm]	# Ring	m (Ring) [g]	m (Pulver) [g]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]
55	100	1	70,1	41,4	24,29	1,705
55	100	2	71,2	43,1	24,29	1,775
55	100	3	72,1	44,4	24,29	1,828
55	100	4	69,8	45,9	24,29	1,890
55	100	5	70,7	47,1	24,29	1,939
						1,827

Tabelle 19: Dichtemessung im Pulverbett mit Offset 0,15mm

Schichten	d (Schicht) [µm]	# Ring	m (Ring) [g]	m (Pulver) [g]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]
55	100	1	70,1	42,5	24,29	1,750
55	100	2	71,2	43,7	24,29	1,799
55	100	3	72,1	45,9	24,29	1,890
55	100	4	69,8	47	24,29	1,935
55	100	5	70,7	46,1	24,29	1,898
						1,855

4.3 AP 3: Untersuchung der Rückgewinnung von Pulver in den Prozess

Folgende Grundanforderungen wurden gestellt:

- Das Pulver soll nach dem Absaugen wieder zur Verfügung stehen und möglichst einfach in den Druckprozess zurückgeführt werden können
- Das Pulver um die Bauteile soll so weit abgesaugt werden, dass eine manuelle Entnahme dieser möglich ist
- Der Vorgang soll möglichst staubfrei geschehen
- Der Vorgang soll automatisch ablaufen

4.3.1 Absaugung und Rückgewinnung

Das Absaugen und Rückgewinnen können in 4 Teilfunktionen unterteilt werden:

1. Unterdruck / Volumenstrom erzeugen

Zur Erzeugung eines Unterdruckes bzw. eines Volumenstroms zum Ansaugen und Transportieren des Pulvers wird eine Saugereinheit in Form eines Gebläses benötigt. Die Höhe der Luftgeschwindigkeit ist für das Ansaugen und für den Transport entscheidend. Es wurde sich für einen Industriestaubsauger entschieden, der für die Staubklasse „M“ zugelassen ist. Das bedeutet, dass vom aufgesaugten Material weniger als 0,1 % in die Umgebungsluft gelangen.

2. Pulveraufnahme / Transport (Komponenten verbinden)

hier wurden flexible, druckfeste Schläuche eingesetzt.

3. Pulver vom Luftstrom trennen

Nach Auswertung aller Vor- und Nachteile wird der Fliehkraftabscheider als der geeignetste Abscheider gewählt. Er kennzeichnet sich insbesondere durch seinen einfachen konstruktiven Aufbau und sehr geringen Platzbedarf. Zusätzlich gilt er als wartungsarm und kostengünstig, sodass die im Vergleich geringen Investitions- und Betriebskosten die Bewertung maßgeblich bestimmen.

4. Pulver auffangen

Unter Berücksichtigung der Anforderungen wird für das Projekt die Nutzung eines Deckelfasses aus Polyethylen genutzt.

Die Funktionsstruktur zeigt Abbildung 35: Damit eine Aufnahme und Förderung des Pulvers über die Luft geschehen kann, muss ein Unterdruck und ein daraus resultierender Volumenstrom erzeugt werden. Nach der Aufnahme und dem Transport des Pulvers folgt dessen Trennung (Abscheidung) vom Luftstrom. Anschließend muss das Pulver aufgefangen und nach Beendigung des Absaugvorganges wieder bereitgestellt werden.

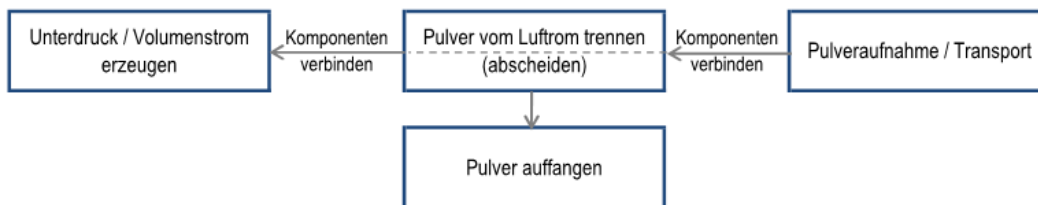


Abbildung 35: Funktionsstruktur

4.3.2 Automatisches Führen des Saugschlauches

4.3.2.1 Grundlagen

Das nächste Ziel ist es, das automatische Absaugen des losen Pulvers zu realisieren. Zur Lösungsfindung werden in diesem Kapitel zunächst die Anforderungen zusammengefasst und auf Grundlage dessen Möglichkeiten zur Umsetzung dargestellt. Im Anschluss folgt eine Bewertung der Lösungsmöglichkeiten.

Anforderungen

Zum Verständnis der sich ergebenden Anforderungen wird zunächst die Ausgangssituation geschildert. Diese ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt.

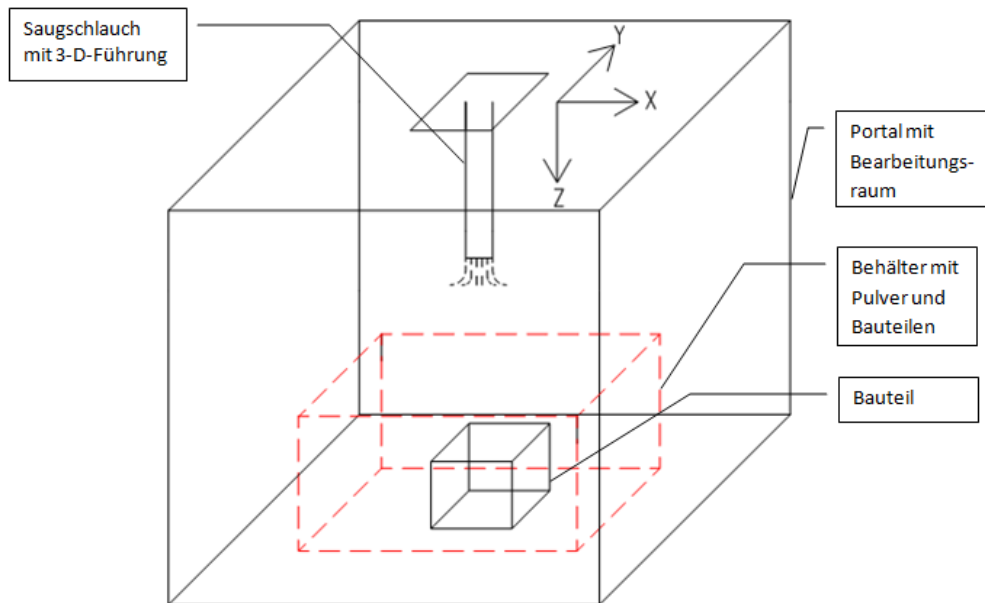


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Ausgangslage

Nach dem 3D-Druck befinden sich die Bauteile in mitten eines Pulverbettes. Um das seitliche Herabfallen des Pulvers zu verhindern, werden nach dem Druck Schutzwände um den „Pulverblock“ zu einer Art „Kiste“ zusammengesetzt. Somit kann dieser auf einfachem Weg zur geplanten automatisierten Absaugvorrichtung transportiert werden. Hierfür ist ein Portal mit einem definierten Bearbeitungsraum und mindestens 3 Achsen in X-, Y- und Z-Richtung erforderlich. Somit kann jeder Punkt im Raum potentiell angefahren werden.

Für den hier ansetzenden Absaugprozess wurden folgende Anforderungen abgeleitet:

- Die Ausführung soll über ein Portal erfolgen.
- Das Pulver muss schichtweise abgesaugt werden.
- Die Lage des Behälters innerhalb des Bearbeitungsraumes muss bekannt sein.
- Die Lage und die Abmessungen der Bauteile innerhalb des Behälters müssen bekannt sein oder während des Absaugens erkannt werden.
- Der Absaugvorgang muss stoppen, wenn die ersten Bauteile freigelegt sind.
- einfache Umsetzbarkeit

Lösungsmöglichkeiten und Bewertung

Anhand der oben genannten Anforderungen wurden zwei Konzepte zur Steuerung des Saugschlauches erarbeitet, welche hier näher erörtert und abschließend bewertet werden.

Konzept Nr. 1:

Ziel des ersten Konzeptes ist es, auf die Informationen/Daten/Angaben über die Abmessungen und die Lage der Bauteile, die im Vorfeld für das Drucken der Bauteile in der Software festgesetzt worden sind, zurückzugreifen. Der Ablauf ist in Abbildung 37 schematisch dargestellt.

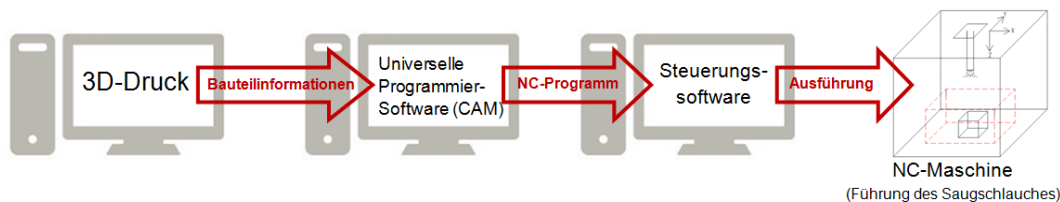


Abbildung 37: Schematischer Ablauf Konzept 1

Als Portal soll zum Freilegen bzw. zum Absaugen des losen Pulvers eine numerisch gesteuerte Maschine (NC-Maschine) verwendet werden, die idealerweise über drei bis fünf Achsen verfügt. Die Steuerung des Absaugvorgangs soll auf Grundlage einer Software, die üblicherweise zum Fräsen genutzt wird, erfolgen. Hierbei handelt es sich um eine universelle Programmiersoftware (CAM-Programm), welche 3D-Modelle aus dem Druck einliest und nach manueller Eingabe diverser Parameter, u.a. die Abmessungen des Bauraumes, ein bauteilspezifisches Quellprogramm an den Postprozessor weiterleitet. Der Postprozessor wandelt den als universelles Programm vorliegenden Code in ein für die NC-Maschine lesbares Steuerungsprogramm (NC-Programm) um. In dem NC-Programm sind die Verfahrswege des Werkzeuges festgelegt, wobei der Bauraum als Rohmaterial betrachtet wird, aus dem die einzelnen Bauteile heraus zu „trennen“ sind. Diese Weginformationen und Fahrbedingungen (G-Funktionen) werden mittels der Steuerungssoftware über eine Schnittstelle, z.B. USB, direkt an die NC-Maschine übertragen. An Stelle des Fräasers soll jedoch ein Saugschlauch oder eine spezielle Düse als Werkzeug dienen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird allgemein von einem Absaugwerkzeug gesprochen. Die Software

sieht einen schichtenweisen Materialabtrag vor, so dass diese Anforderung für das lagenweise Absaugen bereits erfüllt ist.

Konzept Nr. 2:

Eine weitere Lösungsmöglichkeit wäre es, ein eigenes Steuerprogramm für die Achsen eines Portalsystems zu schreiben. In Form von mehreren verschachtelten Schleifen könnte die Steuerung so aufgebaut werden, dass der Saugschlauch in einer Art Mäanderform in X- und Y-Richtung über das Pulver geführt und somit die erste Schicht abgetragen wird (siehe Abbildung 38). Anschließend erfolgt die Bewegung in Z-Richtung zum Absaugen der nächsten Schicht. Hierbei werden sowohl die absolute³ als auch die maximale Absaugtiefe⁴ durch manuelle Eingaben vom Steuerprogramm übernommen. Die sich im Pulver befindlichen Bauteile könnten dabei zum Beispiel über am Saugschlauch befestigte mechanische Sensoren, die bei einem bestimmten Widerstand ein Signal an die Steuerungshardware senden, erkannt werden und ein vorher programmiertes Ausweichen einleiten. Der Ausweichvorgang an sich könnte dabei in Form von fortführenden kreisenden Bewegungen entlang der Kontur des Bauteils realisiert werden. Bei jeder Detektion wird eine neue Kreisbewegung eingeleitet, bis die Bahnlinie des eigentlichen Fahrweges erreicht wird.

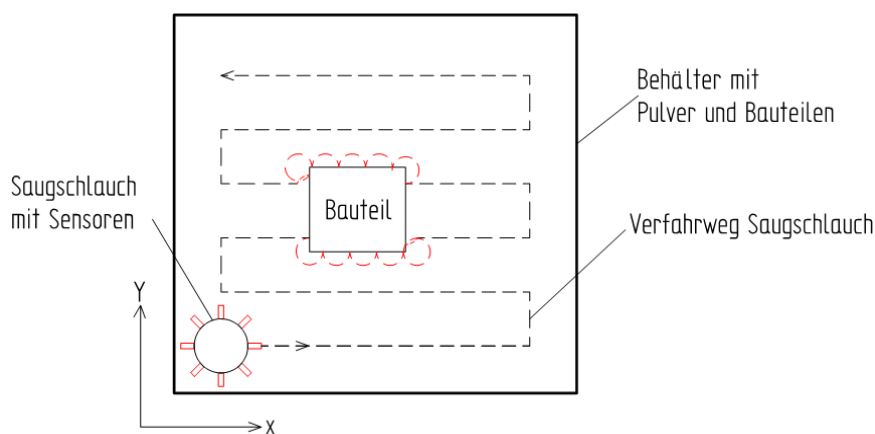


Abbildung 38: Mäanderförmiges Führen des Saugschlauches (Draufsicht)

³ Def. „Absolute Absaugtiefe“= Die Tiefe in Z-Richtung, bis zu der der Behälter leer gesaugt werden soll.

⁴ Def. „Maximale Absaugtiefe“= Die Länge des erzeugten Luftstroms ab dem Ende des Absaugwerkzeuges

Die Bewertung der Vor- und Nachteile ergab, dass die Vorteile bei Lösungsmöglichkeit 1 deutlich dominieren. Ein geringer Programmieraufwand, ein sehr genaues Absaugen sowie ein universell anpassbares NC-Programm sprechen wesentlich für die erste Variante.

Außerdem ist bei einem Wechsel der Saugdüsen eine einfache Anpassung durch Veränderung der Werkzeugparameter möglich. Obgleich der Vorbereitungs-Aufwand bei der Lösungsmöglichkeit 1 höher ist, ist der Absaugprozess durch ein genaueres und schnelleres Absaugen effizienter als bei Lösungsmöglichkeit 2.

Zudem ist nach eigenem Ermessen der Programmieraufwand durch Neuprogrammierung bei Lösung 2 weder wirtschaftlich tragbar, noch im vorgegebenen Zeitrahmen umsetzbar.

Folglich wird im weiteren Lösungsmöglichkeit 1 verfolgt.

4.3.2.2 Verwendete NC-Maschine und Umbau

Für erste Tests des Konzeptes wurde auf eine im Betrieb vorhandene NC-Maschine zurückgegriffen. Diese verfügt über drei senkrecht zueinander stehende Achsen (X, Y und Z) die über Schrittmotoren angetrieben werden. Der maximale Bauraum beträgt 150 mm in X-, 200 mm in Y- und 150 mm in Z-Richtung.

4.3.2.3 Verwendete Software

Die jeweiligen Softwarekomponenten zur Steuerung des Absaugschlauches werden in diesem Kapitel beschrieben.

Zukünftig soll die Bestückung des Bauraumes mit der Software Netfabb geschehen. Diese dient als Grundlage für das gewählte Konzept, welche hier vollständigshalber aufgeführt, jedoch nicht im Detail erklärt wird. Die Hauptfunktion von Netfabb ist in diesem Zusammenhang die Weitergabe der Informationen über die Lage und die Abmessungen der Bauteile im STL-Format.

Zur Ansteuerung des Absaugschlauches wird ein universelles CAM-Programm benötigt, was durch eine Bewertung unterschiedlicher Programme ausgewählt wurde. Der beste

Kompromiss wurde für das Programm „MeshCAM“ der Firma „GRZ Software“ gefunden.

Die einzustellenden Parameter wurden in Versuchsreihen erarbeitet, was aus Gründen der Geheimhaltung an dieser Stelle nicht weiter beschrieben wird. Im Endeffekt werden aus einer CAD-Datei, die z.B. im STL-Format oder im DXF-Format vorliegt, Fräskonturen (Pfade) für die Ansteuerung einer CNC-Maschine erstellt. Der erstellte Maschinencode kann anschließend in einer Reihe von Formaten wie z.B. als G-Code oder NC-Code abgespeichert werden.

Nach Eingabe aller Parameter erfolgt die Berechnung der Absaugkontur („Fräskontur“), welche beispielhaft in Abbildung 39 dargestellt ist. Diese kann abschließend als NC-Programm gespeichert werden.

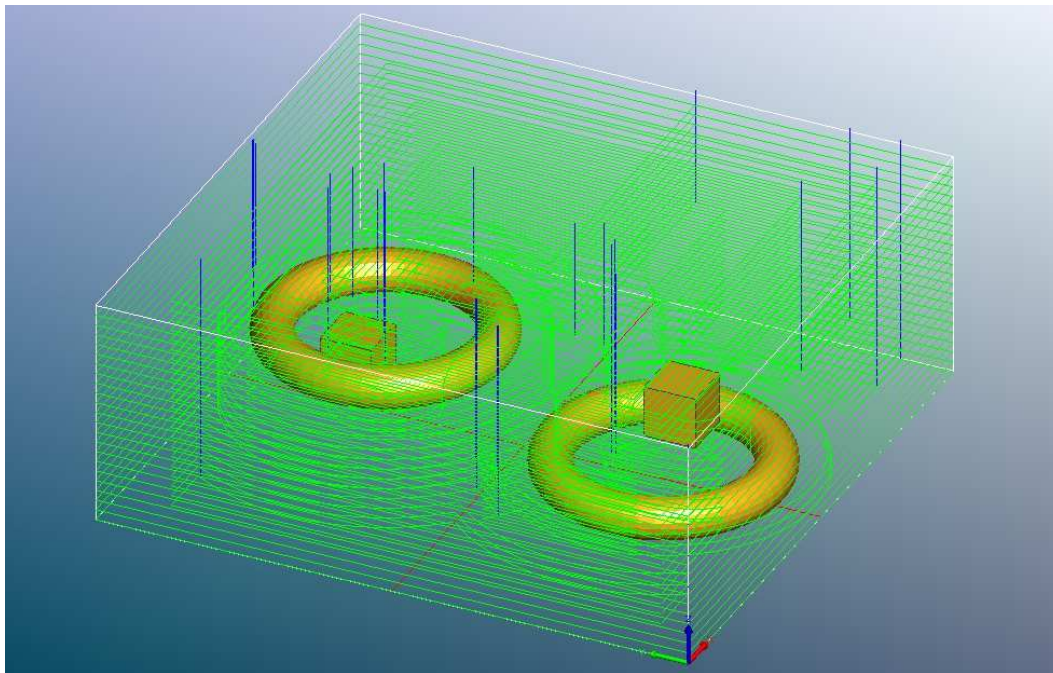


Abbildung 39: Absaugkontur (Screenshot MeshCAM V. 5)

Zur Ansteuerung der NC-Maschine wird die Software „Repetier-Host“ verwendet. Das im Vorfeld erzeugte NC-Programm wird per „drag and drop“ in die Software hinein geladen, in der dann automatisch der Verfahrensweg des Absaugwerkzeuges in einer Vorschau angezeigt wird, vgl. Abbildung 40.

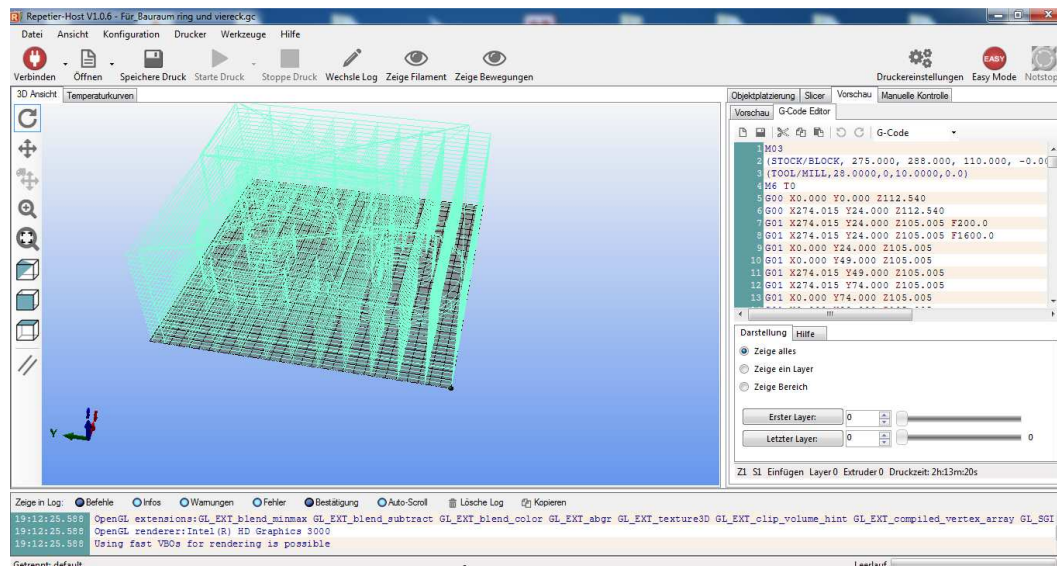


Abbildung 40: Bedienoberfläche Repetier Host - Anzeige des Verfahrensweges (Screenshot)

Hiernach werden die G-Befehle über das Icon „Starte Druck“ an die NC-Maschine weitergeleitet und der Absaugvorgang beginnt.

4.3.3 Design und Bewertung des Zyklons

In diesem Kapitel wird das Konzept zur Teilaufgabe Absaugen und Rückgewinnen, weiter ausgeführt. Im Vordergrund steht dabei die Erstellung verschiedener Zyklon-Prototypen, welche an Versuchsaufbauten getestet und im Anschluss unter dem Aspekt der Rückgewinnung bewertet werden.

In der folgenden Tabelle 20 ist die Korngrößenverteilung des keramischen Gemisches dargestellt.

Tabelle 20: Korngrößenverteilung

d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{100}
41 μm	78 μm	113 μm	176 μm

Durch die Versuchsreihen 1 und 2 soll zunächst überprüft werden, ob ein Zyklon als Abscheider für das verwendete Pulver geeignet ist. Ziel ist es, hiernach die optimale Bauform des Zyklons durch die Bestimmung des Abscheidegrades im Rahmen der Versuchsreihen zu ermitteln. Dies erfolgt, indem eine gewählte Bauform geprüft, bei

Bedarf optimiert und wiederrum geprüft wird, bis ein Abscheidegrad von nahezu 100 % und mindestens 96 % erreicht wird. Abschließend wird die Reproduzierbarkeit des Pulvers mittels der Korngrößenanalyse überprüft.

4.3.3.1 Versuchsreihe 1

Um zu überprüfen, welche Bauform des Zyklons sich am Besten zur Rückgewinnung des keramischen Pulvers eignet, wurden verschiedene Prototypen erstellt und an einem Versuchsaufbau getestet. Der Versuchsaufbau sowie die Durchführung sind nachfolgend beschrieben.

Versuchsaufbau:

Abbildung 41 zeigt schematisch den Versuchsaufbau der Testreihe.

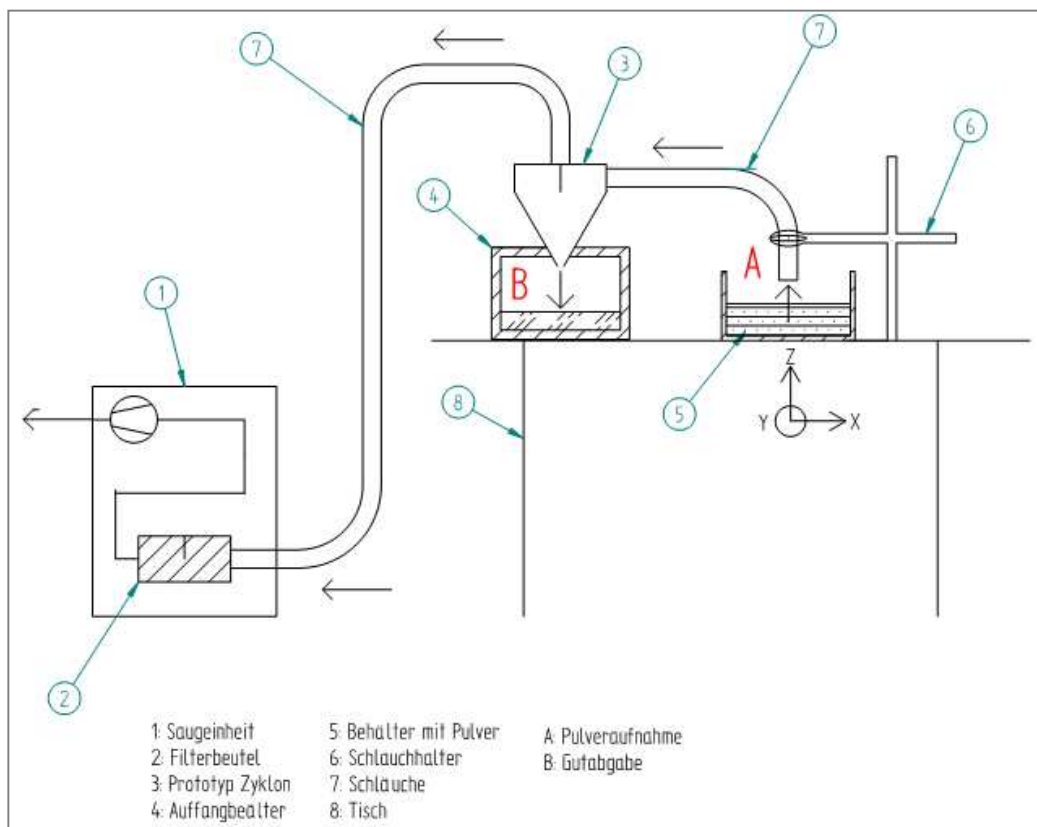


Abbildung 41: Schematischer Versuchsaufbau

Als Zyklon-Prototypen (3) dienen präparierte handelsübliche PET-Flaschen, für die mittels Fused-Deposition-Modeling⁵ Adapterstücke aus PLA (Polylactide) erstellt wurden, siehe Abbildung 42. Als Auffangbehälter (4) wurde zunächst eine bereits vorhandene „Box“ mit einem Volumen von etwa 4,35 l verwendet. Wegen der erforderlichen Vergrößerung der Austragsöffnungen der Zyklon-Prototypen musste diese jedoch im Laufe der Versuchsreihe durch einen PET-Behälter mit 2,2 l Fassvermögen ersetzt werden.

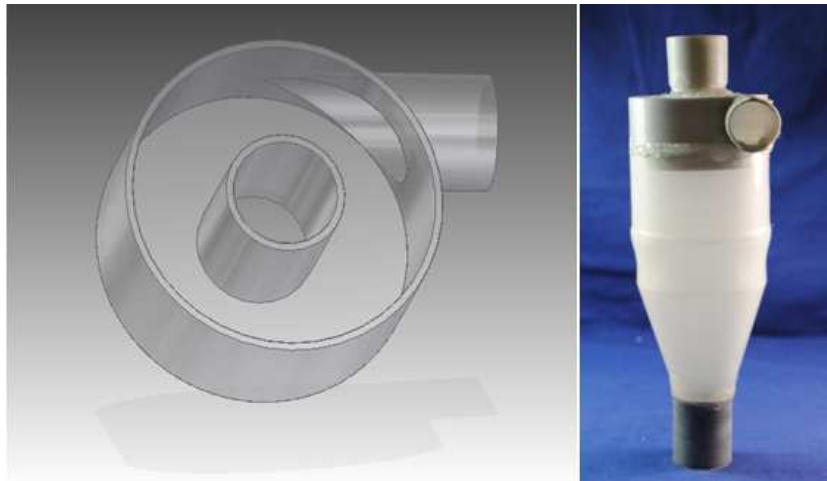


Abbildung 42: Beispiel Prototyp Zyklon (Typ 4.2)

Versuchsdurchführung:

Zur Bestimmung des Abscheidegrades der einzelnen Zyklon-Prototypen wurden in der ersten Versuchsreihe insgesamt 25 Versuche durchgeführt. Dabei erfolgte für jeden Prototypen eine mehrfache Durchführung der Versuche mit annähernd konstanten Absaugzeiten, um die Wiederholbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Zu Beginn eines jeden Versuches wurde eine definierte Menge an Pulver in einen Behälter (5) gefüllt und die Oberfläche glatt gestrichen. Anschließend wurde der Saugschlauch in einem Abstand von ca. 5 mm über der Pulveroberfläche mit einer Halterung (6) fixiert. Der Behälter (5) wurde nun manuell mit einer konstanten Geschwindigkeit in X- und Y-Richtung bewegt bis die erste Schicht abgesaugt war.

⁵ Das Fused Deposition Modelling (FDM) ist ein Verfahren des Rapid Prototyping, bei dem ein Thermoplast mittels einer beheizten Düse aufgeschmolzen und durch lokales Auftragen zur schichtweisen Fertigung eines Bauteils dient. [1]

Anschließend wurde der Behälter mittels Pappplatten um ca. 4 mm in Z-Richtung erhoben, damit das Absaugen der nächsten Schicht beginnen konnte. Diese Schritte wurden so oft wiederholt, bis das Pulver vollständig abgesaugt war. Mit dieser Vorgehensweise sollte das „automatische sowie schichtweise Absaugen“ simuliert werden.

Zur Bestimmung des Gesamtabseidegrades und um Aussagen über den Verbleib des nicht im Zyklon abgeschiedenen Pulvers machen zu können, erfolgte sowohl vor als auch nach jedem Versuchsdurchgang eine gravimetrische Messung der einzelnen Komponenten.

Ergebnisse und Auswertung

In der folgenden Darstellung (Abbildung 43) sind die gemittelten Abscheidegrade der einzelnen Versuchsreihen graphisch veranschaulicht. Die Ergebnisse werden nachfolgend erläutert.

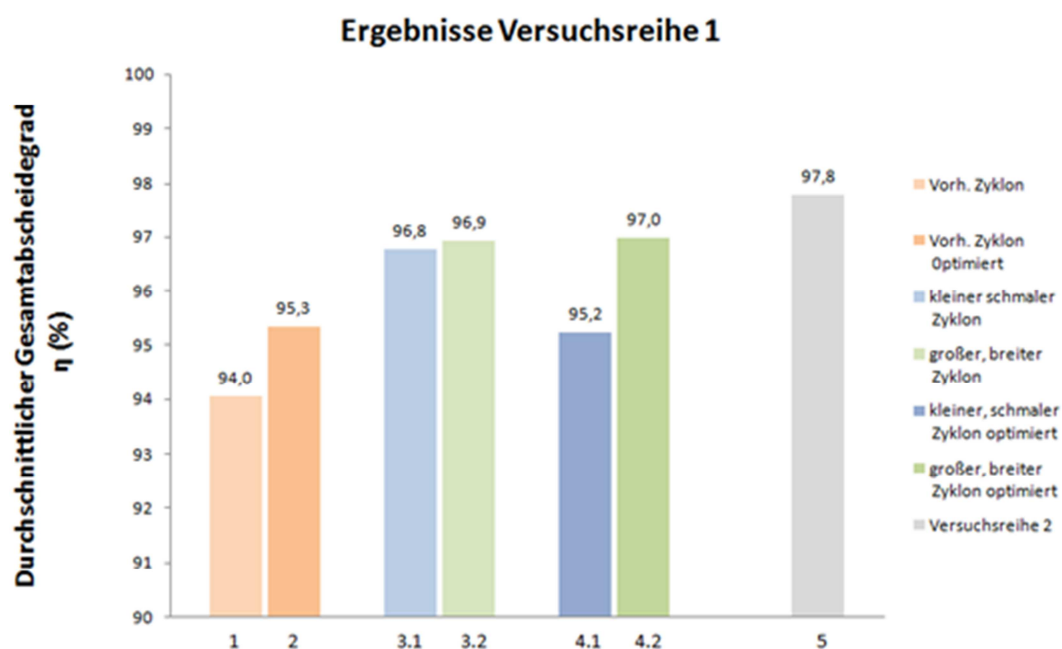


Abbildung 43: Ergebnisse Versuchsreihe 1

Als Grundlage zur Bestimmung der optimalen Bauform des Zyklons wurde ein bereits im Betrieb vorhandener Zyklon verwendet. Aufgrund unzureichender Ergebnisse von $\eta=94,0\%$ wurde diese Bauform (1) durch Vergrößerung der Abscheidefläche, d.h. durch Verlängerung des zylindrischen Teils, optimiert. Nach anschließender Prüfung wurde ein Abscheidegrad von $\eta=95,3\%$ für die optimierte Version (2) bestimmt. Da dieser unterhalb der gewählten Grenze von 96% liegt, wurde diese Bauform verworfen.

Es wurden zwei Prototypen (3.1 / 3.2), erstellt, die sich in den Abmessungen und Größenverhältnissen vollständig voneinander unterscheiden. Bei Zyklon-Typ 3.1 handelt es sich um eine dünne, längliche Bauform mit einem kleinen Radienverhältnis „R“. Diese wurde gewählt, da kleine Zyklondurchmesser und hohe Eintrittsgeschwindigkeiten große Trennfaktoren liefern und den Abscheidegrad erhöhen. Zyklon-Typ 3.2 besitzt im Vergleich zu den anderen Prototypen eine breitere Form mit einem größeren Radienverhältnis „R“.

Die anschließende Testdurchführung ergab, dass beide Prototypen zwar brauchbare Abscheidegrade von $\eta=96,8\%$ bzw. $\eta=96,9\%$ aufweisen, jedoch konnte bei der Versuchswiederholung beobachtet werden, dass sich zunehmend Pulver an der Austragsöffnung ansammelte und diese verstopfte. Dies kann unter anderem auf eine zu kleine Austragsöffnung und auf ungünstige Fließeigenschaften des Pulvers, sprich hohe Haftkräfte der Partikel untereinander und an den Wänden (gerade bei kleinen Korngrößen) zurückgeführt werden. Folglich waren beide Bauformen (3.1 / 3.2) für die weitere Verwendung ungeeignet.

Anschließend erfolgte die Optimierung beider Prototypen (4.1 / 4.2) durch Vergrößerung des Austragsdurchmessers und Anbringen eines zylindrischen Anschlussstückes, wodurch das Zusetzen der Austragsöffnung unterbunden werden konnte. Durch das zylindrische Anschlussstück („Fallrohr“) soll der Abscheidegrad zusätzlich erhöht werden können. Es soll bewirken, dass der von der Strömung erfasste Pulveranteil aus dem Auffangbehälter nicht wieder in den Zyklonkörper gelang, sondern durch die Rotationsströmung bereits im Fallrohr wieder abgeschieden wird.

Beim Prototypen 4.2 konnte somit ein ausreichender Abscheidegrad von $\eta=97,0\%$ erzielt werden. Beim kleineren Prototypen (4.1) hingegen wurde ein geringerer Abscheidegrad von $\eta=95,2\%$ festgestellt. Eine denkbare Erklärung hierfür wäre, dass durch eine zu starke Strömung Teile des bereits abgeschiedenen Pulvers wieder erfasst

wurden. Außerdem ist es möglich, dass die Strömung durch ihre Intensität bis in den Auffangbehälter reichte und hierdurch das bereits abgeschiedene Pulver mitriss.

Die Versuchsreihe 1 ergab, dass der große, optimierte Zyklon (4.2) die für die betrachteten Rahmenbedingungen geeignetste Bauform vorweist. Der erzielte Abscheidegrad von $\eta=97,0\%$ ist im Allgemeinen als hoch anzusehen. Trotzdem soll durch die Versuchsreihe 2 die Erhöhung dessen angestrebt werden. Zusätzlich ist anhand der anknüpfenden Versuchsreihe die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

4.3.3.2 Versuchsreihe 2

Neben den grundsätzlichen Zielen den Abscheidegrad des vorab ausgewählten Zyklon-Prototyps noch weiter zu erhöhen und die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wird in dieser Versuchsreihe die Untersuchung des nicht abgeschiedenen Pulveranteils angestrebt. Zudem wird hier anhand von Korngrößenanalysen die Verteilungen von Aufgabe-, Grob- und Feingut bestimmt.

Nachfolgend wird der Versuchsaufbau geschildert.

Aufbau:

Die Anordnung und der Aufbau der einzelnen Komponenten erfolgt analog zur Versuchsreihe 1 (Abbildung 41). Die Saugereinheit und der hieran angeschlossene Schlauch werden jedoch ausgetauscht. Die „neue“ Saugereinheit, ein Vacuum Cleaner der Firma Amatec mit integriertem Filterbeutel, weist einen höheren maximalen Unterdruck von 24,9 kPa auf, wodurch ein höherer Abscheidegrad erwartet wird. Außerdem soll hier die Länge des Schlauches möglichst gering gehalten werden, um zum Einen den Druckverlust minimal zu halten und zum Anderen Pulverrückstände im Schlauch weitestgehend zu vermeiden. Es wird ein 0,40 m langer Spiralschlauch mit einer Nennweite von 38 mm aus PVC mit einer glatten Innenoberfläche verwendet. Zudem wurde für diese Versuchsreihe zum Abdichten der Öffnung im Pulverauffangbehälter und zum Abstützen des Zyklon-Prototyps ein Silikonformstück gegossen, vgl. Abbildung 44.



Abbildung 44: Silikonformstück

Durchführung:

Die Durchführung der Versuchsreihe 2 sowie die Bestimmung des Abscheidegrades erfolgte analog zur Versuchsreihe 1. Es wurden insgesamt drei Versuchsdurchgänge mit einer abzusaugenden Pulvermenge von je 500 g unternommen.

Im Rahmen der Versuchsreihe 2 erfolgten darüber hinaus die mengenmäßige Bestimmung des im Filterbeutel verbleibenden Pulvers sowie eine Korngrößenanalyse, die im Nachgang näher erläutert werden.

Um das im Filterbeutel verbleibende Pulver zu ermitteln wurde dieser sowohl vor als auch nach jeder Versuchsdurchführung gewogen. Die Bildung der Differenz zwischen „Masse vorher“ und „Masse nachher“ ergibt folglich die gesuchte Menge des im Filterbeutel verbleibenden Pulvers.

Ergebnisse und Auswertung

In Abbildung 45 ist der durchschnittliche Abscheidegrad aus Versuchsreihe 2 veranschaulicht. Zum Vergleich sind ebenfalls die erzielten Abscheidegrade aus der ersten Versuchsreihe in grau aufgeführt.

Erkennbar ist, dass die im Rahmen der Versuchsreihe 2 angestrebte Erhöhung des Abscheidegrades durch den Austausch der Saugereinheit und des dazugehörigen Schlauches realisiert werden konnte. Die Messungen ergaben hier einen durchschnittlichen Abscheidegrad von 97,8 %, welcher somit den höchsten Wert beider

Versuchsreihen darstellt, vgl. Abbildung 45, und zugleich für die Aufgabenstellung als geeignet erachtet wird.

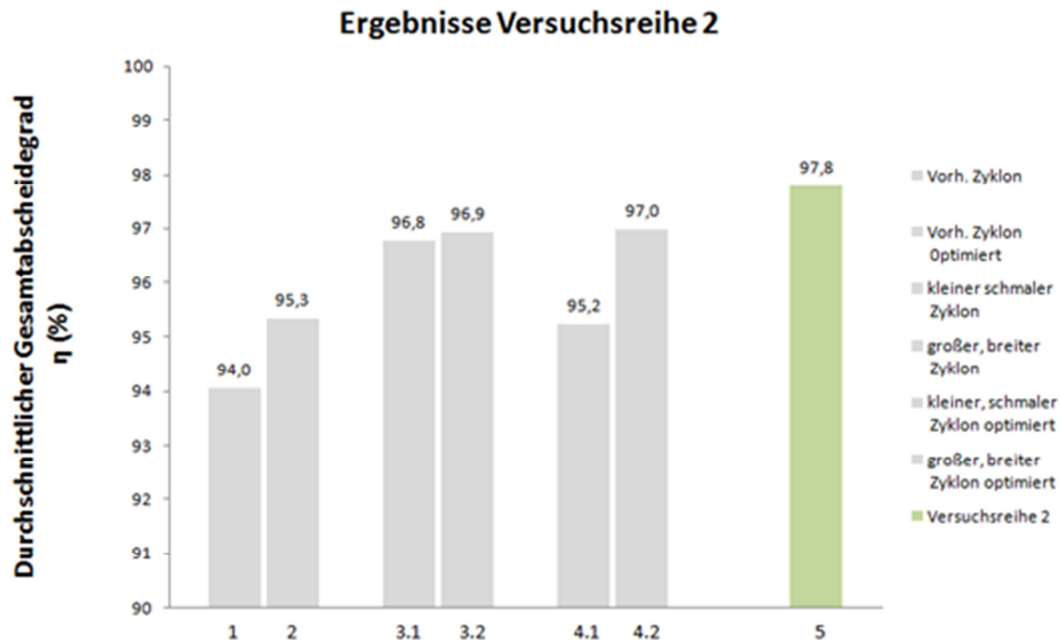


Abbildung 45: Ergebnis Abscheidegrad Versuchsreihe 2

Des Weiteren erfolgte die Untersuchung des ca. 2,2 % igen, nicht im Zyklon abgeschiedenen Pulveranteils. Durch die gravimetrische Messung der einzelnen Komponenten konnte bestimmt werden, an welchen Stellen sich wie viel Pulver ansammelt. Die Diagramme in Abbildung 46 zeigen die gemittelten Werte aus den drei Testdurchläufen als tatsächliche Menge und als prozentualen Anteil:

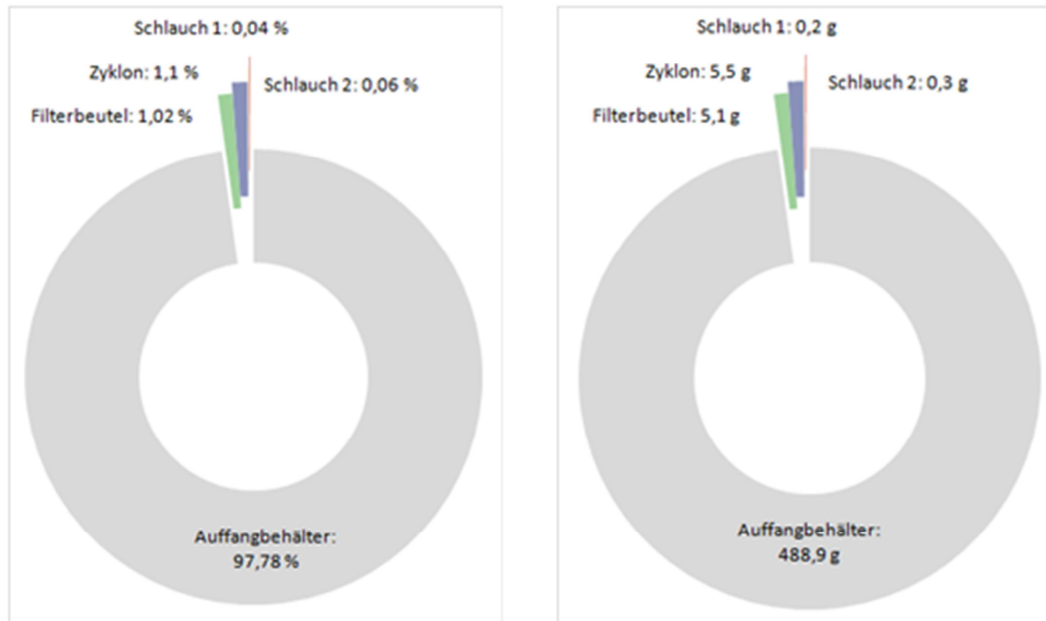


Abbildung 46: Ergebnis der gravimetrischen Messung der Komponenten

Festzuhalten ist, dass die abgesaugte Pulvermenge vollständig nachvollzogen werden konnte. Die Messungen zeigen, dass sich der größte Anteil des Pulvers mit ca. 97,8 % wie beabsichtigt im Auffangbehälter des Zyklons befindet. Im Filterbeutel werden durchschnittlich 5,1 g aufgefangen, was einem Massenanteil von etwa 1,02 % entspricht. Im Diagramm ist weiterhin ersichtlich, dass in den Schläuchen 1 und 2 dagegen nur sehr geringe Mengen an Pulver festgestellt wurden und diese insgesamt etwa 0,1 % der Gesamtmenge ausmachen. Die verbleibenden 1,1 % der Gesamtpulvermenge befanden sich nach dem Absaugen im Zyklonkörper.

Abschließend ist anzumerken, dass der Filterbeutel die komplette restliche Pulvermenge, die nicht abgeschieden wurde, auffangen konnte. Die Rückführung dessen wäre somit mit „Zerstörung“ des Beutels möglich, sodass insgesamt 98,8 % der Pulvermenge rückgewonnen werden können.

4.3.3.3 Korngrößenanalyse

Zur Bewertung des Pulvers wurden Korngrößenanalysen sowohl des Ausgangspulver als auch des im Zyklon abgeschiedenen Pulver durchgeführt und die Korngrößenverteilungen miteinander verglichen. Zusätzlich wurde das im Filterbeutel

aufgefangene Pulver hinsichtlich der Korngrößenverteilung analysiert. Aus den Verteilungen lassen sich Rückschlüsse auf den Trenngrad des Zyklons ziehen. Das bedeutet, dass ersichtlich wird, welche Pulveranteile abgeschieden werden und welche Anteile den Zyklon mit dem Feingutstrom verlassen. Besondere Wichtigkeit hat dies für die Wiederverwendung des Pulvers, da hervor geht, welche Pulveranteile gegebenenfalls der aufgefangenen Mischung hinzugefügt werden müssen, damit sie der Ausgangsmischung entspricht.

Bewertet werden folglich im Nachgang die als plausibel erachteten Ergebnisse des Ausgangspulvers und des im Zyklon abgeschiedenen Pulvers. Die Verteilungskurven des Ausgangsmaterials und des Grobgutes sind nahezu deckungsgleich, tendenziell ist im Grobgut etwas weniger Feinkornanteil vorhanden.

Tabelle 21: Kennwerte von Aufgabe-, Grob- und Feingut

	d₁₀	d₅₀	d₉₀	d₁₀₀
Aufgabegut (Ausgangsmaterial)	0,72 µm	7,058 µm	97,04 µm	194,2 µm
Grobgut (Pulver im Auffangbehälter)	0,792 µm	12,55 µm	97,20 µm	194,2 µm
Feingut (Pulver im Filterbeutel)	0,431 µm	0,556 µm	0,719 µm	0,954 µm

Zusätzlich zur Untersuchung des Ausgangspulvers und des abgeschiedenen Pulvers wurde das im Filterbeutel aufgefangene Pulver im Hinblick auf die Korngrößenverteilung analysiert. An dieser Stelle ist wiederholend zu erwähnen, dass ca. 1 % (5,1 g von 500 g) des Ausgangspulvers im Filterbeutel aufgefangen wurden. Das Ergebnis ist anknüpfend in Form eines Diagrammes veranschaulicht. Deutlich wird, dass hier nur noch Feinanteil im Bereich von < 1 µm gemessen wurde, welches auch durch die Kennwerte, siehe Tabelle 21, unterzeichnet wird.

Entsprechend den Erwartungen zeigen die dargestellten Untersuchungsergebnisse, dass der hier verwendete Zyklon nur bis zu einer bestimmten Partikelgröße, d.h. besonders gut im Grobkornbereich, abtrennen kann.

Da sich im Filterbeutel nur Pulver unterhalb einer Korngröße von etwa 1 µm befindet, liegt die Trenngrenze etwa in diesem Bereich. Das heißt, alles gröbere Pulver wird im Auffangbehälter aufgefangen.

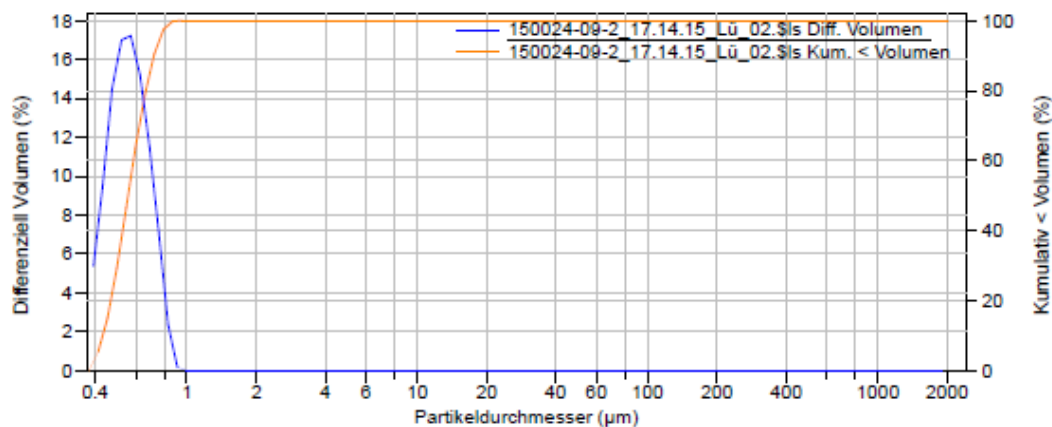


Abbildung 47: Korngrößenverteilung Feingut

4.3.4 Test Gesamtsystem

Für den Test des Gesamtsystems werden die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Komponenten verwendet. Aufgabenstellung und Ziel des Versuchs ist es, Pulver aus einem Behältnis automatisch abzusaugen und rückzugewinnen. Die folgende Abbildung 48 zeigt den Versuchsaufbau.

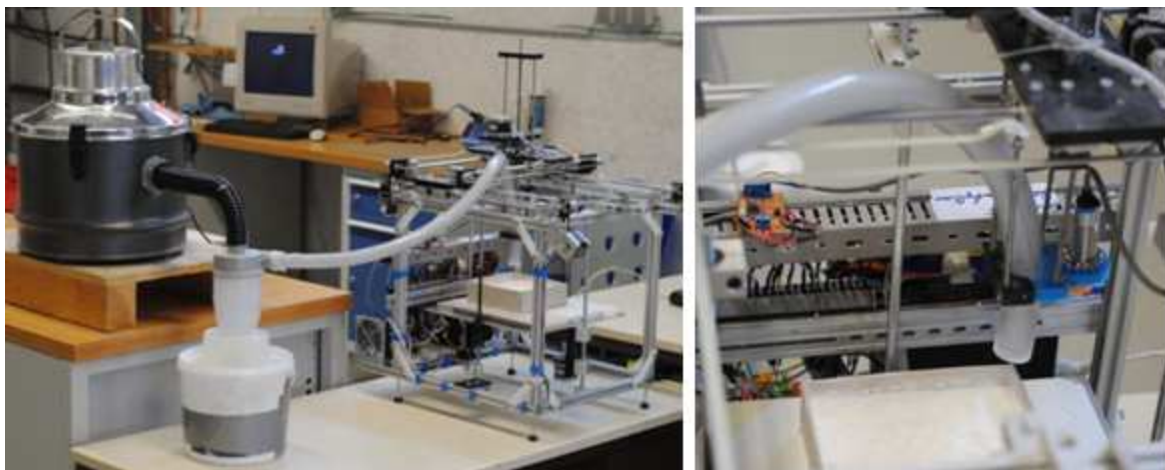


Abbildung 48: Versuchsaufbau Test Gesamtsystem

Zum Absaugen und Rückgewinnen des Pulvers werden die in Versuchsreihe 2 bereits verwendeten Komponenten genutzt. Zur besseren Übersicht werden alle Komponenten des Gesamtsystems im Folgenden aufgeführt:

4.3.4.1 Versuchsaufbau - Komponenten des Gesamtsystems

Der Versuchsaufbau für den abschließenden Test des Gesamtsystems mit allen verwendeten Komponenten wird in Abbildung 49 veranschaulicht.

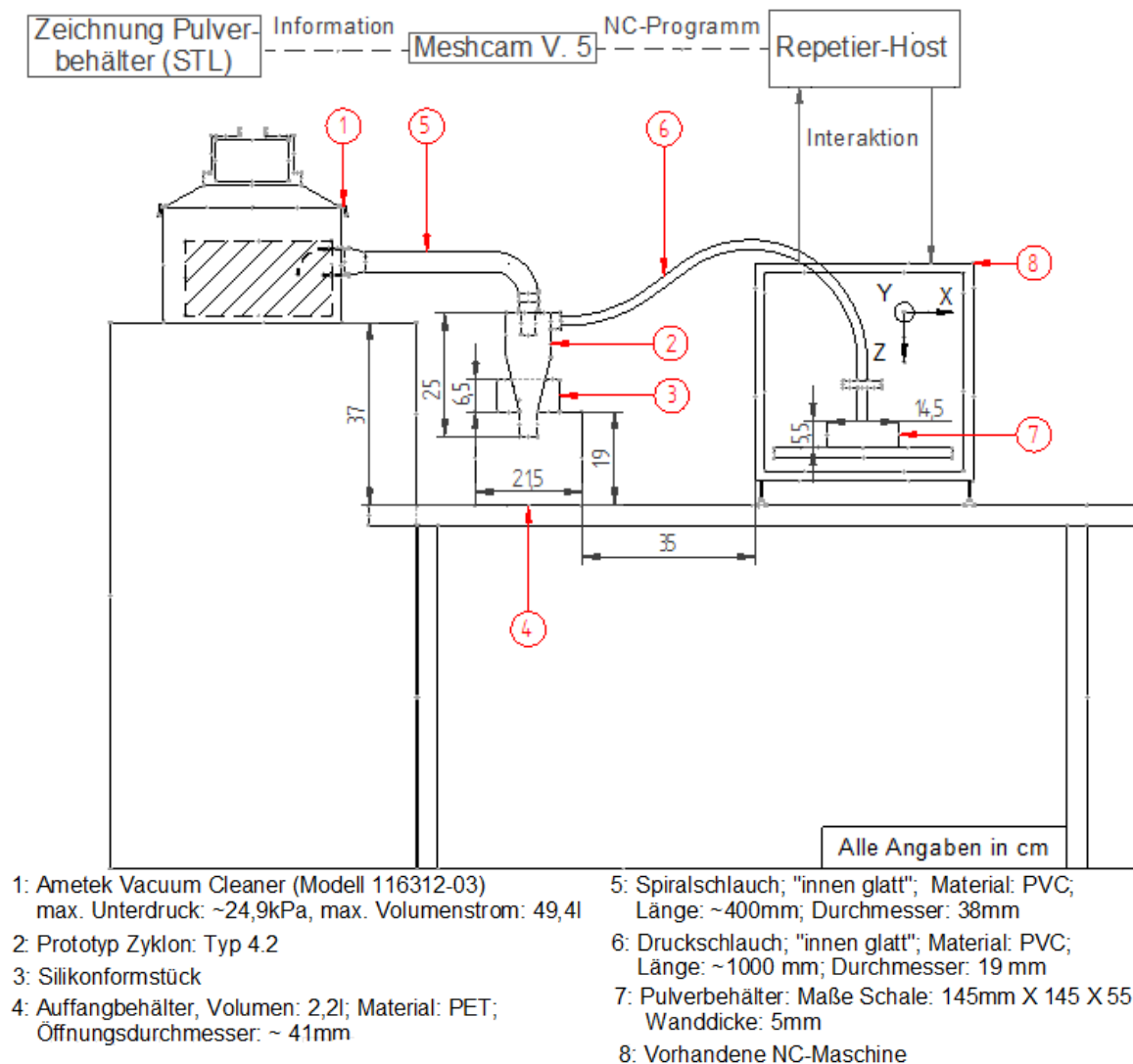


Abbildung 49: Versuchsaufbau und Komponenten des Gesamtsystems

4.3.4.2 Vorbereitende Maßnahmen und Parametereingaben

Folgende vorbereitenden Maßnahmen mussten durchgeführt werden:

Messung der maximalen Absaugtiefe:

Zur Ermittlung der maximalen Absaugtiefe musste zunächst überprüft werden, ob die maximale Absaugtiefe mit zunehmendem Abstand des Saugschlauches zum Pulver hin

stetig abnimmt oder gleichbleibend ist. Hierfür wurden insgesamt drei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen jeweils der Abstand des Saugschlauches zum Pulver um 5 mm pro Durchgang erhöht wurde. Nach einem anschließenden Absaugvorgang mit einer Dauer von 2 sec wurde die jeweilige Tiefe des abgesaugten Pulvers mit einem Messschieber in mm erfasst und dokumentiert. Zur Schaffung gleicher Rahmenbedingungen wurde nach jedem Durchgang der Pulverbehälter bis zu dessen Oberkante neu aufgefüllt und die Oberfläche glatt gestrichen. Zusätzlich wurde hierdurch der Rakelprozess beim 3D-Druck simuliert. Aus den Ergebnissen der Absaugtiefe ΔZ und des Abstandes konnten nun die „erreichten Tiefen“ des Luftstroms abgeleitet werden. Festgestellt wurde, dass diese um einen Mittelwert schwanken, wobei die Abweichungen sehr gering ausfallen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Entfernung zum Pulver keinen maßgeblichen Einfluss auf die maximale Absaugtiefe nimmt. Die Abweichungen in den Ergebnissen lassen sich möglicherweise durch eine unterschiedlich dichte Wiederauffüllung des Pulverbehälters erklären. Die Ergebnisse der drei Versuchsreihen sind in dem folgenden Diagramm (Abbildung 50) veranschaulicht.

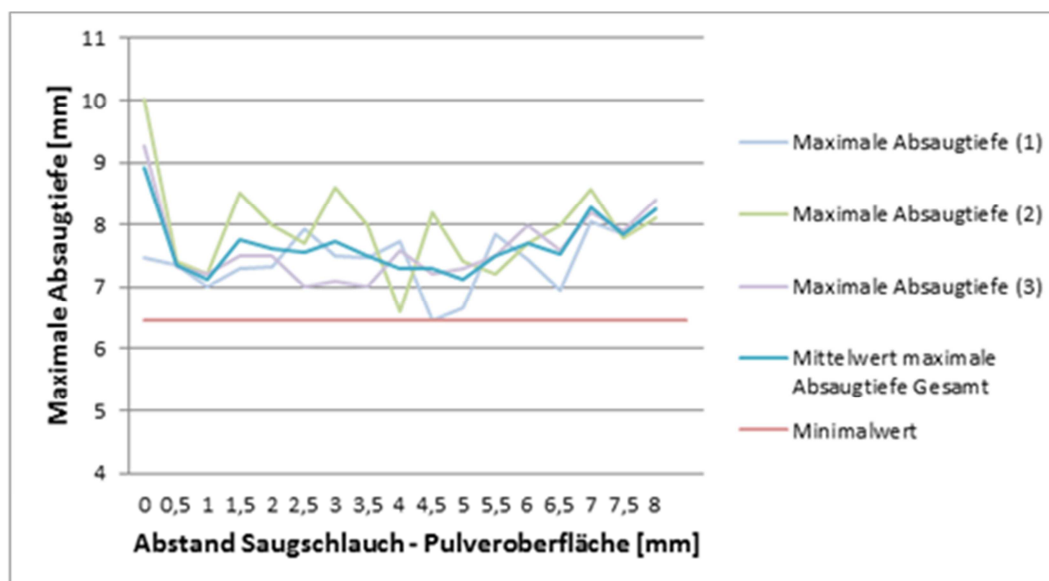


Abbildung 50: Messwerte "maximale Absaugtiefe"

Hieraus wird ersichtlich, dass der minimale Wert für die maximale Absaugtiefe bei ca. 6,47 mm liegt. Dieser Wert ist maßgebend für die Festlegung der „Länge der Auskehlung“, da dieser kleiner als die maximale Absaugtiefe sein muss. Hierdurch kann

gewährleistet werden, dass der erzeugte Luftstrom das Pulver vollständig erfassen kann. Für die Länge der Auskehlung wird daher 6,4 mm gewählt.

Bestimmung der Höhe des Bearbeitungsraumes:

Zur Bestimmung der Höhe des Bearbeitungsraumes ist, wie in Abbildung 51 dargestellt, die Länge des Absaugwerkzeuges einschließlich der Länge der Auskehlung (b) von der Gesamthöhe (a) abzuziehen. Hieraus ergibt sich die maximale Länge des Verfahrweges (c), welche zugleich die Grenze des Bauraumes in Z-Richtung definiert. Die Länge des Werkzeuges ab der Halterung einschließlich der „Länge der Auskehlung“ (b) ist außerdem so zu wählen, dass sie größer als die Tiefe des Pulverbehälters ($b > d$) ist, damit der Behälterboden erreicht und das Pulver vollständig abgesaugt werden kann. Gewählt wurde hier für den Bearbeitungsraum eine Höhe von 65 mm und für den Pulverbehälter eine Höhe von 55 mm.

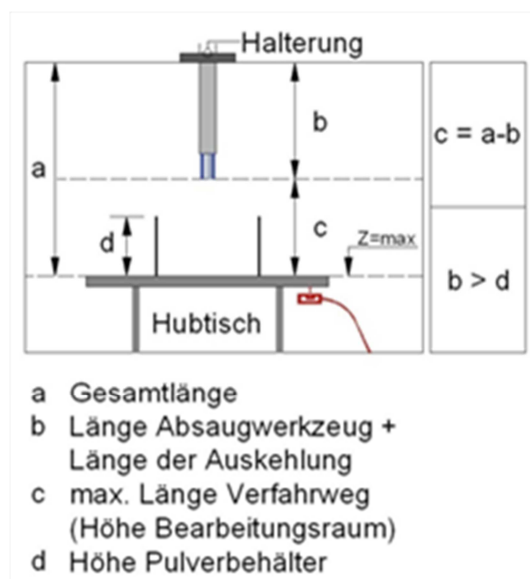


Abbildung 51: Höhe Bearbeitungsraum

„Zustelltiefe pro Durchgang“:

Die Zustelltiefe gibt die Länge in Z-Richtung an, um die das Absaugwerkzeug zum Absaugen der nächsten Schicht nach unten gefahren werden muss. Um zu vermeiden, dass das Absaugwerkzeug beim Anfahren der nächsten Schicht in das Pulver hinein fährt, muss diese kleiner als die maximale Absaugtiefe sein. Zusätzlich ist hier ein

Sicherheitspuffer zu konzipieren, sodass an dieser Stelle eine Zustelltiefe von 5,0 mm gewählt wird.

4.3.4.3 Testdurchführung

Die Durchführung des Tests ergab, dass das gewählte Gesamtsystem für die getroffene Parametrierung reibungslos funktioniert. Der Saugschlauch wurde wie beabsichtigt gemäß dem berechneten Verfahrensweg automatisch geführt und das Pulver Schicht für Schicht vollständig abgetragen. Weiterhin konnten bei der Steuerung des Absaugwerkzeuges weder Störungen noch sonstige ungewollte Ereignisse verzeichnet werden.

4.3.5 Bewertung

Das Ziel dieses Arbeitspaketes war es, ein Konzept für das automatische Absaugen und das Rückgewinnen von keramischem Pulver nach dem 3D-Druck zu erarbeiten.

Bei der Realisierung des Absaugens und des Rückgewinns wurden als elementare Ziele ein möglichst hoher Abscheidegrad (100 %) und die Gewährleistung der Reproduzierbarkeit angestrebt.

Es konnte ein Abscheidegrad von insgesamt 98,8 % (Zyklon: 97,8 %; Filterbeutel: 1,0 %) verwirklicht werden. Ferner zeigten die durchgeführten Korngrößenanalysen, dass mit Hilfe des Zyklons eine Abscheidung von Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ erreicht wird. Im Hinblick auf die spezielle Zusammensetzung des keramischen Pulvers sind diese Ergebnisse als sehr gut zu werten. Abschließend lässt sich festhalten, dass die abgeschiedene Pulvermenge vollständig nachvollzogen werden konnte und dass lediglich ca. 1,2 % im System verblieben. Die Wiederverwendung des Pulvers ist folglich mit der untersuchten Methode mit geringem Aufwand möglich.

Das zweite Aufgabengebiet befasst sich mit dem automatischen Führen des Saugschlauches, dessen Umsetzung mit Hilfe eines Portals erfolgen sollte. Das hier erarbeitete Konzept des automatischen Absaugens beruht auf dem Prinzip der

Frästechnik, bei dem die Parametereinstellungen zum Fräsen auf das automatische Führen eines „Absaugwerkzeuges“ übertragen wurden.

Zur Prüfung der Funktionalität erfolgten zwei Testdurchläufe an der vorhandenen NC-Maschine. Die beiden Prüfungen ergaben, dass das Steuerungskonzept zum automatischen Führen des Absaugschlauches für diese Aufgabenstellung angewendet werden kann.

Insgesamt kann das hier gewählte Gesamtkonzept gemäß der Aufgabenstellung und den getroffenen Anforderungen als realisierbar betrachtet werden.

4.4 AP 4: Entwicklung partikelgefüllter Tinten und Applikation im Prozess

Eines der Ziele im Projekt war es, partikelgefüllte Tinten im 3D-druck zu verarbeiten. Basis hierfür war die grundlegende Entwicklung von lösemittelbasierten Tinten in AP 1 (siehe Kapitel 4.1).

4.4.1 Keramische Rohstoffe für die Tinte

Um keramische Rohstoffe als Tinte einsetzen zu können, darf ihre maximale Korngröße 5% der Größe des Düsendurchmessers nicht überschreiten. Bei einem Düsendurchmesser von 28µm entspricht das einer maximalen Korngröße (d_{100} genannt) von 1,4µm. Die Suche nach solchen Rohstoffen gestaltet sich verglichen mit Additiven, Bindern und Lösungsmittel als vergleichsweise einfach: die Korngröße von Rohstoffen wird von den Herstellern im Rohstoffdatenblatt angegeben, wobei sich die eigene Messung als sinnvoll herausgestellt hat, da tendenziell feinere Werte angegeben werden, als von WZR gemessen wurden.

Bezogen auf Al_2O_3 wurden die relevanten Rohstoffhersteller befragt, Muster bestellt und untersucht. Dabei wurden mehrere Rohstoffe als „brauchbar“ klassifiziert wovon einer ausgewählt und im weiteren Verlauf genutzt wurde. Die Lage für ZrO_2 -Rohstoffe gestaltet sich an dieser Stelle als erfreulich einfach: alle relevanten Y-TZP-Rohstoffe werden über einen chemischen Fällungsprozess hergestellt, wodurch ihre Korngröße deutlich unterhalb der Grenze von 1,4µm liegt. Auch hier wurden verschiedene Rohstoffe bemustert und abschließend einer ausgewählt.

4.4.2 Additive zur Senkung der Viskosität und Versuche zur Stabilität

Das Thema „Stabilität von Tinten“ wurde zwangsläufig zusammen mit der Tintenentwicklung bearbeitet, da der Themenkomplex zwingend zusammen bearbeitet werden muss, wie sich nach kurzer Zeit herausstellte.

Da das Thema Rheologie-Additive für lösemittelbasierte Systeme neu war für WZR, musste im ersten Schritt nach Herstellern solcher Systeme gesucht werden. Im nächsten Schritt musste Kontakt zu diesen Firmen aufgenommen und erste Muster angefordert werden. Im Laufe von Monaten kristallisierten sich 3 Additiv-Hersteller (AH-1 bis AH-3) heraus. Hierdurch konnten 9 unterschiedliche Additive (A-2 bis A10)

getestet werden. In Kombination mit den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Lösungsmittelgemischen und verschiedenen Bindern, ergibt sich eine schier unendlich große Matrix. In langwierigen Versuchen wurden auf Basis der in Kapitel 4.1.3 getesteten Bindertinten sowie einer Vielzahl weiterer Lösemittelmischungen der Einfluss der Additive auf die unterschiedlichen Lösungsmittel getestet. Im Laufe dieser Versuche zeigte es sich, dass es gut funktionierende Systeme aus Lösungsmittel und Rheologie-Additiv gibt, die Verarbeitungsfähigkeit in Verbindung mit Keramikpulver kann jedoch das vorher stabile System destabilisieren, wodurch die Viskosität deutlich ansteigt. Der gleiche Effekt wurde durch den Zusatz von organischem Binder beobachtet. Diese Abhängigkeiten sind in Abbildung 52 visualisiert:

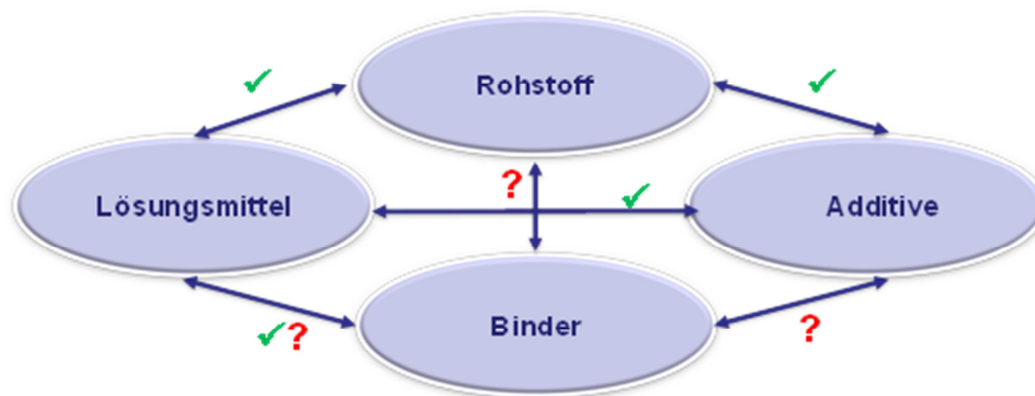


Abbildung 52: Abhängigkeitssystem Lösungsmittel – Additive – Keramikrohstoff – Binder

Abbildung 53 zeigt eindrucksvoll die Wirkung des polymeren Binders auf das Gesamtsystem: links ist die Tinte ohne Binder zu sehen, es ist eine gute Homogenität ersichtlich. Nach Zugabe des Binders und Lagerung der Tinte über Nacht, zeigt sich eine extreme Phasentrennung (Abbildung 53 rechts). Da sowohl die Additive wie auch die Binder als kommerzielles Produkt eingesetzt werden, kann WZR über die Inhaltsstoffe nur spekulieren. Hierdurch ist eine Abschätzung über Unverträglichkeiten im Vorfeld unmöglich, hier können nur Versuche weiterhelfen.



Abbildung 53: ZrO₂-Tinte links ohne Binder, rechts mit Binder

In Tabelle 22 sind 3 Tintenrezepturen aufgelistet, die über einen längeren Zeitraum entwickelt wurden. Die daraus hergestellten Tinten sind nach Lagerung von 72 h in Abbildung 54 zu sehen:

Tabelle 22: Zusammensetzung ZrO₂-Partikeltinte

Name	Lösungsmittel- gehalt in Ms.-%	Verflüssiger- gehalt in Ms.-%	Rohstoff		Binder- gehalt in Ms.-%
			Typ	Ms.	
A-4	71	2	ZrO ₂	18	9
A-5	72,5	0,5	ZrO ₂	18	9
A-5	72,5	0,5	ZrO ₂	18	9

Durch Einsatz von Additiv A-4 wird eine leichte Phasentrennung hervorgerufen, die bei Einsatz von Additiv-A-6 nochmals geringer ist. Additiv A-5 zeigt keinerlei Phasentrennungen.



Abbildung 54: ZrO₂-Tinte mit Additiv A-4 (links), A-5 (Mitte) und A-6 (rechts)

In den folgenden 3 Tabellen sind getestete Rezepturen mit den Additiven A-5, A-7 und A-9 aufgelistet:

Tabelle 23: Tinten mit Additiv A-5

Rohstoffe	A-5, 2%, bez. FSA	A-5, 2,5%, bez. FSA	A-5, 3%, bez. FSA	A-5, 5,0%, bez. FSA
L-6		65,2	65,0	65,1
L-8		7,2	7,2	7,2
A-5		0,4	0,5	0,5
B-6		9,1	9,1	9,1
ZrO ₂ -Rohstoff, 20 Ms.-%		18,1	18,3	18,1
Summe		100,0	100,0	100,0
Sedimentation	Kleine Phasentrennung nach 72 St.	Kleine Phasentrennung nach 72 St.	Kleine Phasentrennung nach 72 St.	Starke Phasentrennung nach 72 St.
Viskosität (25°C)		13,6	16,7	13,6
Viskosität (45°C)		8,4	10,6	8,4

Tabelle 24: Tinten mit Additiv A-7

Rohstoffe	A-7, 5 %, bez. FSA	A-7, 5 %, bez. FSA	A-7, 5 %, bez. FSA
L-6	64,8	70,3	72,0
L-8	7,2	7,8	0,0
A-7	0,9	1,0	0,9
B-6	9,1	0,0	9,1
ZrO ₂ -Rohstoff, 20 Ms.-%	18,0	20,8	18,0
Summe	100,0	100,0	100,0

Tabelle 25: Tinten mit Additiv A-9

Rohstoffe	A-9, 1 %, bez. FSA	A-9, 2 %, bez. FSA	A-9, 3 %, bez. FSA
L-6	65,3	65,2	65,1
L-8	7,3	7,2	7,2
A-9	0,2	0,4	0,5
B-6	9,1	9,1	9,1
ZrO ₂ -Rohstoff, 20 Ms.-%	18,1	18,1	18,1
Summe	100,0	100,0	100,0

Die Tinten mit den Additiven A-7 und A-9 zeigen ebenso wie die Additive A-4 und A-6 eine Phasentrennung nach einer Standzeit von 72 Stunden, also eine Unverträglichkeit zwischen mindestens 2 der Bestandteile. Aus diesem Grund wurden die Tinten mit Additiv A-5 weitergehend untersucht, sprich Viskositäten gemessen. Die folgenden Abbildungen zeigen Tinten mit Additiv A-5, bei denen der Additiv-Gehalt gemäß Tabelle 23 variiert wurde, wobei in Abbildung 55 Tinten ohne Binderzugabe zu sehen sind, Abbildung 56 zeigt die Tinten mit Binder: Ohne Binderzugabe ist kein nennenswerter Unterschied auszumachen, nach Zugabe des Binders zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede: die visuell beste Tinte ist diejenige mit 3,0 Ms.% Additiv A-5, was sich mit der Kurzbeschreibung in Tabelle 23 deckt.



Abbildung 55: Tinten ohne Binder, Gehalt an Additiv A-5 von links nach rechts: 2,0; 2,5; 3,0; 5,0



Abbildung 56: Tinten mit Binder, Gehalt an Additiv A-5 von links nach rechts: 2,0; 2,5; 3,0; 5,0

Die Tinte mit 3,0% Additiv A-5 zeigte in Summe die besten Eigenschaften, weshalb sie abschließend als ZrO_2 -Tinte genutzt wurde.

4.4.3 Druckversuche

Die gedruckten und gesinterten Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Aus Geheimhaltungsgründen wird auf die Präsentation von Gefügebildern verzichtet.

Nachfolgend werden Ergebnisse von Druckversuchen anhand von Festigkeitsuntersuchungen (4-Punktbiegefestigkeit) bewertet, da der Parameter der Festigkeit bei technischen Keramiken nahezu immer die höchste Priorität hat. Als Referenz (100%) dient eine 3D-gedruckte Keramik von WZR, die mittels Z-Corp Drucker hergestellt werden. Um die Ergebnisse am ehesten vergleichbar zu gestalten, wurde als Rohstoffmischung immer ein leicht modifizierter Al_2O_3 -Versatz gewählt, wie er bei WZR in Z-Corp-Druckern standardmäßig verarbeitet wurde. Alle Druckversuche erfolgten im figulus 1.0. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch den Bauraum während des Druckes und Grünlinge nach der Entnahme aus dem Pulverbett. Alle nachfolgend beschriebenen Versuche zeigten ein ähnliches Bild.

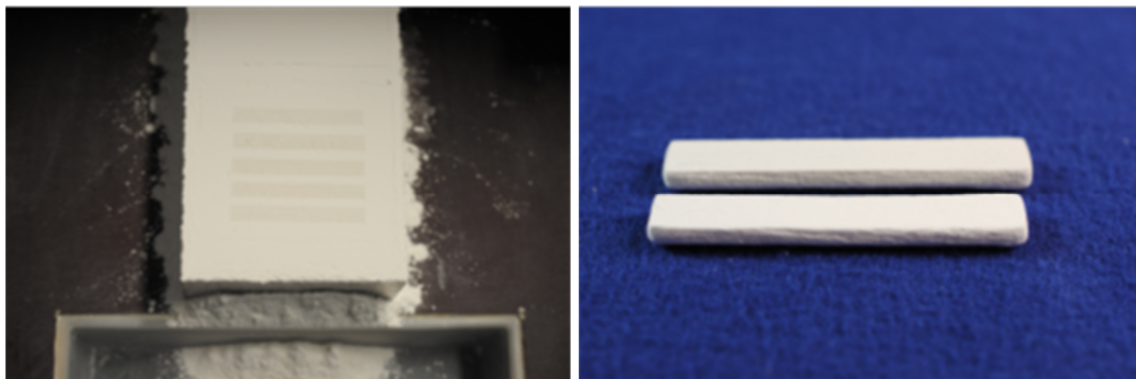


Abbildung 57: exemplarischer Blick auf das Pulverbett (links) und entformte Riegel (rechts)

4.4.3.1 Al_2O_3

Die ersten Druckversuche erfolgten mit der Bindertinte Nummer 32 (vergleiche Tabelle 14). Gegenüber der Referenz liegt die Grünfestigkeit nur bei 27% (+/- 7%), was unterhalb der Grenze einer sicheren Handhabung liegt. Die Festigkeit nach Sintern liegt bei 171% (+/- 3%) der Referenz, also bereits eine deutliche Steigerung.

In der nächsten Serie wurde die Sättigung des Druckers variiert. Mit dem optisch besten Druckergebnis wurden Proberiegel gedruckt, die Lagendicke der ersten Riegel lag bei

100µm, die der zweiten bei 80µm. Die resultierende Festigkeit nach Sintern liegt bei 120%, bzw. 154% der Referenz, die Schwankungsbreite betrug 20% bzw. 8%. Die Verringerung der Sättigung bei Lagendicke von 80% führte zu einer deutlichen Reduktion der Festigkeit, sie lag lediglich bei 51% (+/-54%), was gleichsam eine extrem schlechte Reproduzierbarkeit bedeutet.

In der nächsten Reihe wurde der Einfluss der Probenlage im Bauraum auf die Festigkeit untersucht. Im Unterschied zu den vorherigen Versuchen wurde die Tinte gemäß der Weiterentwicklung im Projekt mit 20% Binder B-6 hergestellt. Die zuerst durchgeführte Messung der Grünfestigkeit zeigte einen Wert von 30% +/-10% gegenüber der Referenz, was keine Verbesserung gegenüber der zuerst genutzten Tinte darstellt. Die Prüfung von Riegeln, die in x-Richtung gedruckt wurden ergab eine Festigkeit von 105% (+/-16%) des Referenzwertes, Riegel in y-Richtung ergaben höhere Werte (127% +/- 26%). Wurden die Riegel in einem Winkel von 45° im Bauraum positioniert, so resultierte die geringste Festigkeit (94% +/-21%).

Zum Projektende hin wurde die bis dahin beste Tinte in das oben beschriebene Al₂O₃-Pulverbett gedruckt. Die Grünfestigkeit lag bei 23% (+/-36%) der Referenz. Diese Festigkeit bedeutet, dass gedruckte Bauteile mit größter Vorsicht behandelt werden müssen. Nach dem Sintern werden allerdings Festigkeiten von 270% (+/-19%) der Referenz gemessen.

4.4.3.2 ZTA

Durch Zusatz von ZrO₂ zu Al₂O₃ wird ein sogenanntes ZTA-Material erhalten, das gegenüber Al₂O₃ deutlich bessere Eigenschaften aufweist. Dieser Ansatz wurde so umgesetzt, dass eine ZrO₂-Tinte in ein Al₂O₃-Pulverbett gedruckt wurde. Hieraus resultieren ca. 4% ZrO₂ im Al₂O₃-Gefüge. Die Festigkeit liegt gegenüber der Referenz bei 263% (+/-6%). Ein sehr eindrucksvoller Effekt!

4.4.3.3 ZrO₂

Im Vorgriff auf Kapitel 4.6.1 konnte eine Mischung entwickelt werden, die im 3D-Drucker verarbeitet werden konnte (siehe folgende Abbildung links). Im rechten Teil der folgenden Abbildung ist ein Handversuch zu erkennen, bei dem eine Tinte aus Tabelle

14 auf die Pulvermischung pipettiert wurde. Nachdem Grün- und Sinterfestigkeiten zu geringe Werte lieferten, wurde die Benetzung der Tinten gegenüber der Pulvermischung getestet: es ist eine deutliche Entnetzung zu beobachten. Durch Auswahl anderer Additive wird dieses Verhalten zu beheben sein, im Rahmen der Projektlaufzeit konnte dieser Effekt jedoch nicht mehr eliminiert werden.



Abbildung 58: exemplarischer Blick auf das Pulverbett (links) und entformte Riegel (rechts)

4.5 AP 5: Herstellung von Demonstratoren

Das im Projektantrag formulierte Ziel, Bauteile mit optimierten Gefügeeigenschaften herzustellen, konnte im Rahmen des bearbeiteten Projektes nicht erreicht werden. WZR konnte das erste Modell des figulus für das hier durchgeführte Projekt nutzen. In den ersten Projektmonaten wurde der Drucker Schritt für Schritt so weiterentwickelt, dass es schließlich möglich war, erste Keramikproben zu drucken. Parallel dazu entwickelte WZR Rohstoffsysteme und Tinten.

Mit diesem Entwicklungsstand wurde der Drucker seitens des Herstellers nicht mehr weiter entwickelt. Es zeigte sich, dass es aus Patentgründen nicht zu einer Serienproduktion von figulus-Druckern kommen würde. Die Kosten zur Implementierung eines zweiten Druckkopfes mit Tintenversorgung und der entsprechenden Software-Ergänzung würden das Entwicklungsbudget der Herstellerfirma sprengen.

Zwischenzeitlich startete WZR eine Kooperation mit dem 3D-Druckerhersteller *voxeljet* AG, einem deutschen Hersteller von Druckmaschinen die überwiegend zur Herstellung von Gießkernen eingesetzt werden. Durch Anpassung einiger Bauteile und nicht zuletzt durch Einsatz eines Druckkopfes, der die Verarbeitung partikelgefüllter Tinten erlaubt, ist jetzt die kommerzielle Verfügbarkeit eines Druckers gegeben.

Alternative 3D-Druckmaschinen mit der Möglichkeit, 2 oder mehr unterschiedliche Tinten zu verarbeiten, waren weder während der Projektbearbeitungszeit verfügbar, noch sind sie jetzt kommerziell erhältlich.

Da also sowohl die Maschinenteknik wie auch die Perspektive für einer anschließende Vermarktung fehlt, wurde jetzt darauf fokussiert, möglichst dichte und feste Keramikbauteile im 3D-Druck herzustellen.

In den folgenden Abbildungen sind Demonstratorbauteile nach Durchführung der beschriebenen Entwicklungen gezeigt:

4.5.1 Bauteile aus Al_2O_3

Abbildung 59 zeigt sogenannte Löschbleche, die in der Elektrotechnik verwendet werden, um Lichtbögen zu löschen, die beim Schalten großer Ströme und Spannungen entstehen. Durch die erhebliche Erhöhung der Werkstoff-Festigkeit von 3D-gedrucktem Al_2O_3 können jetzt neue Designs im 3D-Druck hergestellt werden.

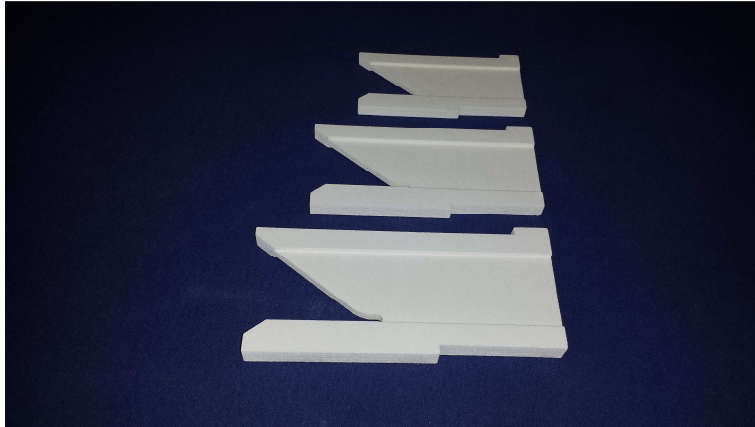


Abbildung 59: Lössblech zum Löschen von Lichtbögen beim Schalten hoher Ströme und Spannungen

Um komplexe Metallbauteile mit inneren Hohlräumen herzustellen, werden Kerne aus Keramik verwendet, die nach dem Metallguss herausgebrochen werden. Ein solcher Kern ist in Abbildung 60 zu sehen, er wurde als Demonstrator für voxeljet hergestellt.

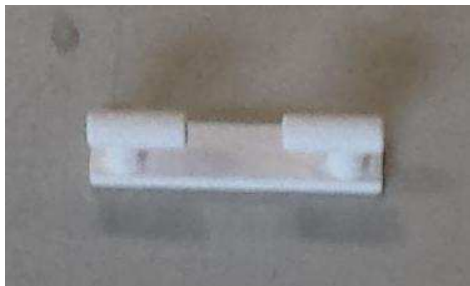


Abbildung 60: Gießkerne zum Einsatz in Gießereien (hergestellt für voxeljet AG)

4.5.2 Bauteile aus ZrO_2

Abbildung 61 zeigt eine Sinterunterlage, die aus ZrO_2 hergestellt wurde. Hierauf werden filigrane ZrO_2 -Bauteile gesintert. Zweck der Sinterunterlage ist es, Kontaktreaktionen zwischen dem Bauteil und den Brennhilfsmitteln zu vermeiden und die große Schwindung der Bauteile zu kompensieren.

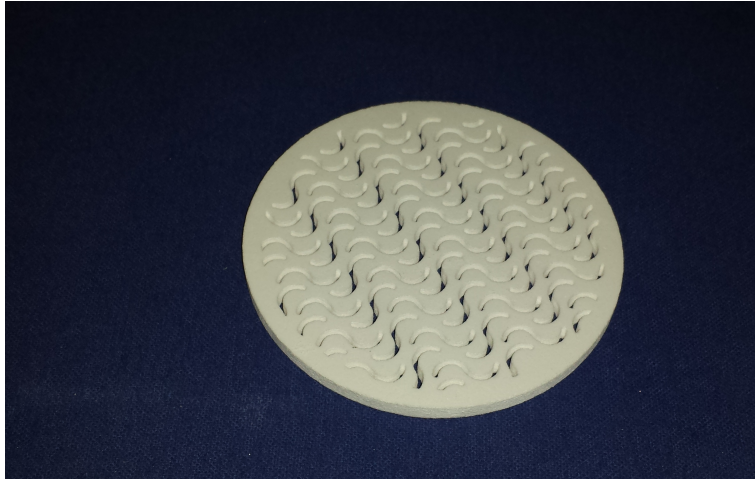


Abbildung 61: Sinterunterlagen zum Brennen von Keramikbauteilen aus ZrO_2

Ein interessanter Markt für additiv hergestellte Keramikbauteile sind Dentalkeramiken: da jede Dentalkeramik eine individuelle Form besitzt, bietet sich die additive Fertigung hierfür an. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen Dentalkeramiken, die mittels 3D-Druck aus ZrO_2 hergestellt wurden:



Abbildung 62: Modell eines Backenzahns hergestellt aus ZrO_2

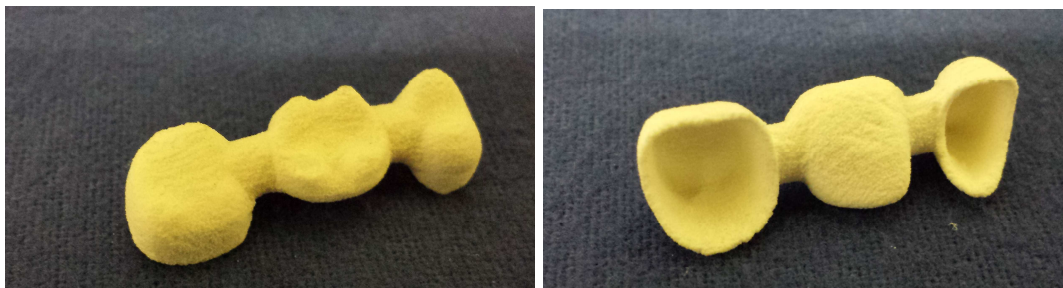


Abbildung 63: 3-gliedrige Brücke hergestellt aus ZrO_2 . Links: Ansicht von oben, rechts: Ansicht von unten

4.6 Ergänzende Arbeiten gegenüber der Projektplanung

Wie bereits geschrieben, musste von der Projektplanung abgewichen werden, um das Werkstoffsystem ZrO_2 herstellen zu können. Im folgenden Kapitel werden die Arbeiten beschrieben.

4.6.1 Nutzung eines Sprühtrockners zur Herstellung einer von druckbaren ZrO_2 -Mischung

Die in AP1 durchgeführten Arbeiten zeigten einerseits, dass durch Untersuchung von Rohstoffen und geschickte Kombination unterschiedlicher Korngrößen eine deutliche Steigerung der Dichte erreicht werden kann. Der Fakt, dass mit zunehmender Korngröße die Reaktivität abnimmt, führt jedoch dazu, dass zwar die Dichte im Pulverbett ansteigt, durch verringerte Reaktivität im Sintern jedoch keine optimale Dichte im Gefüge gefunden wird. Dieser Effekt kann durch Einsatz einer partikelgefüllten Tinte zumindest weitgehend kompensiert werden.

Da für Al_2O_3 -Rohstoffe eine sehr große Anzahl unterschiedlicher Typen bereitsteht, kann der o.g. Weg der Rohstoffkombination zum Ziel führen. Für ZrO_2 gestaltet sich die Rohstofflage jedoch sehr schwierig, weshalb in AP1 kein optimales Pulverbett entwickelt werden konnte.

Ein Ausweg kann die Nutzung von Granulaten bieten. Der Einsatz von sprühgetrockneten Rohstoffen ist Stand der Technik in der keramischen Industrie: alle sogenannten pressfertigen Massen sind sprühgetrocknete Rohstoffe, die bei gleicher Reaktivität wie die Ausgangsstoffe eine extrem gute Rieselfähigkeit und nahezu kein Staub aufweisen. Im Laufe des Projektes reifte die Erkenntnis, dass die Nutzung solcher Granulate auch im 3D-Druck große Vorteile hat. Es wurden alle relevanten kommerziell verfügbaren Al_2O_3 -Granulate bemustert und getestet. Fazit ist, dass die kommerziellen Al_2O_3 -Rohstoffproduzenten keine Granulate verkaufen, die eine Granulatgröße unter $100\mu m$ besitzen. Als zweites Manke wird gesehen, dass die Mehrzahl der kommerziellen Granulate große Anteile an Hohlgranulaten enthalten, was im 3D-Druck zu irreparablen Fehlstellen im Gefüge führt.

Das Fazit war für WZR die Investition in einen Sprühturm, wofür Projektmittel umgewidmet wurden. Um geeignete Granulate für den 3D-Druck herzustellen, musste ein neues Arbeitspaket geplant und durchgeführt werden. Diese Arbeiten werden nachfolgend anhand der Herstellung von ZrO_2 -Granulaten beschrieben.

4.6.1.1 Grundlagen

Die Sprühtrocknung ist ein Verfahren, bei welchem eine fein versprühte Suspension in einen heißen Gasstrom eingebracht wird, und somit ein trockenes, besonders fließfähiges Granulat entsteht. Das hier benutzte Gerät ist in Abbildung 64 gezeigt: Es handelt sich um einen Büchi B-290 Labor Sprühtrockner.

Über der Bedieneinheit ist ein Magnetrührer platziert, der den Schlicker während des Sprühprozesses aufrührt und vor Sedimentation schützt. Der Schlicker wird über die Peristaltikpumpe (Schlauchpumpe) durch einen Schlauch in die Düse gepumpt, wo der eigentliche Versprühvorgang stattfindet. Die Pumpe kann in einem Bereich von 0 bis 30 ml/min verstellt werden und soll für einen gleichmäßigen, pulsfreien Schlickerstrom sorgen. Das größte Manko der Anlage stellt die Schlauchpumpe dar, wie sich im weiteren Verlauf der Arbeiten zeigen sollte: die notwendige Pulsationsfreiheit wird nicht erreicht, wodurch die Reproduzierbarkeit leidet. Unter der Pumpeneinheit befindet sich die Steuerungseinheit der Sprühluft.



Sprühturmelemente:

1. Düse
2. Sprühbehälter
3. Auffangbehälter Granulat
4. Thermometer Auslasstemperatur
5. Zyklonabscheider
6. Auffangbehälter Zyklon
7. Textiler Auslassfilter
8. Bedieneinheit
 - a. Einlasstemperatur
 - b. Aspiratorleistung
 - c. Pumpleistung
9. Schlauchpumpe
10. Volumenstrommesser
11. Schlickerbehälter

Abbildung 64: Sprühturm Büchi B-290 mit Beschriftung und Bedienelementen

4.6.1.2 Zyklus 1 – Standardschlicker und Erarbeitung der Sprühparameter

Im ersten Zyklus stand das erste Arbeiten mit dem neu angeschafften Sprühtrockner Büchi B-290 und das Verstehen seiner Parameter im Vordergrund. Dazu wurde ein Standardschlicker mit hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität hergestellt und bei im Vorfeld erarbeiteten Ausgangsparametern sprühgetrocknet.

Herstellung eines Standardschlickers

Die Herstellung eines Standardschlickers bildet die Grundlage für die ersten Sprühversuche und die Optimierung des Sprühschlickers. Für den Standardschlicker wird eine Grundrezeptur des ZT_05 Schlickers mit verschiedenen Additivsystemen in einem geeigneten Mahlaggregat aufbereitet. Dazu wurden zu Beginn Mahlversuche in zwei verschiedenen Aggregaten, der Trommelmühle und dem Attritor, durchgeführt.

Für die Mahlversuche in der Trommelmühle wurde nach Rezept je ein Schlicker eines Additivsystems der Marke *Zschimmer & Schwarz*, sowie *BYK Chemie* erstellt. Alle in

diesem Zyklus hergestellten Schlicker wurden mit 30 Ma% Wasser, bezogen auf den Feststoff, hergestellt. Das resultiert in einer Feuchte von ca. 22 Ma% (auf den gesamten Schlicker bezogen)

Ebenso wurden Versuche im Attritor (Rührwerkskugelmühle, RKM) durchgeführt. Auch hierzu wurden 3000 g Schlicker angesetzt und in die RKM gegeben. Das restliche, freie Volumen wurde bis zum benötigten Stand mit 3mm ZrO₂ Mahlkugeln gefüllt. Dadurch, dass die eingebrachte Energie durch den zusätzlichen Rührarm und der hohen Drehzahl in diesem Gerät höher ist, muss der Mahlbehälter der RKM zusätzlich mit Wasser gekühlt werden.

Ziel der Aufbereitung in den Mahlaggregaten war es, die gewünschte Korngröße (d_{90}) von weniger als 1 μ m in einer möglichst kurzen Zeit zu erreichen. Neben der reinen Mahldauer wurde auch auf den gesamten Arbeitsaufwand inklusive Reinigung geachtet. Durch die große Menge Mahlkugeln ist dieser bei dem Attritor um einiges höher.

Die Ergebnisse der ersten Schlickerherstellung, welche in Tabelle 26 dargestellt sind, zeigen, dass die Aufbereitung in der Trommelmühle bei einer Mahldauer von 24h genügt, um die gewünschte Korngröße von weniger als 1 μ m im d_{90} zu erreichen. Dem gegenüber steht die Aufbereitung in der Rührwerkskugelmühle, welche bereits nach 0,5h die gewünschte Korngröße erreicht. Da im Arbeitsaufwand das Entnehmen des Schlickers sowie die Reinigung der jeweiligen Aggregate und Mahlkugeln mit eingerechnet werden muss, ist die benötigte Zeit bei der Trommelmühle mit etwa 2h als eher gering an zu sehen. Der Arbeitsaufwand der Rührwerkskugelmühle beträgt, bedingt vor allem durch die größere Menge Mahlkugeln, etwa 4 bis 5h.

Tabelle 26 Korngrößen und Viskosität in Abhängigkeit der Mahldauer und des Additivsystems

Zeit in h	d_{10} in μ m	d_{50} in μ m	d_{90} in μ m	Viskosität bei 1000 s ⁻¹ in mPas	Wassergehalt in Ma%
Z&S Acrylat Trommelmühle					
24	0,06	0,36	0,51	18,7	30
48	0,06	0,34	0,48		
BYK-Additivsystem Trommelmühle					
24	0,15	0,40	1,73	24,1	30
48	0,27	0,46	1,34		
Z&S Acrylat Rührwerkskugelmühle					
0,5	0,09	0,40	0,59	6,9*	37*
1	0,07	0,38	0,53		
1,5	0,07	0,35	0,51		
2	0,07	0,38	0,53		

* Wert nicht direkt vergleichbar, da höherer Wassergehalt im Schlicker.

Das Additivsystem, bestehend aus Verflüssiger, temporärem Binder und einem Entschäumer nimmt Einfluss auf die Mahlbarkeit, und somit auf die Korngröße des Schlickers, sowie die resultierende Viskosität und das Absetzverhalten. Eine Variation sowie Optimierung der temporären Zusätze ist somit notwendig, um einen, für die Herstellung voller Granulate im Sprühtrocknungsprozess geeigneten Schlicker zu erhalten.

Sprühversuche

Es mussten erste Sprühversuche mit Standardparametern (siehe Tabelle 27, rot markiert) und anschließend eine Optimierung dieser Parameter durchgeführt werden (Tabelle 27, grün markiert). Nachdem die Ergebnisse den verschiedenen Parametern zugeordnet wurden, konnte ein erster Optimierungsprozess des Versprühens durchgeführt werden. In den durchgeführten Versuchen wurden diese Einflüsse dokumentiert und ausgewertet. Tabelle 27 zeigt die benutzten Parameter, sortiert nach den Schlickerzusammensetzungen. Die Standardparameter sind bei Versuch Nr. 1 aufgelistet. Diese wurden im Anschluss daran variiert, um verschiedene Effekte beim Sprühtrocknungsprozess erkennen zu können. Es wurde hierbei zum einen besonders auf den Ertrag respektive den Verlust an Material geachtet, der unweigerlich durch Anhaftungen des getrockneten Materials an der Sprühbehälterwand entsteht. Zum anderen war der Anteil des Granulates aus dem Gesamtertrag wichtig. Um signifikante Änderungen erkennen zu können wurden, besonders bei Einlasstemperatur und Trocknungsluftstrom eher Extremwerte eingestellt, wohingegen die Sprühparameter in Form von Pumpleistung und Sprühluftmenge eher eine untergeordnete Rolle spielten. Mit jedem Schlicker des ersten Zyklus wurden Versuche mit den Standardparametern (rot) sowie erarbeitete, bessere Parameter (grün) durchgeführt. Die Nomenklatur der Namen enthält das Material, ZT_05, das Additivsystem, Z&S = Zschimmer und Schwarz, PAF = Polyvinylalkohol und BYK = BYK-Chemie, sowie dem Mahlaggregat: TM = Trommelmühle, RKM = Rührwerkskugelmühle / Attritor.

Die Ergebnisse beziehen sich auf den Ertrag, der sich aus dem Verhältnis der Menge des eingeführten Feststoffs und die daraus resultierende Menge des getrockneten Materials errechnet, wie es in der folgenden Formel gezeigt ist, wobei m_G die Masse

des Granulates und m_z die Masse des Zyklonmaterials darstellt. Der Nenner setzt sich aus m_s - der Schlickermasse, sowie dem relativen Feststoffgehalt FS zusammen.

$$\text{Ertrag der Sprühtrocknung in \%: } E = \frac{m_G + m_Z}{m_S \cdot \frac{FS}{100}} * 100$$

Die Anteile von Granulat und Zyklonmaterial werden aus dem Verhältnis des jeweiligen Postens zu der Masse des gesamten Materials errechnet.

Tabelle 27 Parameter der ersten Sprühversuche

Schlicker	Einlass Temperatur in °C	Aspiratorleistung in %	Pumpleistung in %	Luftsäule in mm	% Granulat	% Zyklon	% Ertrag
ZT_05 Z&S TM	200	100	30	45	39,8	60,2	88,2
ZT_05 Z&S TM	200	50	22	45	42,6	57,4	85,9
ZT_05 Z&S TM	88	70	20	45	45,2	54,8	72,5
ZT_05 Z&S TM	110	70	20	45	46,6	53,4	82,7
ZT_05 Z&S TM	188	60	40	45	51,9	48,1	76,9
ZT_05 Z&S RKM	200	100	30	45	42,8	57,2	74,6
ZT_05 Z&S RKM	110	70	20	45	44,5	55,5	65,5
ZT_05 Z&S RKM	188	60	40	45	41,5	58,5	84,8
ZT_05 BYK TM	110	70	20	45	39,7	60,3	57,3
ZT_05 BYK TM	200	100	30	45	33,6	66,4	79,9
ZT_05 BYK TM	188	60	40	45	42,5	57,5	66,9
ZT_05 Z&S PAF	200	100	30	45	38,9	61,1	85,1
ZT_05 Z&S PAF	188	60	40	45	37,7	62,3	92,5

Charakterisierung der Granulate

Die Charakterisierung der Granulate ist in diesem Schritt besonders in Richtung der Äußeren und inneren Struktur gerichtet. Dabei stehen Homogenität und Sphärizität der Granulate im Vordergrund. Dazu wurden Geräte wie das Lichtmikroskop für eine erste, schnelle Betrachtung und das Rasterelektronenmikroskop für eine genauere Betrachtung der inneren Struktur im Anschliff benutzt. Eine Messung der Größenverteilung der Granulate ist nicht möglich, da sich diese meist im Wasser re-dispergieren.

Lichtmikroskopie

Das Lichtmikroskop ist für eine erste, schnelle Betrachtung der äußeren Beschaffenheit der Granulate ausreichend. Dabei wird besonders auf eingefallene, „Donut-förmige“

Granulate geachtet. Diese sind ein Indiz für ein hohles Granulat und somit sehr unerwünscht in dem Material.

Die schnelle Betrachtung der Schüttproben unter dem Lichtmikroskop ergab, dass in allen hergestellten Granulaten eine nicht zu vernachlässigende Anzahl „Donut-förmiger“ Granulate enthalten waren. Abbildung 65 zeigt ein Granulat bei 200-facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop. Rot eingekreist sind besonders signifikante „Donut“ formen erkennbar. Positiv anzumerken ist die äußere Beschaffenheit. Es sind überwiegend sphärische Granulate erkennbar und auch Agglomerate von Partikeln sind nur in sehr geringem Maße vorhanden. Die Granulate verschiedener Versuche weisen im Lichtmikroskop nur sehr geringe Unterschiede auf. Aus diesem Grund, und weil im Lichtmikroskop nur indirekte Rückschlüsse auf die innere Struktur der Granulate gezogen werden können, ist eine Betrachtung eines Anschliffs unter dem Rasterelektronenmikroskop unvermeidlich.

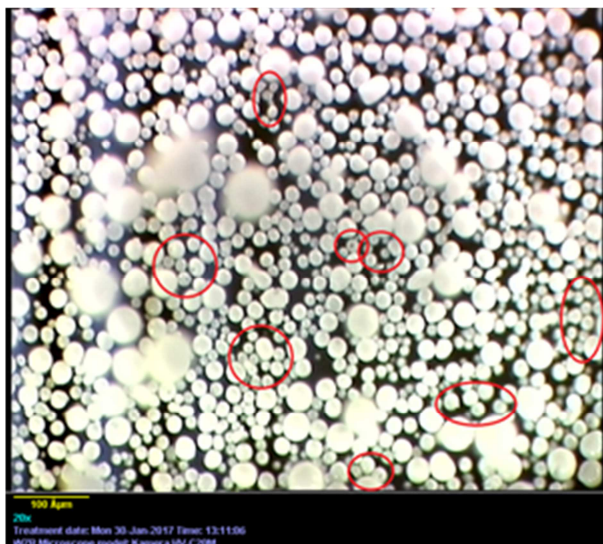


Abbildung 65: Granulat Nr. 5, 200-fache Vergrößerung

Abbildung 66 zeigt das Granulat 9, welches bei gleichem Additivsystem mit anderen Sprühparametern hergestellt wurde. Hier sind am Lichtmikroskop kaum Unterschiede feststellbar. Die resultierende Granulatgröße unterscheidet sich in geringem Maße, jedoch die Menge an Donut-förmigen Granulaten ist vergleichbar. Vergleicht man Abbildung 65, also Granulat Nr. 5 mit Abbildung 67, Granulat Nr. 4, welches mit einem anderen Schlicker hergestellt wurde, ist bei Nr. 4 neben einer geringeren Granulatgröße auch erkennbar, dass die Menge an „Donut-förmigen“ Granulaten leicht zugenommen

hat, wohingegen die restliche äußere Struktur in erster Linie keine Änderungen aufweist.

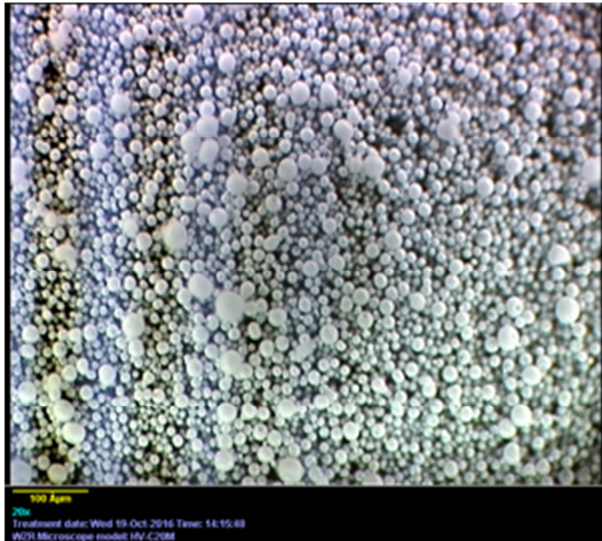


Abbildung 66: Granulat Nr. 9, 200-fache Vergrößerung

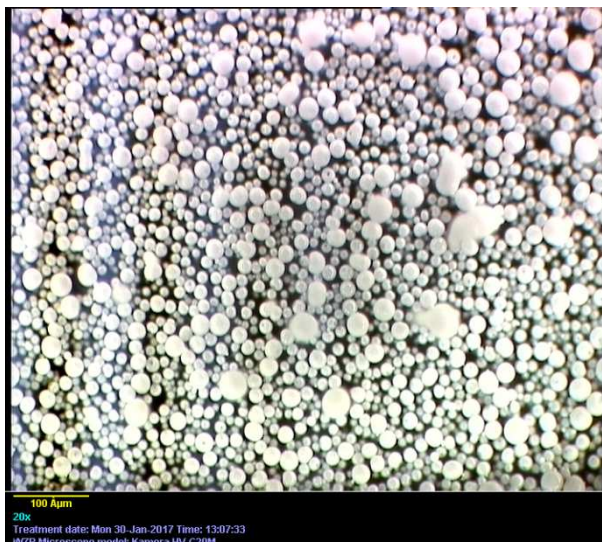


Abbildung 67: Granulat Nr. 4, 200-fache Vergrößerung

Rasterelektronenmikroskopie

Durch die Betrachtung des Granulates im Anschliff unter dem Rasterelektronenmikroskop kann man die innere Struktur erkennen. Da diese für die Homogenität des resultierenden Bauteils aus dem 3D Druck sehr wichtig ist, hat diese Eigenschaft einen hohen Stellenwert. Hierbei wird besonders auf die Füllung der Granulate geachtet. Es kann zu einer Schalenbildung und somit zu hohlen Granulaten

kommen, welche für den 3D Druck ungeeignet sind. Zur Auswertung wurde der BSE-Modus verwendet, also die Rückstreu-Elektronen zur Untersuchung genutzt. Es wurden Bilder mit Vergrößerungen von 30-, 250-, 500-, und 750-fach aufgenommen und begutachtet.

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie im ersten Zyklus sind im Folgenden dargestellt. Abbildung 68 zeigt das gleiche Granulat wie in Abbildung 65 im Anschliff. In diesem Bild kann sehr deutlich den hohen Grad hohler Granulate erkannt werden. Nicht nur die innere Struktur der Granulate ist sehr ungleichmäßig, sondern auch die äußere Beschaffenheit ist, anders als nach der ersten lichtmikroskopischen Beurteilung angenommen, recht ungleichmäßig.

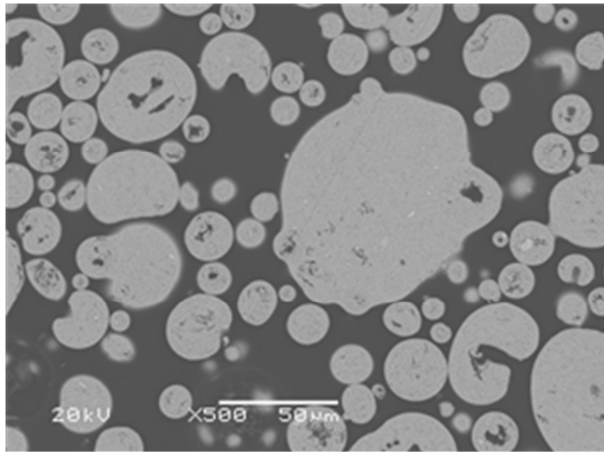


Abbildung 68: REM Aufnahme Granulat Versuch Nr. 5, 500-fache Vergrößerung

Abbildung 68 und Abbildung 69 zeigen die gleichen Granulate, welche zuvor im Lichtmikroskop in Abbildung 65 und Abbildung 66 verglichen wurden. Sie wurden aus demselben Schlicker mit lediglich verschiedenen Sprühparametern (Granulat 5: Einlasstemperatur: 110 °C Aspiratorleistung: 70 %, Pumpleistung: 20 %, Sprühluft: 45 mm; Granulat 9: Einlasstemperatur: 200 °C Aspiratorleistung: 100 %, Pumpleistung: 30 %, Sprühluft: 45 mm) hergestellt. Die ersten Beobachtungen setzen sich auch bei der Rasterelektronenmikroskopie fort. So zeigt Granulat 5 (Abbildung 68) eine etwas höhere Granulatgröße auf, jedoch kaum Unterschiede der inneren Struktur. Die äußere Beschaffenheit bzw. die Sphärizität von Granulat 9 ist gleichmäßiger als bei Granulat 5.

Ein Vergleich der Materialien verschiedener Schlicker bei gleichbleibenden Sprühparametern, also Granulat 5 aus Abbildung 68 (BYK-Additivsystem) mit Granulat 4 (Z&S Acrylatbinder) in Abbildung 70 (Lichtmikroskop Abbildung 67), bestätigt sich der

erste Eindruck aus dem Lichtmikroskop. Granulat 4 weist eine geringere Granulatgröße auf. Der höhere Anteil der „Donut-förmigen“ Granulate schlägt sich in einem höheren Anteil hohler Granulate nieder. Luft einschüsse sowie eine generell niedrigere Packungsdichte sind ebenfalls in diesem Material sichtbar.

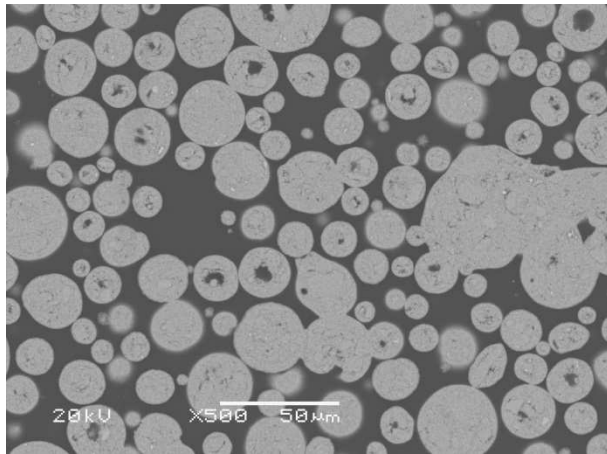


Abbildung 69: REM Aufnahme Granulat Versuch Nr. 9, 500-fache Vergrößerung

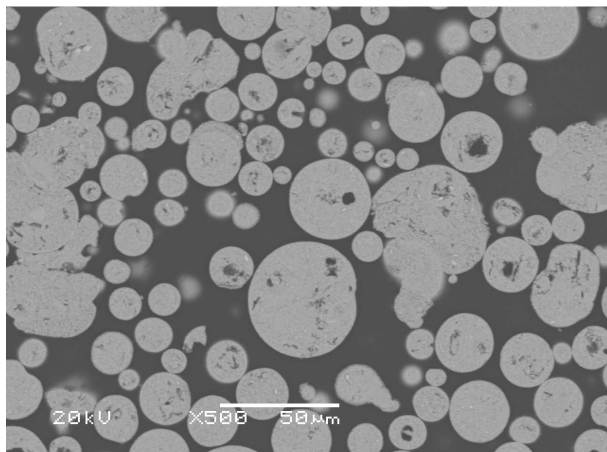


Abbildung 70: REM Aufnahme Granulat Versuch Nr. 4, 500-fache Vergrößerung

Diese 3 dargestellten Granulate zeigen den höchsten Vergleichswert und haben den höchsten Erkenntnisgewinn gebracht, weshalb diese näher erörtert wurden. Die restlichen Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen werden im Folgenden in Abbildung 71 bis Abbildung 76 gezeigt. Alle nicht gezeigten Versuche wurden aufgrund schlechter Verarbeitbarkeit und Problemen bei dem Sprühtrocknungsprozess nicht als Anschliff unter dem REM betrachtet.

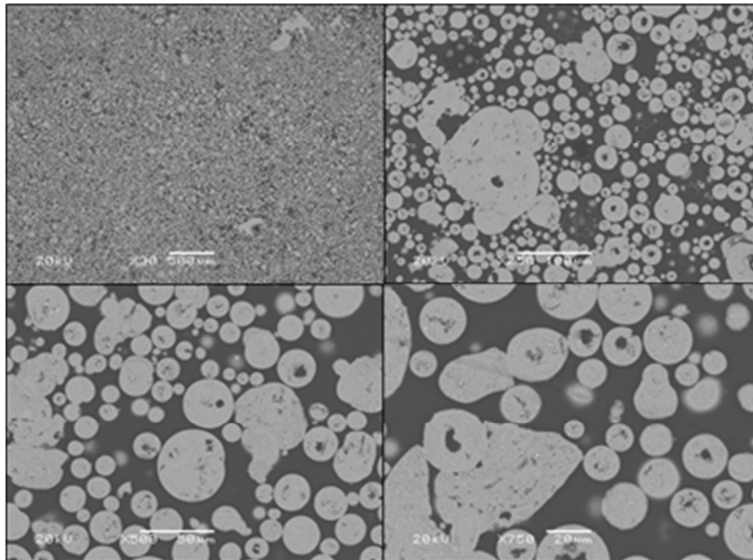


Abbildung 71: REM-Granulat 4, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

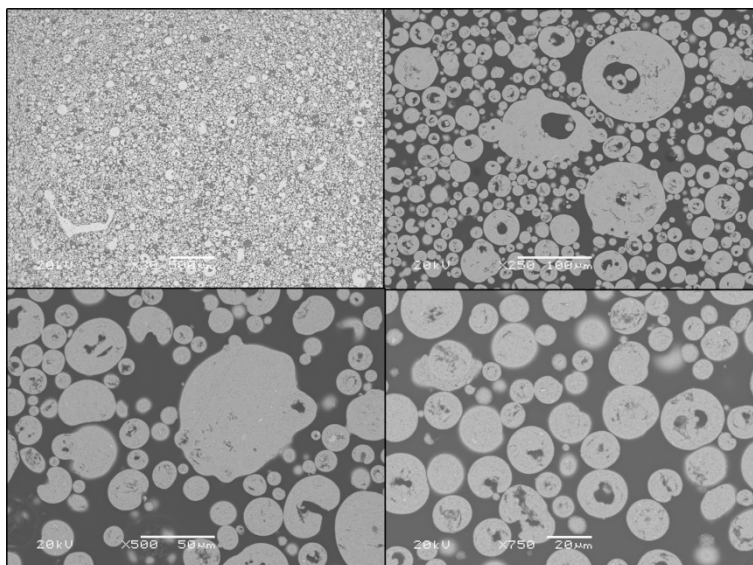


Abbildung 72: REM-Granulat 5, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

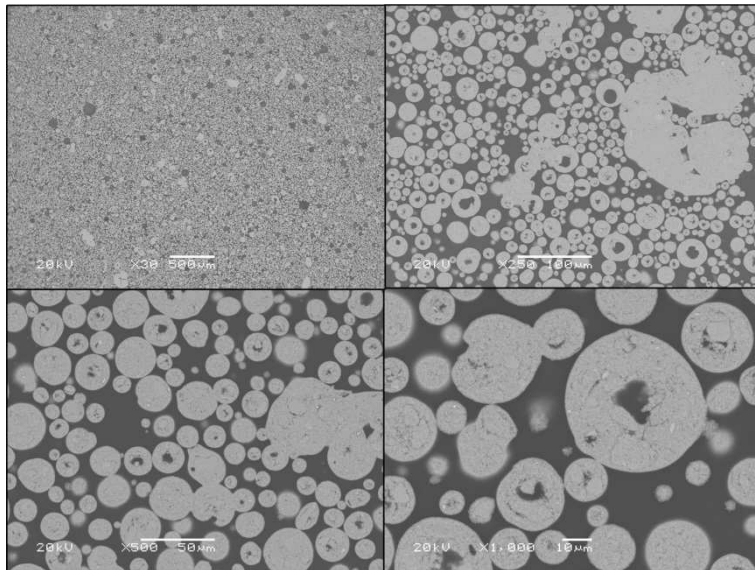


Abbildung 73: REM-Granulat 9, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 1000-fach vergrößert

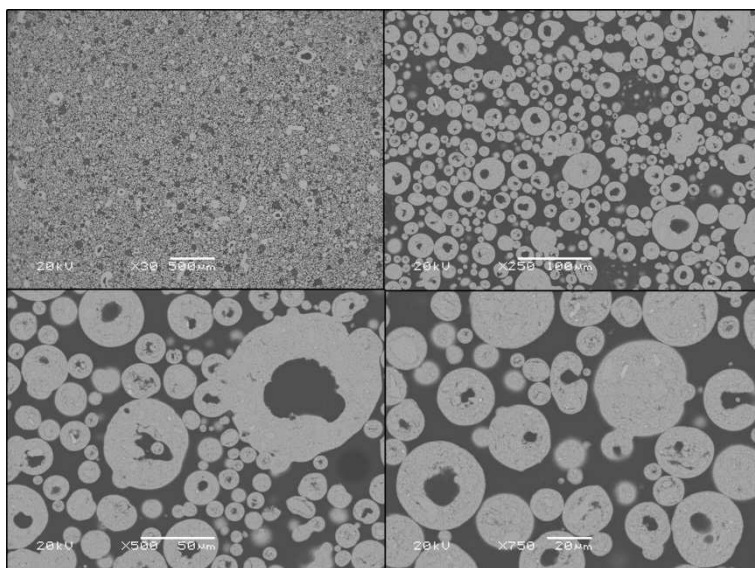


Abbildung 74: REM-Granulat 10, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

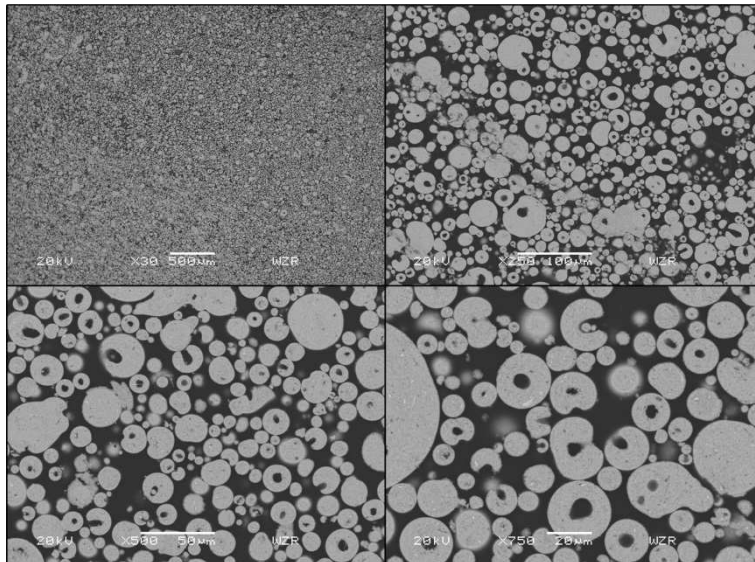


Abbildung 75: REM-Granulat 11, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

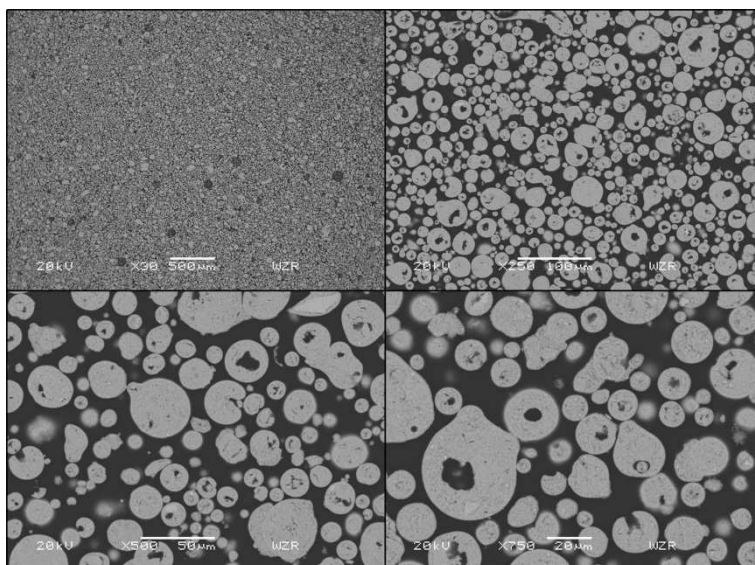


Abbildung 76: REM-Granulat 24, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Erkenntnisse als Grundlage für den nächsten Zyklus

Bei den ersten Sprühversuchen kann sowohl ein Einfluss der Sprühparameter auf den Ertrag und den Granulatanteil, sowie einen Einfluss des Schlickers auf die innere Morphologie der Granulate erkannt werden. Mit jedem Schlicker wurden Versuche mit den Standardparametern, sowie die optimierten Sprühparameter durchgeführt.

In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Ausgangsparameter unter Betrachtung der verschiedenen Schlicker zusammengefasst. Die Differenz des Ertrages zu 100 % resultiert aus dem Verlust des Materials durch Anhaftungen an der Sprühbehälterwand sowie dem Zyklon. Ebenso das Material, welches nicht im Zyklon abgeschieden, sondern erst im Filter dem Luftstrom entnommen wird, geht in diesen Posten ein. Dies Material hat keinen technischen Nutzen und wird verworfen.

Tabelle 28 Ergebnisse der Ausgangsparameter

Ausgangsparameter	% Granulat	% Zyklon	Ertrag
ZT_05 Z&S TM	39,8	60,2	88,2
ZT_05 Z&S RKM	42,8	57,2	74,6
ZT_05 BYK TM	33,6	66,4	79,9
ZT_05 Z&S PAF TM	38,9	61,1	85,1
Mittelwerte	38,8	61,2	81,9

Durch eine erste Optimierung der Sprühparameter besonders hinsichtlich des Granulatanteils haben sich auf Grundlage der von Büchi bereitgestellten Daten verbesserte Sprühparameter ergeben. Die Ergebnisse dieser Parameter sind in Tabelle 29 dargestellt. Hier kann man den im Schnitt höheren Granulatanteil von 43,4 Ma% gegenüber 38,8 Ma% sehen. Der Ertrag der Sprühversuche ist gut, einzig der BYK Versatz fällt hier aufgrund eines recht geringen Ertrages aus der Reihe. Dies äußerte sich im Sprühversuch durch ein sehr häufiges Verstopfen der Düse sowie starke Ablagerungen im Sprühbehälter. Da die Datenblätter zu dem verwendeten Bindemittel wenig über dessen Zusammensetzung und Eigenschaften verraten, kann kein direkter Bezug auf die vorliegenden Wechselwirkungen beim Sprühprozess hergestellt werden. Eine weitere Optimierung auf Grundlage dieses Versatzes wurde aufgrund der guten Ergebnisse der anderen Versätze ausgesetzt.

Tabelle 29 Ergebnisse der optimierten Parameter

Optimierte Parameter	% Granulat	% Zyklon	Ertrag
ZT_05 Z&S TM	51,9	48,1	76,9
ZT_05 Z&S RKM	41,5	58,5	84,8
ZT_05 BYK TM	42,5	57,5	66,9
ZT_05 Z&S PAF TM	37,7	62,3	92,5
Mittelwerte	43,4	56,6	80,3

Auf der Grundlage dieser Versuche wurden verbesserte Parameter entwickelt, welche in den nächsten Zyklen mit lediglich geringen Anpassungen weiterverwendet wurden.

Weitere Erkenntnisse aus den REM-Bildern waren, dass die innere Struktur der hergestellten Granulate alles andere als optimal war. Hierbei wurden Unterschiede der verschiedenen Wassergehalte sowie Bindersysteme festgestellt. Eine Optimierung der Granulatmorphologie musste also über die Optimierung des Schlickers erfolgen. Dazu ist das Ziel des 2. Zyklus als solches zu sehen, die Schlickerparameter als Einflussgröße auf die Struktur der Granulate zu erarbeiten.

4.6.1.3 Zyklus 2 – Variation der Ausgangsschlicker

Die Ergebnisse des ersten Zyklus brachten eine Notwendigkeit der Optimierung des Schlickers zum Vorschein. Die Bilder der Rasterelektronenmikroskopie zeigen deutlich die unerwünschte Bildung hohler Granulate, welcher durch Anpassung des Schlickers entgegengewirkt wird. Hierbei wurde sich zuerst auf die Variierung des Additivsystems beschränkt.

Optimierung des Additivsystems

Durch eine Variation des Additivsystems ändern sich besonders die Viskosität und das Litergewicht des Schlickers. Auch die Sicherheit und Gleichmäßigkeit des Sprühprozesses hängt oft von den verwendeten Additiven ab. Bei der Veränderung der

Zusammensetzung der Ausgangsschlicker aus Zyklus 1 wurde besonders der Bindergehalt variiert.

Die Variation der Additive wurde durch Herstellung eines Schlicker ohne temporären Binder und dem nachträglichen Beifügen dessen realisiert. Dabei wurde ein Acrylatbinder, ein Polyvinylalkohol (PVA) sowie ein weiterer organischer Binder eingesetzt, der auch im 3D-Druck verwendet wird.

In Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Additivvariation dargestellt. Diese Versätze sind alle in der Trommelmühle mit einer Mahldauer von mindestens 24h (bei unzureichender Aufmahlung bis zu 72h) hergestellt worden. Ihre Korngröße im d_{90} schwankt zwischen 6 μm und 0,4 μm . Die Viskosität der Schlicker stellt sich ebenfalls in einem sehr breiten Bereich zwischen 23 mPas und 61 mPas ein.

Tabelle 30 Ergebnisse der Additivvariation im Verlauf des Zyklus 2

Schlickername	d_{90} in μm	Viskosität in mPas
ZT_05 PVA	0.409	23,60
ZT_05 Acrylat	6.076	22,76
ZT_05 Acrylat + Entschäumer	6.076	22,76
ZT_05 3D-Druck-Binder	1.442	60,87
ZT_05 + Additiv A-11+ Acrylat	1.618	44,66

Sprühversuche

Die Sprühversuche in Zyklus 2 wurden fast ausschließlich mit den optimierten Parametern aus Zyklus 1 durchgeführt. Hierbei wurden weitere Anpassungen besonders in der Pumpleistung und der Sprühluft vorgenommen und somit das Masseverhältnis von Sprühluft zu Schlicker angepasst. Dies wurde mit dem Ziel, eine Erhöhung der Granulat-ausbeute sowie eine Verbesserung der Granulate zu erreichen, durchgeführt.

Charakterisierung der Granulate

Bei der Charakterisierung der Granulate wurde sich auf die Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop aufgrund der viel höheren Aussagekraft beschränkt. Die

Betrachtung im REM wurde analog zu der in Zyklus 1 durchgeführten Charakterisierung gehandhabt.

Die Veränderung der im Schlicker befindlichen Additive brachte Unterschiede in der Morphologie der Granulate hervor. Bei Versuch 25, Abbildung 77, ist kaum eine Veränderung hinsichtlich der Granulatdichte erkennbar, jedoch stellt sich von Versuch 25, über Versuch 26 (Abbildung 78) bis Versuch 27 (Abbildung 79) eine stetige Verbesserung der Morphologie ein. Die Granulatgrößen bleiben in einem vergleichbaren Spektrum, wohingegen die Dichte leicht ansteigt. In Abbildung 79 ist eine Mischung von 9:1 von Granulat zu Zyklonmaterial gezeigt. Bis auf einen etwas erhöhten Feinstanteil unterscheidet sich dieses Material jedoch nicht von dem vorherigen.

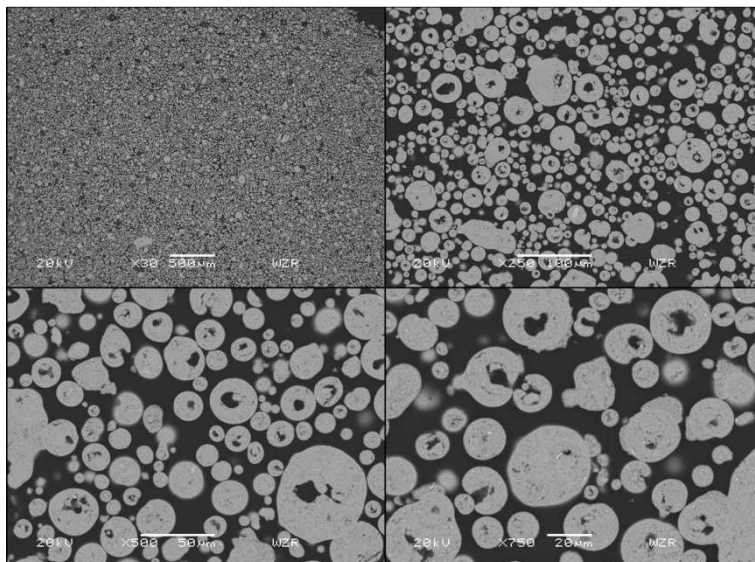


Abbildung 77: REM-Granulat 25, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

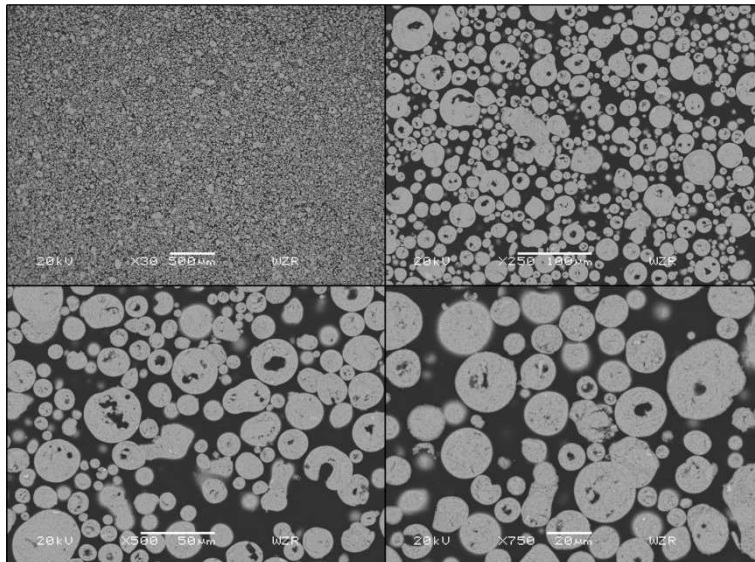


Abbildung 78: REM-Granulat 26, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

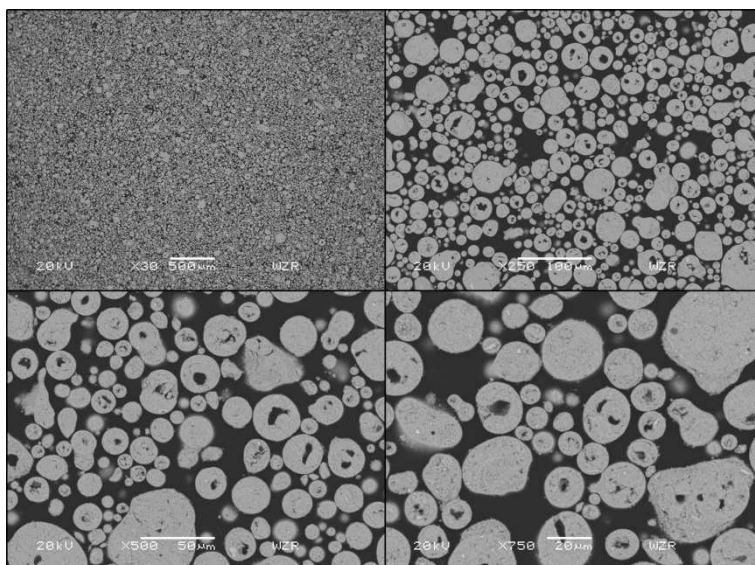


Abbildung 79: REM Versuch 27, Granulat 90 Ma% - Zyklon 10 Ma%, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

In Abbildung 80 ist der Versuch 28 dargestellt, welcher mit einem erhöhten Gehalt des Acrylatbinders hergestellt wurde. Leider stellen sich bei diesem Material Probleme bei der Sprühtrocknung heraus, welche sich durch ein starkes Zusetzen des Zyklons und eine große Menge Ablagerungen im Sprühbehälter äußern. In Versuch 29 haben sich diese Probleme nach der Zugabe eines Entschäumers noch verschlimmert, sodass sich kein für den 3D-Druck verwendbares Granulat herstellen ließ.

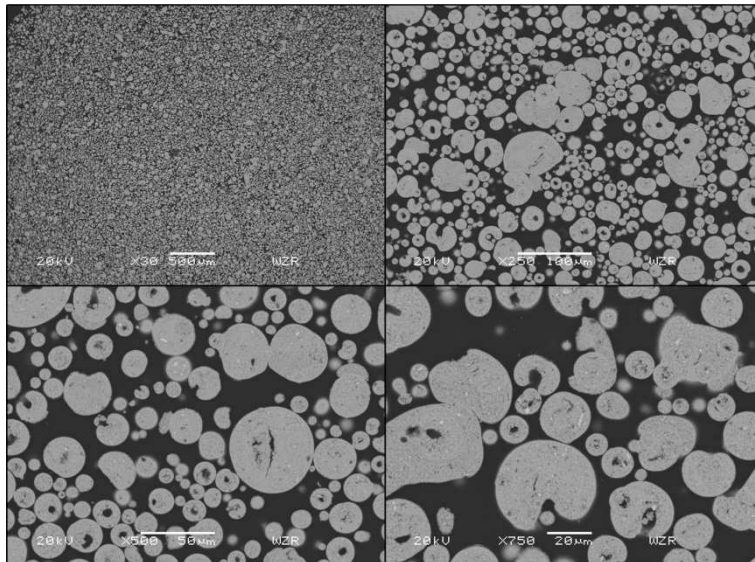


Abbildung 80: REM-Granulat 28, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Abbildung 81 zeigt einen Sprühversuch, der mit einem Schlicker durchgeführt wurde, welcher den gleichen Binder wie in der Tinte des 3D Druckers enthält. Das Lösen dieses Binders im Schlicker gestaltete sich als sehr schwierig und auch bei der Sprühtrocknung dieses Materials wurde kein gleichmäßiger Prozess erreicht. Die Granulate jedoch stellen die am besten gefüllte innere Struktur dar, die im Rahmen der bisherigen Arbeiten erreicht wurde. Dennoch sind noch größere Fehlstellen in dem Material enthalten.

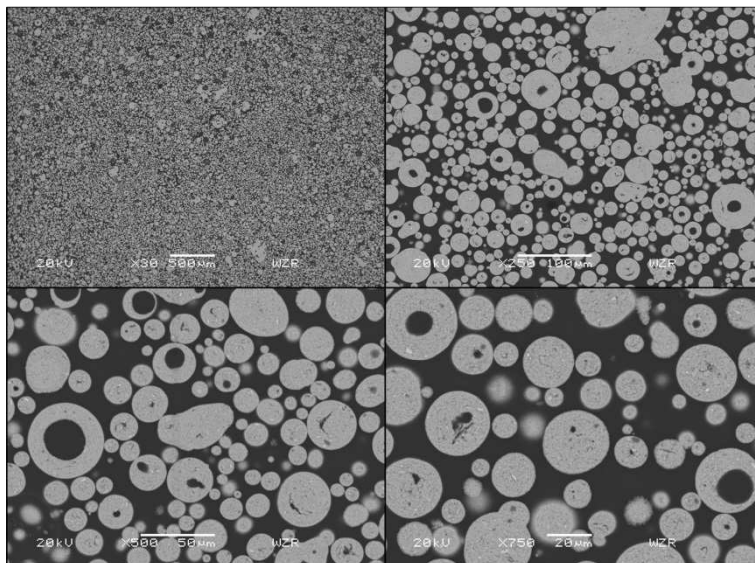


Abbildung 81: REM-Granulat 30, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Abbildung 82 zeigt einen Schlicker, welcher durch Additiv A-11 als Additiv zu einer gezielten Destabilisierung gebracht wurde. Dieser Versuch wurde als Anstoß der in Zyklus 3 gemachten Versuche genommen und bildet die Grundlage der Weiterentwicklung. Das Granulat dieses Versuches zeigt deutlich weniger große Lufteinschlüsse als die vorherigen Versuche, auch als Versuch 30. Ebenso ist eine Verringerung der gesamten Granulatdichte (Lufteinschlüsse ausgenommen) sichtbar. Zusätzlich dazu ist das Material vergleichsweise fein und weist wenige ungewollte Agglomerate auf.

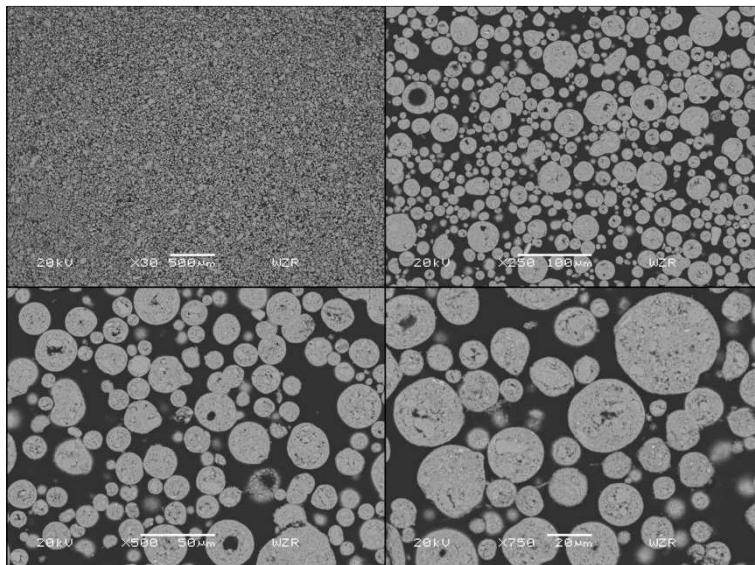


Abbildung 82: REM-Granulat 31, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Erkenntnisse als Grundlage für den nächsten Zyklus

Ziel des zweiten Zyklus war es, die Morphologie der Granulate, besonders bezogen auf die innere Struktur, zu verbessern. Dies konnte zum einen durch eine Erhöhung des Bindergehaltes und zum anderen durch die Anhebung der Viskosität erreicht werden. Diese Grundlagen wurden im zweiten Zyklus dahingehend ausgeweitet, dass durch eine Schlickermodifikation der pH-Wert in dem Maße angepasst werden kann, dass die Mobilität der Partikel abnimmt.

Zur Darstellung, der Verbesserung des Granulates wird in Abbildung 83 ein Vergleich zwischen Versuch Nr. 10 und dem letzten Versuch aus Zyklus 2, Nr. 31 gezeigt. Es konnte eine deutliche Verringerung des Anteils hohler Granulate, sowie eine Reduzierung von abnormal geformten Granulaten erreicht werden. Gleichzeitig stellt

sich eine geringere Granulatgröße ein. Dafür wurden allerdings Einbußen im Gesamtertrag des Materials verzeichnet.

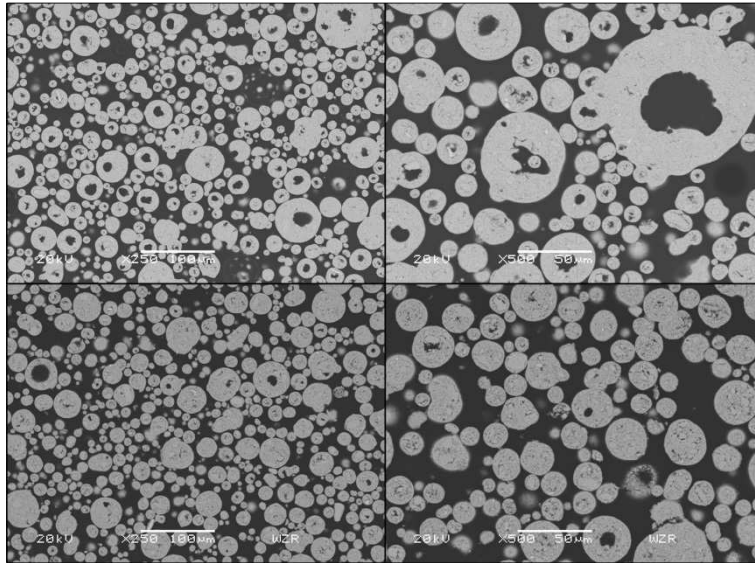


Abbildung 83: REM-Granulat 10 (oben) und Granulat 31 (unten) jeweils 250- und 500-fach vergrößert

4.6.1.4 Zyklus 3 – Anpassung des Schlickers mit Additiv A-11

Auf die im zweiten Zyklus gewonnenen Erkenntnisse über die Einflussfaktoren der inneren Granulatstruktur wurde im dritten und letzten Zyklus in die Entwicklung eines optimierten Sprüschlickers eingegangen. Es wurde eine gezielte Destabilisierung des Schlickers und somit eine Viskositätserhöhung herbeigeführt, um im Sprühprozess möglichst volle Granulate herstellen zu können.

Optimierung des Schlickers

Da die Untersuchungen der Granulate im Rasterelektronenmikroskop des zweiten Zyklus noch immer viele hohle Granulate aufwiesen, musste hier eine weitere Optimierung des Schlickers folgen. Die geplante „De-optimierung“ eines Schlickers, um einen optimierten Sprüschlicker zu erhalten, wurde durch die Variierung des pH-Wertes erreicht. Die Veränderung des pH-Wertes führt zu einer Verschiebung des Zeta-Potentials in Richtung des IEP. Daraus folgen elektrochemische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, wodurch sich eine höhere Viskosität des Schlickers einstellt. Der pH-Wert des Schlickers wurde mit Additiv A-11 eingestellt.

Ein erster Schlicker wurde mit einem Additiv A-11gehalt von 0,2 Ma% in der Trommelmühle hergestellt. Hierbei gab es Komplikationen, da die Viskosität des Schlickers so hoch war, dass ein einwandfreies Aufmahlen nicht möglich war. Dennoch wurde ein Versuch, einen Acrylatbinder in den Schlicker einzuarbeiten unternommen. Dies führte zu einer Verringerung der Viskosität, wodurch dennoch ein Sprühversuch stattfinden konnte.

Im Anschluss an diesen Versuch, wurde ein Verflüssigungsversuch mit einem Schlicker ohne Additive durchgeführt. Dazu wurde ein Schlicker mit 50 Ma% Wasser auf Feststoff in der Rührwerkskugelmühle aufgemahlen. Anschließend wurde dieser Schlicker mit einer 30 Ma%igen Additiv A-11 Lösung versetzt und parallel dazu die Viskosität gemessen. Dieser Versuch brachte die Grundlage für den finalen Versatz

In Tabelle 31 sind die Ergebnisse der Aufmahlung in der Trommelmühle zu sehen. Die nicht gemessenen Viskositäten (n.m. = not measured) sind auf die noch nicht ausreichende Aufmahlung zurückzuführen. Nach 24h wurde der Wassergehalt auf 50 Ma% (auf Feststoff) angehoben. Nach kurzer Zeit wurde aufgrund der noch immer zu hohen Viskosität der Additiv A-11gehalt weiter erhöht. Bei der Zugabe von 0,2 Ma% Additiv A-11 (auf Feststoff) und 72h Mahldauer wurde der Versuch aufgrund unzureichender Mahlgüte und hoher Viskosität abgebrochen.

Tabelle 31 Aufmahlung ZrO₂ mit Additiv A-11 in der Trommelmühle

Additiv A-11gehalt in Ma% auf Feststoff	Wassergehalt in Ma% auf Feststoff	Mahldauer in h	d ₉₀ in µm	Viskosität in mPas bei 1000s ⁻¹	Bemerkung
0,125	30	24	14,3	n.m.	Aufmahlung nicht ausreichend, Viskosität zu hoch
0,175	50	40	5,4	n.m.	Viskosität zu hoch
0,2	50	72	1,6	146,4	

Trotz nicht ausreichender Güte der Aufbereitung des Schlickers wurde im Anschluss für den kommenden Sprühprozess ein temporäres Bindemittel (Z&S AC95) hinzugefügt und unter dem Laborrührer homogenisiert. Die Viskosität des Schlickers senkte sich

von 146 mPas auf eine Viskosität zwischen 77,4 mPas und 42,7 mPas ab, sodass ein nachfolgender Sprühversuch erfolgen konnte.

Im Anschluss zu diesem Versuch wurde ein ZrO_2 Schlicker ohne jegliche Additive hergestellt, um den Additiv A-11gehalt anzupassen. Dieser musste aufgrund sehr hoher Viskosität in der Rührwerkskugelmühle hergestellt werden. Im Anschluss wurde der Schlicker mit Additiv A-11 versetzt, homogenisiert und anschließend seine Viskosität bestimmt. Der Ausgangsschlicker hatte hierbei eine Viskosität von 190,4 mPas bei einem pH von 8,75. Bereits bei einer Zugabemenge von 0,1 Ma% reiner Additiv A-11 (auf Feststoff) stellte sich eine Viskosität ein, welche nur noch 2,7 % des vorherigen Wertes entspricht. Dies wurde als optimale Zugabemenge der Säure festgelegt. Der ganze Verlauf der Viskosität über dem pH-Wert wird in Abbildung 84 dargestellt. Eine Erhöhung der Viskosität ist erst bei einem pH-Wert von 3,8 und einer Zugabemenge von 0,29 Ma% eingetreten.

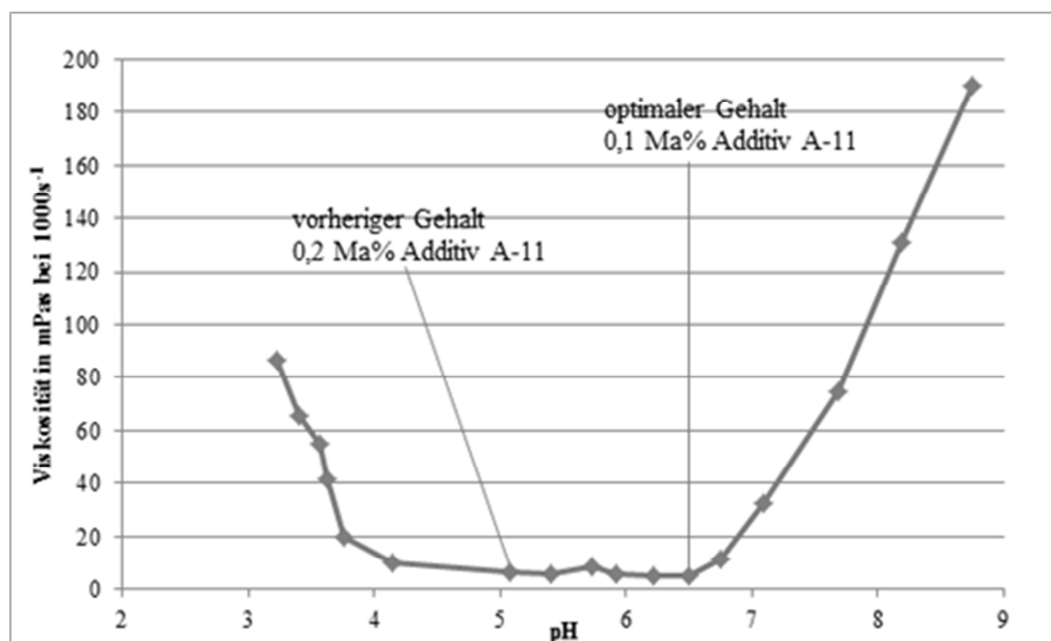


Abbildung 84: Schlickerviskosität über pH-Wert, Anpassung durch Additiv A-11 Beigabe

Sprühversuche

Die Sprühversuche wurden ohne eine weitere Veränderung der Parameter durchgeführt. Lediglich die Pumpleistung wurde auf die Schlicker mit höherer Viskosität angepasst.

Die Sprühtrocknung der mit Additiv A-11 angepassten Schlicker stellte sich, aufgrund der höheren Viskosität, als anspruchsvoll heraus. Oftmals musste die Pumpleistung bis zu 100 % angehoben werden um eine Förderung des Materials zu ermöglichen. Da die Parameter der Sprühtrocknung bereits optimiert waren wurde lediglich eine Anpassung der Pumpleistung an den jeweiligen Schlicker vorgenommen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 32 aufgeführt. Die Schlickernamen setzen sich aus dem Additiv A-11gehalt, sowie der Menge PVA zusammen. Diese Schlicker wurden alle in der Rührwerkskugelmühle hergestellt. Die Letzten 2 Spalten stellen das Massestromverhältnis von Sprühluft (M_a) zu Schlickerstrom (M_s) dar. Der Unterschied zwischen dem errechneten und dem realen Wert ist Problemen in der Förderung des Materials in der Pumpe zuzuschreiben. Das errechnete Verhältnis konnte, aufgrund der hohen Schlickerviskosität und der daraus resultierenden Verringerung der Förderleistung nicht eingehalten werden. Es stellt sich das reale Verhältnis ein, welches durch die Versprühung der gesamten Schlickermasse über der Zeit einstellt und zu den Werten in der letzten Spalte führt. Dieses Verhältnis ist nichtmehr gut einstellbar, da die Förderleistung nicht vorhergesagt werden kann.

Tabelle 32 Ergebnisse der Sprühtrocknung, Zyklus 3

Nr.	Schlicker	Granulat in %	Ertrag in %	Viskosität in mPas	M_a/M_s	M_a/M_s real
39	0,2%A11 2% PVA	32,91	77,92	79,96	0,33	0,57
40	0,2% A11 1,5% PVA	34,04	83,85	44,07	0,33	0,48
46	0,2% A11 1,8% PVA	26,53	75,86	74,59	0,24	1,13
47	0,2% A11 1,65% PVA	27,36	90,88	72,87	0,27	0,84
48	0,2% A11 1,4% PVA	36,03	78,45	42,65	0,31	0,45
51	0,095% A11; 2% PVA	36,03	73,25	60,68	0,41	0,50
52	0,095% A11; 2% PVA	35,50	74,99	60,68	0,34	0,72
53	0,095% A11; 2% PVA	45,17	61,37	60,68	0,30	0,32
54	0,1% A11; 2% PVA	42,38	73,59	70,26	0,32	0,45

Charakterisierung der Granulate

Zur Charakterisierung der Granulate wurde auch im dritten Zyklus wieder die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Zusätzlich dazu wurden von dem finalen Granulat die Schüttparameter wie Schüttdichte und Schüttwinkel erfasst. Durch die

Wasserlöslichkeit des Polyvinylalkohols ist es nicht möglich, eine Granulatgrößenverteilung des getrockneten Materials zu bestimmen.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie des dritten Zyklus brachten eine weitere Verbesserung der inneren Granulatstruktur zum Vorschein. Versuch Nr. 39 (Abbildung 85) ergab bereits sehr gute Ergebnisse, war jedoch zu hochviskos für den Sprühtrocknungsprozess.

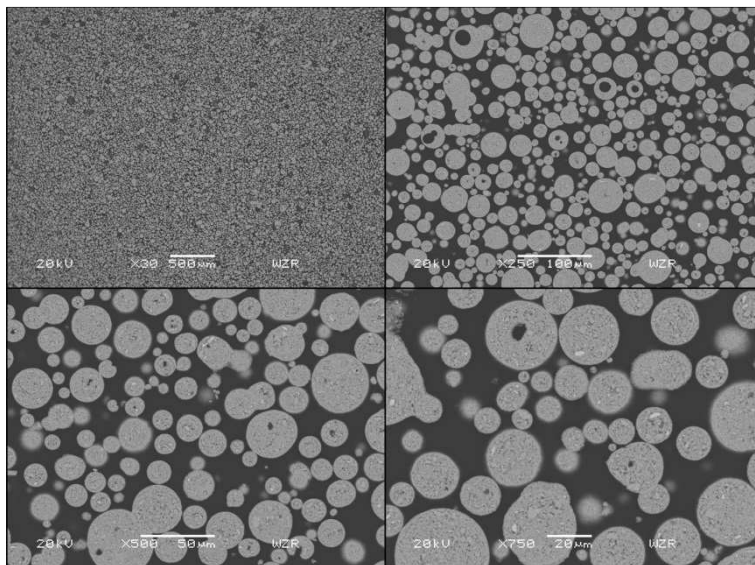


Abbildung 85: REM-Granulat 39, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Durch Verringerung des Bindergehaltes verbesserte sich die Viskosität und die Versprühbarkeit, jedoch enthält Granulat Nr. 40 (Abbildung 86) erneut einen höheren Gehalt an hohlen Granulaten

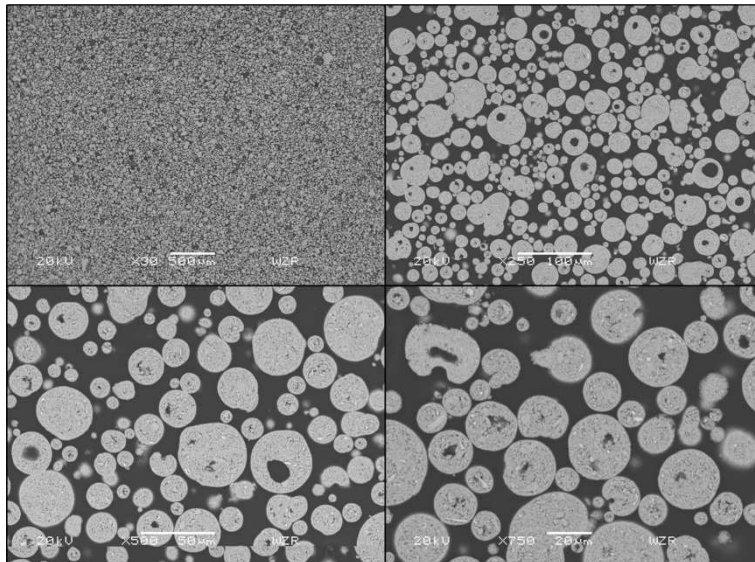


Abbildung 86: REM-Granulat 40, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Nach dem Versuch, mittels Variation des temporären Binder Gehaltes die Viskosität einzustellen wurde dieser Ansatz aufgrund der erneuten Verschlechterung der Granulate eingestellt und durch die Einstellung des richtigen Additiv A-11gehaltes ersetzt. Dies führte zunächst zu den in Abbildung 87 und Abbildung 88 gezeigten Granulaten, welche aufgrund nicht ausreichender Aufmahlung ($d_{90} > 2 \mu\text{m}$) eine zu hohe Korngröße aufweisen. Die Gestalt dieser Granulate ist vergleichbar mit Versuch 40. Der Sprühversuch selbst funktionierte jedoch wesentlich besser.

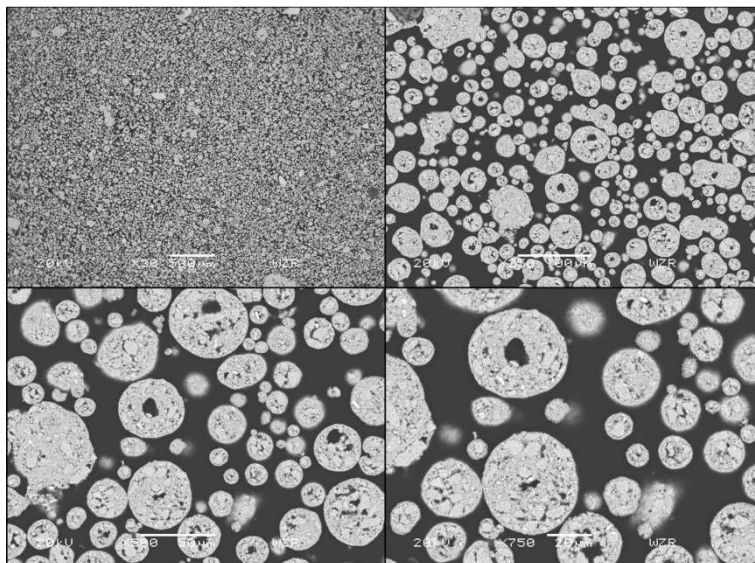


Abbildung 87: REM-Granulat 51, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

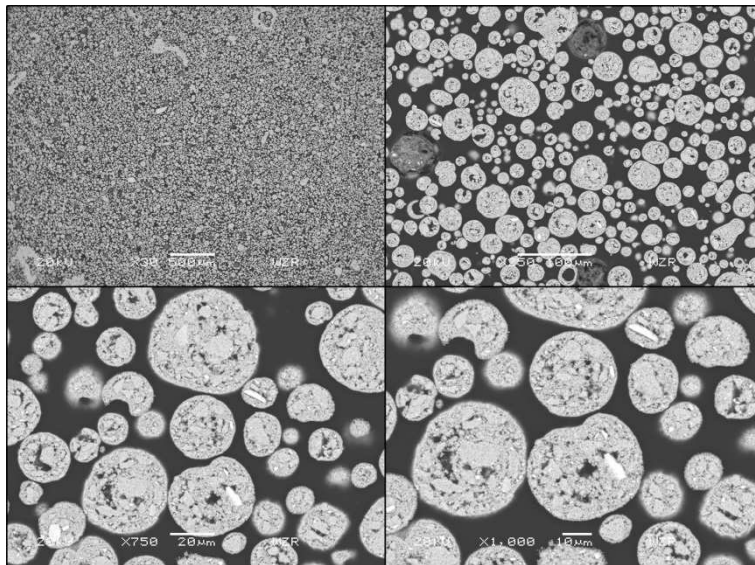


Abbildung 88: REM-Granulat 52, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 750-fach, 1000-fach vergrößert

Zu guter Letzt wurde auf der Grundlage der Versuche 51 und 52 ein Schlicker mit leicht erhöhtem Additiv A-11gehalt hergestellt, was zu einer Verbesserung der Aufmahlung führte. Das Granulat dieses Schlickers (Abbildung 89) hat eine höhere Homogenität als Granulat Nr. 40, ließ sich jedoch im Sprühprozess durch die hohe Viskosität etwas schlechter verarbeiten und brachte einen geringeren Ertrag.

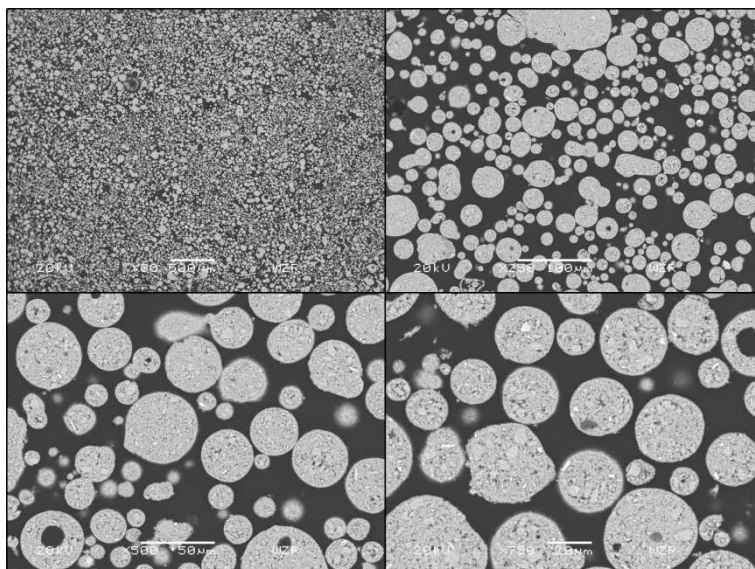


Abbildung 89: REM-Granulat 54, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, 750-fach vergrößert

Zum Vergleich mit einem industriell hergestelltem Granulat (TOSOH TZ 3YSE) wurde von diesem Material ein Anschliff hergestellt. Dieses wird in Abbildung 90 dargestellt. Die untere Reihe des Bildes stellt das TOSOH Granulat in 500-facher Vergrößerung mit dem in Versuch Nr. 54 hergestellten Granulat gleicher Vergrößerung gegenüber. Die Homogenität der gut ausgebildeten TOSOH Granulate ist höher, jedoch sind aufgebrochene und deformierte Granulate enthalten. Die Granulatgröße des TOSOH-Pulver befindet sich bereits in einem, für den 3D Druck, ungewünscht hohen Bereich, bei welchem ein d_{90} von $<100 \mu\text{m}$ einzuhalten ist.

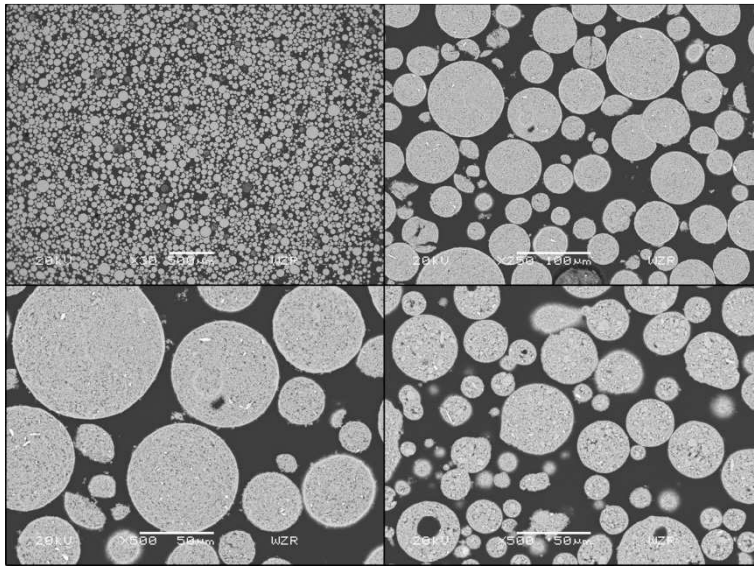


Abbildung 90: REM TOSOH TZ 3Y SE, obere Reihe: v.l.n.r. 30-fach, 250-fach, untere Reihe: 500-fach, Granulat 54, 500-fach

Schüttgütemessungen

Die Schüttgütemessungen des final hergestellten, Granulates Nr. 54 haben die in Tabelle 33 dargestellten Werte ergeben.

Tabelle 33 Ergebnisse der Schüttgütemessungen von Granulat Nr. 54

Schüttdichte g/cm^3	Schüttwinkel in °
1,28	37,7

4.6.1.5 Zusammenfassung und Bewertung

Für die Verwendung des Materials im 3D-Druck müssen verschiedene Voraussetzungen gegeben sein. Zum einen müssen die Schüttgut Kennwerte in einem passenden Bereich liegen, um einen guten Schichtauftrag zu garantieren. Tabelle 34 zeigt die ermittelten Werte im Vergleich mit denen aus Literatur und Erfahrungswerten. Die erreichten Werte liegen in etwa in den Spezifikationen, wobei optimale Werte hier immer vom verwendeten Material und dem Drucker abhängig sind. Die Granulatgrößenverteilung kann aufgrund des verwendeten organischen Bindemittels, welches wasserlöslich ist, nicht ermittelt werden. Es muss durch eine Schutzabsiebung von 100 µm garantiert werden, dass keine wesentlich größeren Granulate in dem Material enthalten sind.

Tabelle 34 Werte der Schüttgutmessung im Vergleich

	Erreichte Werte	Optimum für 3D-Druck
Schüttwinkel	37,7	35-43*

*Quelle: Erfahrungswerte WZR ceramic solutions GmbH

5 Zusammenfassung und Bewertung

5.1 Bewertung der Projektergebnisse

Abschließend ist zu sagen, dass es WZR durch das durchgeführte Projekt gelungen ist, die Eigenschaften der im 3D-Druck hergestellten Keramiken sehr deutlich zu verbessern.

Die Ausgangsbasis waren 3D-Drucker des Herstellers Z-Corp (jetzt 3D Systems), die zwar zur Herstellung von Keramikbauteilen genutzt werden, hierfür aber nicht entwickelt wurden. Das hat zur Folge, dass diese Drucker permanent gewartet werden müssen, bewegte Teile unterliegen einem extremen Verschleiß, wodurch sie in kurzen Intervallen getauscht werden müssen.

Der zu Projektbeginn in Betrieb genommene 3D-Drucker (Protoyp) des Herstellers 3d figo wurde gemeinsam mit dem Hersteller so weit optimiert, dass er jetzt als Technikumsdrucker konstant und zuverlässig Proben und erste Bauteile drucken kann. Parallel hierzu wurden von WZR passende Pulvermischungen und Tinten entwickelt. Für das Werkstoffsystem Al_2O_3 konnten Pulvermischungen auf Basis kommerzieller Rohstoffe entwickelt werden, für das Werkstoffsystem ZrO_2 musste in einen Sprühturm investiert werden, womit erfolgreich verdruckbare Mischungen entwickelt wurden. Die Entwicklung der Tinten erfolgte auf einer Lösemittelbasis, die mit dem XAAR-Druckkopf des Figulus verarbeitet werden kann. Der entscheidende Unterschied zu Tinten für Z-corp Drucker oder auch für andere 3D-drucker am Markt ist, dass WZR auf Basis seiner Patente partikelhaltige Tinten entwickelt und einsetzt. Hierdurch kann die Dichte der hergestellten Keramiken entscheidend erhöht werden, wodurch die Festigkeit signifikant verbessert werden kann. Dieser entscheidende Punkt konnte im Projekt entwickelt und dargestellt werden.

Mit diesen Ergebnissen konnte der 3D-Druckerhersteller voxeljet AG überzeugt werden, in die Zusammenarbeit mit WZR einzusteigen. In Kooperation mit WZR und 3D figo wurde eine maschinelle Ergänzung für Voxeljet-Drucker entwickelt und als sogenanntes CerPrint®-Kit in eine erste Maschine eingebaut. Dieses Kit umfasst eine Modifizierung des Pulverauftrages und vor allem einen XAAR-Druckkopf um partikelhaltige Tinten verdrucken zu können.

Um Patentstreitigkeiten zu vermeiden, hat 3d figo beschlossen, die Druckerentwicklung nicht weiterzuführen und keine weiteren 3D-Drucker zu verkaufen. Die Zukunft im Bereich pulverbettbasiertem 3D-Druck wird auch für 3d figo in der Zusammenarbeit mit voxeljet gesehen.

Die automatisierte Entnahme gedruckter Bauteile aus dem Bauraum konnte erfolgreich entwickelt werden: durch geschickte Nutzung vorhandener Hard- und Software-Lösungen konnte ein System zur Freilegung und nahezu vollständiger Wiederverwendung des genutzten Pulvers erreicht werden.

Die ursprüngliche Fokussierung auf das Thema Multi Material-Bauteile wurde, wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, aus den folgenden Gründen nicht zu Ende verfolgt: auf Seite des 3D-Druckers hätte die Ausstattung mit einem weiteren Druckkopf und vor allem der Programmierung der entsprechenden Software die Ressourcen des Herstellers 3d figo überschritten. Die im Vorfeld gemachten Überlegungen zeigten sich in der Realität als zu ambitioniert. Demgegenüber steht die Nachfrage des Marktes: WZR hat das Thema Multi-Material 3D-Druck von Keramik auf Messen, im Rahmen von Newslettern und in der direkten Ansprache mit Kunden beworben. Es kann zusammengefasst werden, dass derzeit das kommerzielle Interesse an diesem Thema nicht vorhanden ist. Das Feedback vom Markt zeigt, dass die Prozesstauglichkeit der Additiven Verfahren im Gesamtkontext der Keramikherstellung in den Fokus rückt. Dies deckt sich gut mit den Bestrebungen in anderen Industrien, die sich mit der additiven Herstellung von Metallen und Kunststoffen beschäftigen.

Für WZR bedeutet dies, dass der ursprüngliche Fokus also etwas verschoben werden musste, um das erklärte Ziel, nach Projektende Rohstoffe für das Pulverbett und Tinten zu verkaufen, nicht aus den Augen zu verlieren. Dieser Punkt wird ebenfalls als erfolgreich angesehen: aktuell werden für mehrere Kunden Werkstoffsysteme entwickelt, die WZR anschließend als Lieferant betreuen soll.

Es ist an dieser Stelle zusammenzufassen, dass WZR nach Abschluss des Projektes seine Position am Markt deutlich ausgebaut hat und im Bereich des pulverbettbasierten 3D-Drucks von Keramik europaweit führend ist. Dies spiegelt sich auch darin, dass WZR zunehmend Kundenprojekte europaweit durchführt.

5.2 Vergleich mit Stand der Technik

Stand der Technik zum Abschluss des Projektes ist, dass die Additive Herstellung keramischer Bauteile mittlerweile Stand der Technik ist (siehe Kapitel 3). Als Verfahren hat sich hier derzeit die Stereolithografie durchgesetzt. Mit den Geräteherstellern Lithoz, 3D Ceram und Admatec ist sogar ein Wettbewerb entstanden, was zu deutlichen Entwicklungsanstrengungen aller 3 Firmen führt. Der Fokus liegt auf kleinen komplexen Bauteilen aus Oxidkeramiken.

Die Firma Schunk bietet mittlerweile unter dem Markennamen IntriSiC® Keramikbauteile an, die mittels pulverbettbasiertem 3D-Druck hergestellt werden⁶. Offensichtlich konzentriert sich dieser Hersteller auf den Werkstoff SiSiC. Zu dessen Herstellung wird ein poröses SiC-Bauteil hergestellt, das bei Temperaturen oberhalb 1500°C mit flüssigem Silicium infiltriert und somit verdichtet wird. Im Unterschied zu WZR wird keine partikelhaltige Tinte verdruckt. Entsprechend sieht WZR Schunk auch nicht als Konkurrenten an, vielmehr wurde durch das Marketing von Schunk das Thema 3D-Druck von Keramik nochmals stärker in den Vordergrund gebracht, wovon WZR deutlich profitieren konnte.

Mit voxeljet steht zum Projektabschluss ein großer kommerzieller Druckerhersteller bereit, was eine deutliche Weiterentwicklung gegenüber dem Zeitpunkt der Projektbeantragung darstellt. Zusammen mit diesem Hersteller kann WZR sein Konzept zum 3D-Druck mit partikelgefüllten Tinten optimal umsetzen.

5.3 Ausblick

Die im Rahmen des Entwicklungsprojektes durchgeführten Arbeiten müssen im nächsten Schritt in die Praxis überführt werden. Dann geht es um Reproduzierbarkeit der Verarbeitungseigenschaften, um QS-Themen und um die Verbesserung von Eigenschaften.

⁶ https://www.schunk-group.com/de/newsbereich/detailseite/cc_news/show/News/keramik-bauteile-aus-dem-3d-drucker/

Die Werkstoffsysteme Al_2O_3 und ZrO_2 sind für den Markt sehr relevant. Jedoch zeigt es sich, dass zunehmend Kunden nach individuellen Werkstoffen fragen, sodass die Entwicklung von neuen Rohstoffsystemen weitergeht.

Im Bereich der Additiven Fertigung ist das Thema Qualitätssicherung der Herstellung, Normung und Weiterentwicklung von Systemen ein großes Thema. Es zeigt sich, dass WZR als mittlerweile renommiertes Player in diese Prozesse für Keramiken eingebunden wird.