

# **Laser-Materie-Wechselwirkung beim Selektiven Laser Sintern von Keramik**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Thomas Mühler

aus Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

23.08.2017

---

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen G. Heinrich

Mitberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Günster

---

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Thomas Mühler



---

## Danksagung

Besonders danken möchte ich Herrn Professor Jürgen G. Heinrich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, sein stetes Vertrauen in meine Arbeit sowie für die Betreuung meiner Dissertation.

Herrn Professor Jens Günster danke ich nicht nur für die Übernahme des Koreferates sondern ebenfalls für die jahrelange Unterstützung vor und während meiner Promotionsphase sowie den vielen Diskussionen und Anregungen, welche u.a. zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit führten.

Ich möchte weiterhin den Mitarbeitern des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe und im Besonderen der Arbeitsgruppe Keramik für das nette und häufig heitere Arbeitsklima danken.

Meinen Eltern, ihr habt es nicht immer leicht mit mir gehabt. Vielen Dank für Alles!

Meiner Frau und meinen zwei tollen Kindern, die viel zurückstecken mussten und mich in jeder Lebenslage ohne jegliche Einschränkung unterstützt haben.



---

*„Phantasie ist wichtiger als Wissen,  
denn Wissen ist begrenzt.“*

*Albert Einstein*





## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen der Laser-Materie-Wechselwirkung keramischer Werkstoffe und zeigt einen neuen Weg der additiven Fertigung auf. Für gewöhnlich geschieht der Teileaufbau Schicht für Schicht. Im Folgenden wird jedoch gezeigt, wie durch Selektives Volumen Sintern (SVS) in einem kompakten Grünkörper aus keramischem Pulver direkt ein Bauteil generiert werden kann. Um mit Laserlicht in das Volumen eines keramischen Pulvers eindringen zu können, ist es notwendig, die Lichtstreuungseigenschaften des Pulvers zu untersuchen. Im Vergleich zu Polymeren und Metallen besitzen Keramiken eine Bandlücke und bieten dafür ein breites transparentes optisches Fenster, welches typischerweise im Wellenlängenbereich von 0,3 bis 5  $\mu\text{m}$  liegt. Dazu wurden optische Untersuchungen an uniaxial und isostatisch gepressten Grünkörpern sowie an dünnen Siliciumdioxidschichten durchgeführt. Die Schichten wurden mittels Dip- und Spray-Coating auf Kieselglasobjektträger aufgebracht. Als Funktion der Schichtdicke und Partikelgröße wurden die Transmissions- und Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 0,5 und 2,5  $\mu\text{m}$  aufgezeichnet. Durch die Wahl des richtigen Verhältnisses zwischen Partikelgröße und Wellenlänge der einfallenden Laserstrahlung ist es möglich, das Laserlicht in das Volumen eines Grünkörpers eindringen zu lassen. Hierbei spielt neben der Partikelgröße der Pulver und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes noch die Oberflächenrauigkeit sowie Dichte bzw. Porosität der Grünkörper eine wesentliche Rolle. Es wird gezeigt, dass die Eindringtiefe des einfallenden Laserlichtes in gepresste, oberflächlich polierte, Grünkörper deutlich höher als die in aufgetragene Schichten ist, da infolgedessen die Streuung an der Oberfläche signifikant reduziert wird. Um die Laserenergie in das Volumen eines Grünkörpers zu übertragen, muss neben der Minimierung der Lichtstreuung des Grünkörpers, ebenso das Transmissions-Absorptions-Verhalten so eingestellt werden, dass die Laserenergie gezielt im Volumen des Grünkörpers in Wärme umgesetzt werden kann. Hierfür wurden Absorber so eingesetzt, dass die Laserstrahlung nicht oberflächlich sondern lokal im Volumen des Grünkörpers absorbiert wurde. Desweiteren muss ausreichend Absorbermaterial zwischen den Partikeln

---

vorhanden sein, um entsprechend viel Laserenergie im Inneren des Grünkörpers umzusetzen, damit eine diffusionsgetriebene Verfestigung des Pulveraufwerks vonstattengehen kann. Der Laserenergieeintrag sowie eine lokale Sinterung im Grünkörpervolumen konnte in Experimenten gezeigt werden. Das heißt, dass hierdurch ein Weg zum direkten Schreiben von Strukturen im Volumen eines Grünkörpers aufgezeigt wird.

Desweiteren wird der Laserenergieeintrag über die Oberfläche eines keramischen Grünkörpers beschrieben. Dies ist typischerweise für keramische Rohstoffgemische der einzige Weg, Energie ins Bauteil einzutragen, da diese Rohstoffgemische auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung in keinem Wellenlängenbereich Lichttransmission zulassen. Für die Untersuchungen kamen Feinfeuerton und Vitreous China Massen zum Einsatz. Es wird gezeigt, wie Wärme mittels Selektiven Laser Sintern (SLS), beim schichtweisen additiven Aufbau mittels Lagenweiser Schlicker Deposition (LSD), homogen in die Schichten eintragen werden kann. Durch die Beschreibung der Laserleistung als eine Funktion der Scanvektorenlänge beim Selektiven Laser Sintern wird der Laserenergieeintrag in die aufgetragenen Pulverschichten so angepasst, dass ein homogenes Gefüge über den gesamten additiv gefertigten Körper eingestellt werden konnte. Weiterführend wurde der selektive Lasersinterprozess so auf die Materialien angepasst, dass die generativ gefertigten Bauteile nach dem Herauslösen aus dem Pulverbett noch eine hohe Sinteraktivität besaßen. Somit konnten Bauteile hergestellt werden, welche im Nachbrand zu dichten Keramiken gesintert werden konnten.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1    Additive Fertigung in der Keramik.....	4
1.1.1    3D-Druck.....	4
1.1.2    Stereolithographie.....	7
1.1.3    Robocasting.....	8
1.1.4    Lagenweise Schlicker Deposition (LSD).....	10
<b>2. Theorie und Grundlagen zur Laser-Materie-Wechselwirkung</b> .....	<b>15</b>
2.1    Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie .....	15
2.2    Grundlagen der Lasertechnik .....	18
2.3    Optische Eigenschaften reiner Oxidkeramiken.....	21
2.4    Optische Eigenschaften von keramischen Rohstoffgemischen .....	29
<b>3. Experimentelles</b> .....	<b>32</b>
3.1    Laserenergieeintrag ins Volumen eines Grünkörpers.....	32
3.1.1    Charakterisierung und Aufbereitung der Ausgangspulver .....	32
3.1.2    Optische Eigenschaften von Siliciumdioxid-Grünkörpern und – Schichten .....	34
3.1.3    Laserversuche an Siliciumdioxid-Grünkörpern.....	43
3.2    Laserenergieeintrag über die Oberfläche eines Grünkörpers.....	45
3.2.1    Charakterisierung der Ausgangspulver .....	46
3.2.2    Thermographische Untersuchung der Laserleistung- Scanvektorenlängenabhängigkeit.....	49
3.2.3    Mikrostrukturelle Untersuchung der Laserleistung- Scanvektorenlängenabhängigkeit.....	50

---

<b>4. Auswertung und Diskussion.....</b>	<b>56</b>
4.1 Laserenergieeintrag ins Volumen eines Grünkörpers.....	56
4.1.1 Optische Eigenschaften von Siliciumdioxid-Grünkörpern.....	58
4.1.2 Optische Eigenschaften dünner Siliciumdioxid-Schichten.....	68
4.1.3 Laserversuche an Siliciumdioxid-Grünkörpern.....	82
4.2 Laserenergieeintrag über die Oberfläche eines Grünkörpers .....	92
4.2.1 Modellbildung zur Scanvektorenlängenabhängigkeit beim Selektiven Laser Sintern.....	94
4.2.2 Thermographische Untersuchung der Laserleistung-Scanvektor- längenabhängigkeit .....	102
4.2.3 Mikrostrukturelle Untersuchung der Laserleistung- Scanvektorabhängigkeit.....	109
<b>5. Fazit.....</b>	<b>136</b>
<b>6. Literatur .....</b>	<b>140</b>

## 1. Einleitung

Der heutzutage geläufige Begriff der Additiven Fertigung, englisch „*Additive Manufacturing*“ (AM) ist ein Überbegriff, der viele aus der Historie entsprungenen Bezeichnungen zusammenfasst, wie die „Solid Freeform Fabrication“ (SFF), das „Rapid Prototyping“ (RP) sowie unter anderem auch den „3D-Druck“. All diese Verfahren beschreiben eine Technologie, die durch gezielte Materialzuführung direkt oder indirekt dreidimensionale Bauteile schichtweise generiert. Die Strukturinformationen für die Aufbaugeometrie entspringen aus einem virtuellen 3D-CAD-Modell. Die Informationen werden an die additive Fertigungsmaschine übermittelt, welche diese direkt verarbeitet und ein 3D-Modell aufbaut [1–5]. Dieses Verfahren ist in der ASTM F2792-12a (*Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*) als: „*Process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies, such as traditional machining*“ definiert [6].

Der grundlegende Gedanke hinter der additiven Fertigungstechnologie basiert auf der Auswahl eines virtuellen 3D-Modells, sowie der Definition des richtigen Materialsystems zur Teilefertigung. Idealerweise entsteht durch den Aufbau ein fertiges Produkt, welches keiner nachfolgenden Fertigungsschritte bedarf. Die grundsätzliche Machbarkeit des Aufbaus von Teilen mit beliebiger Geometrie und ohne weitere Anpassung des Herstellungsprozesses ist für Polymere, Metalle und auch zum Teil für Keramiken bereits Stand der Technik. [7–16] Zu Beginn der Entwicklung der additiven Fertigung stand die Herstellung individueller Prototypen ohne aufwendige Prozessschritte im Vordergrund, wie sie auf konventionellem Wege notwendig sind. Hierbei sollte die Vorlaufzeit zur Einführung neuer Produkte reduziert werden. Durch die Dezimierung des Herstellungsaufwandes mittels additiver Fertigung wurde die Zeitspanne zwischen Bauteildesign, -prüfung und Implementierung verkürzt. In den 80er und 90er Jahren des letzten Jahrhunderts stand für die additive Fertigung die Flexibilität des Designs im Vordergrund [17]. Heutzutage liegt jedoch das Hauptaugenmerk auf den physikalischen Eigenschaften der generativ gefertigten Bauteile, welche sich teilweise nur durch additive Verfahren einstellen lassen. Die additive Fertigung wurde ursprünglich für

Polymere und Metalle entwickelt und wird mittlerweile in der Industrie sehr erfolgreich eingesetzt. Selbst Multimaterialstrukturen sowie Funktions- und gradierte Mischwerkstoffbauteile können mittels additiver Fertigung generiert werden [1; 18]. Der Markt für die additive Fertigung im Bereich der Keramik ist derzeit noch klein und liegt in der industriellen Anwendung deutlich hinter dem für Metalle und Polymere. Die additive Fertigung wurde für Metalle und Polymere entwickelt, d.h. dass die additiven Fertigungssysteme für diese Materialien ausgelegt waren. Mit den bestehenden Systemen keramische Bauteile generativ zu fertigen, ist nicht ohne weiteres möglich. Schon bei der konventionellen Herstellung von Bauteilen unterscheidet sich der Fertigungsweg von Keramiken zu anderen Werkstoffklassen wesentlich. Im metallurgischen Prozess können die Metalle auf Grund ihrer plastischen Verformbarkeit nach der Hochtemperaturbehandlung, Einschmelzen und Gießen noch nahezu beliebig viele weitere Formgebungsprozesse durchlaufen. Beim keramischen Prozess erfolgt die Formgebung jedoch vor der Hochtemperaturbehandlung (Sintern, Brennen) [19].

Für alle Materialklassen stellt sich in der additiven Fertigung immer die Frage, wann hat die additive Fertigung grundsätzlich eine Chance, in Industrie bzw. in der Produktion eine Anwendung zu finden? Die etablierten Fertigungsverfahren werden nicht einfach durch die additive Fertigung abgelöst, da diese Systeme zum Einen bewährt und zum Anderen auch meist durch einen hohen finanziellen Aufwand intergriert wurden sind. Somit ist die einfachste Möglichkeit der additiven Fertigung Fuß zu fassen, wenn es keine Alternativen zur additiven Fertigung bei der Herstellung eines Bauteiles gibt.

### **Mögliche Wege der additiven Fertigung in den industriellen Einsatz**

Der wohl bekannteste Vorteil der additiven Fertigung liegt in der Herstellung von Anschauungsmodellen. Es ist immer ein Unterschied, ob ein Bauteil als CAD-Modell auf dem Computerbildschirm präsentiert wird oder ob es, auch wenn das Bauteil nicht aus dem gewünschten Endmaterial besteht, als reales Bauteil zum Anfassen zur Verfügung steht. Früher standen Prototyp und Anschauungsmodell auf einer Ebene. Dies hat sich im Laufe der Jahre jedoch gewandelt und für



Prototypen besteht mittlerweile der Anspruch, in Materialeigenschaften und Performance den später in Serie hergestellten Bauteilen in Nichts nachzustehen. Dies ist im Bereich der Metalle und Polymere bereits Realität und wird vereinzelt auch für keramische Bauteile realisiert. Für die Einführung neuer Bauteilgeometrien in die Produktion müssen häufig neue teure Werkzeuge zur Formgebung bereitgestellt werden. Die Werkzeugkosten sinken mit zunehmender Stückzahl der hergestellten Bauteile. Dies bedeutet, dass für geringe Stückzahlen die Werkzeugkosten pro Bauteil deutlich höher sind als für hohe Stückzahlen. Abb. 1.1 spiegelt den prinzipiellen Kostenvergleich zwischen additiver Fertigung und traditioneller Fertigung wieder. Bei der additiven Fertigung sind die Kosten pro Bauteil immer konstant und gewöhnlich für geringe Stückzahlen niedriger als bei traditionellen Fertigungsverfahren. Wie in Abb. 1.1 dargestellt, schneiden sich bei einer bestimmten Stückzahl die Funktionen in einem Punkt. Wenn eine Bauteilserie über dieser Stückzahl hinaus produziert werden soll, ist die traditionelle Fertigung immer günstiger als die additive. Unterhalb dieser Stückzahl hat die additive Fertigung eine Möglichkeit, in der Produktion Einzug zu halten. Dies gilt insbesondere für Kleinserien oder Sonderanfertigungen, welche einem schnellen Designwechsel unterliegen.

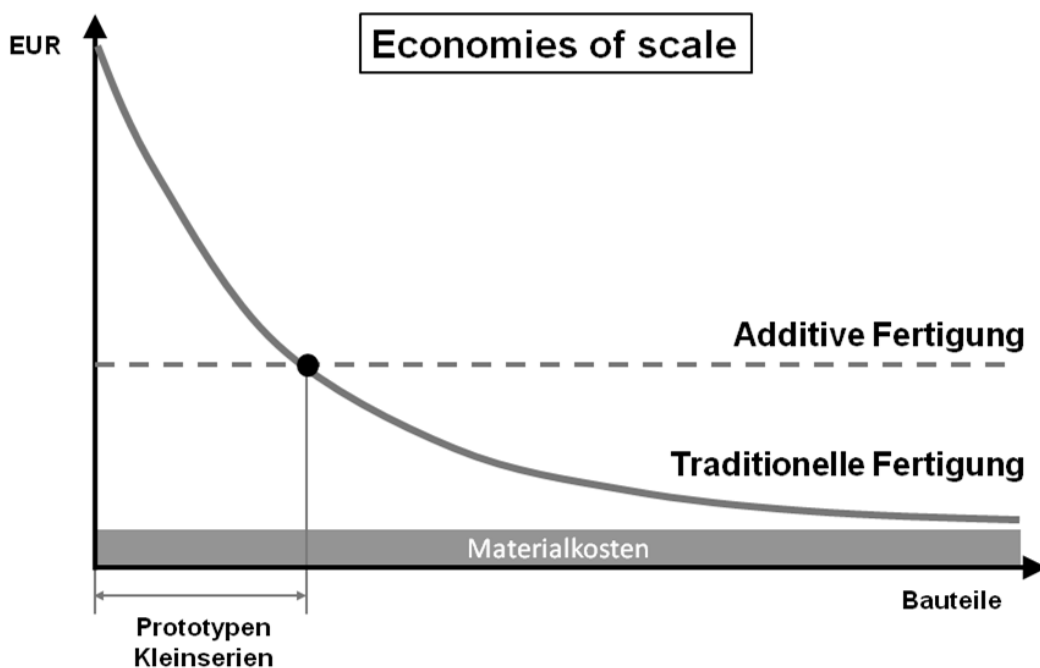


Abb. 1.1: Vergleich des Economies of Scale zwischen additiver Fertigung und traditioneller Fertigung [20]

An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die additive Fertigung konventionelle Verfahren nicht ablösen, sondern unterstützen soll und neue Produkte bzw. Produktdesigns erst ermöglicht und dadurch den Weg ebnet, Bauteile mit komplexen, filigranen Geometrien zu generieren.

Bei Größe und Komplexität der Bauteile scheint der additiven Fertigung kaum eine Grenze gesetzt zu sein. Von kleinen und komplexen bis hin zu sehr großen Bauteilen, welche gerade im keramischen Bereich konventionell nicht herstellbar sind, kann die additive Fertigung die Breite der Formgebung in der Keramik erweitern. Einige additive Fertigungsverfahren sind relativ einfach im Aufbau und somit in ihrer Bauraumgröße upscalebar. D.h. dass in Zukunft keramische Teile in neuen und größeren Dimensionen hergestellt werden können.

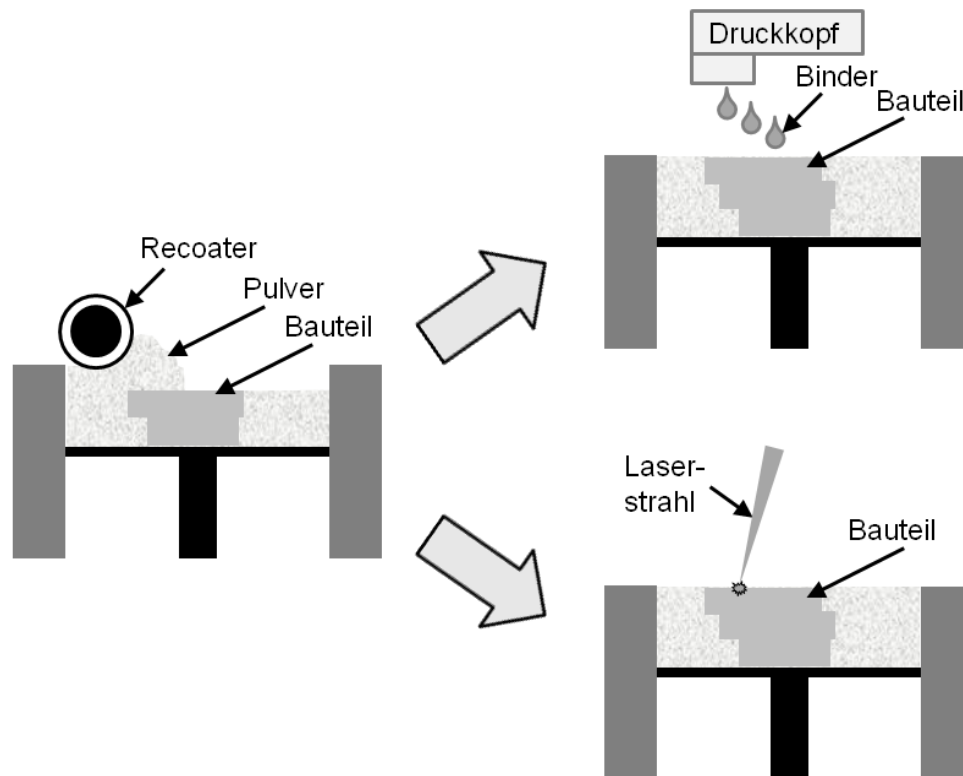
## **1.1 Additive Fertigung in der Keramik**

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an additiven Fertigungsverfahren zum Aufbau dreidimensionalen keramischen Bauteilen entwickelt. Hierbei wird zwischen pulver-, schlicker- und pastenbasierten Verfahren unterschieden. Im Gegensatz zu Metallen und Polymeren, bei denen nach der additiven Generierung teilweise „ready to use“ Bauteile aufgebaut worden [11; 21–23], wird in der Keramik der additive Aufbau nur zur Formgebung und Herstellung keramischer Grünkörper genutzt. Ein dichtes keramisches Bauteil direkt durch additive Fertigung zu erzeugen, ist derzeit nicht möglich. Die meisten additiven Verfahren sind in der Lage poröse keramische Bauteile zu generieren. Dabei werden Bauteilgrößen im Millimeter bis Meterbereich bereits abgedeckt. Die generative Herstellung dichter keramischer Bauteile beschränkt sich derzeit auf Bauteilgrößen im einstelligen Zentimeterbereich.

### **1.1.1 3D-Druck**

Das wohl bekannteste Verfahren der generativen Fertigung ist der 3D-Druck. In der pulverbasierten additiven Fertigung mittels 3D-Druck werden rieselfähige

Pulver schichtweise aufgetragen. Im ersten Schritt wird eine Pulverschicht mittels eines Recoaters auf eine Arbeitsfläche aufgetragen, Abb. 1.2 links, und anschließend die entsprechende Information in die Schicht geschrieben. Diese beiden Schritte werden wiederholt bis das Bauteil vollständig aufgebaut ist.



**Abb. 1.2:** Links: Pulverauftrag beim pulverbasierten 3D-Druck; rechts oben: Lokales Vernetzen des Pulverbettes mittels Binderdruck; rechts unten: Lokales Versintern/Verschmelzen des Pulverbettes

Die Informationen, welche in die einzelnen Schichten geschrieben werden, entsprechen dem Querprofil des am Computer generierten und für die Informationsübertragung gesliceten CAD-Modells. Nach dem Aufbau kann das Bauteil problemlos aus dem Pulverbett entfernt und gereinigt werden. Die Art und Weise des Übertragens der Information in die Schicht ist prozessspezifisch unterschiedlich [1]. Die beiden bekanntesten und weltweit am häufigsten angewandten Prozesse sind das „Three-dimensional printing“ (3DP) [24] und das „Selektive Laser Sintern“ (SLS) [25]. Die Meilensteine in der Drucktechnologie wurden mit dem Patent „Three-Dimensional Printing Techniques“ von Sachs et al., siehe Abb. 1.2 rechts oben, im Jahre 1993 [26] und mit dem Patent von Deckard „Method and Apparatus for Producing Parts by Selective Sintering“ im Jahre 1989,

siehe Abb. 1.2 rechts unten, gelegt [27]. Mit dieser Technologie konnten Pulver zu mehr oder weniger dichten Bauteilen vernetzt, versintert oder verschmolzen werden [1; 28–30].

### **Vorteile**

Mit diesem Verfahren ist es möglich rieselfähige Pulver großflächig aufzutragen und meist mittels Einbringen von flüssigen Bindern, das Pulverbett lokal zu vernetzen. Durch den Einsatz von Druckköpfen mit mehreren hundert einzelnsteuerbaren parallel arbeitenden Düsen können heutzutage Arbeitsfelder von 6 m x 6 m x 6 m innerhalb einer Minute lokal vernetzt werden. Diese Technologie ist derzeit die schnellste Methode, Bauteile additiv zu fertigen. Der Anwendungsbereich ist vielfältig: von der Erstellung von komplexen Geometrien in der Kunst, für außergewöhnliches Geschirr [31] und besonders in der Generierung von Knochenersatzstrukturen (Scaffolds) [32; 33]

### **Nachteile**

Der pulverbasierte Schichtauftrag ist an rieselfähige Pulver gebunden. Das heißt, diese Pulver können nicht beliebig fein sein, da diese sonst agglomerieren und ein Schichtauftrag nicht mehr möglich ist. Um im keramischen 3D-Druck Schichten auftragen zu können, müssen die Pulver zumindest eine Partikelgröße von etwa 50 µm aufweisen. Desweiteren liegt beim pulverbasierten Schichtauftrag die Pulverbettpackungsdichte unter 50 %. Dadurch ist es nahezu unmöglich, Keramiken in der nachfolgenden thermischen Behandlung dicht zu sintern. Um die Dichte der porösen Grünkörper zu erhöhen, werden diese zum Beispiel von Porzellan durch einen übermäßigen Anteil an Glasur beim Brennen infiltriert [31]. Das Infiltrieren von porösen generativ gefertigten Keramiken ist das am meisten verwendete Verfahren, um die Dichte zu erhöhen. Ein weiterer Nachteil des pulverbasierten Schichtauftrags ist, dass relativ lose Pulverbett. Die mechanische Unterstützung des Pulverbettes für die aufzubauende Struktur ist nur gering, somit müssen immer Supportstrukturen in das Pulverbett eingebracht werden, welche nachträglich von Bauteil wieder entfernt werden müssen [34].

### 1.1.2 Stereolithographie

Eines der in der Keramik bekanntesten Verfahren zur generativen Fertigung von keramischen Bauteilen ist die Stereolithographie. Es ist ein schlickerbasiertes Verfahren, bei dem ein photopolymerisierbarer keramischer Schlicker schichtweise aufgetragen wird, Abb. 1.3 a). Der Schlicker besteht typischer Weise aus Monomeren, einem Photoinitiator und Additiven zur Dispergierung des keramischen Pulvers. Der Anteil des keramischen Pulvers liegt zwischen 40 und 60 Vol-% [35–37]. Um die über ein CAD-Modell vordefinierten Muster in die einzelnen Schichten zu übertragen, werden diese mittels eines UV-Licht-Projektors bestrahlt. Die belichteten Bereiche werden mittels Photopolymerisation miteinander vernetzt, Abb. 1.3 b) [3; 5; 38; 39].

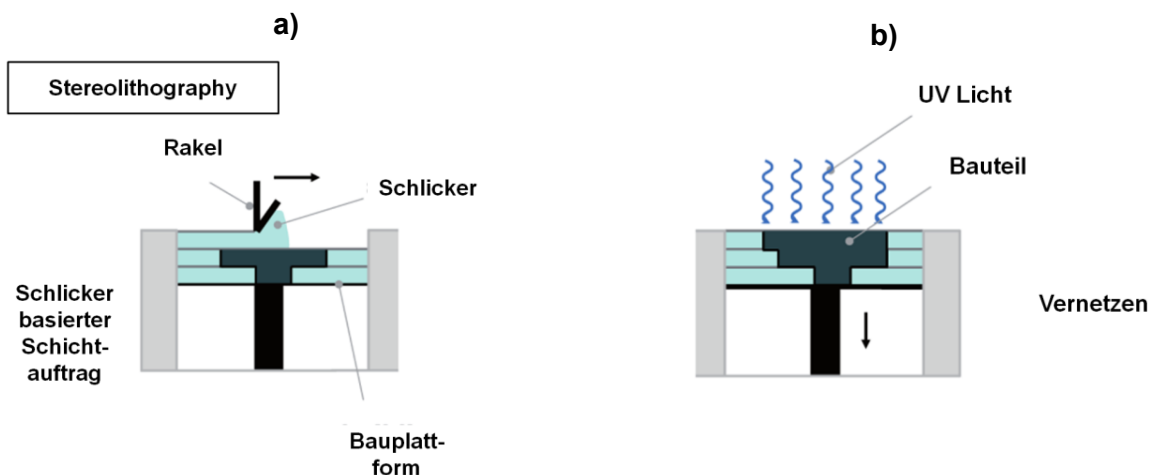


Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Stereolithographie-Prozesses a) Schichtauftrag und b) Vernetzung der Schichten mittels Photopolymerisation [1]

Die dreidimensionalen Bauteile werden direkt in der keramischen Suspension aufgebaut. Die so generierten Bauteile werden nach Beendigung dieses Prozesses aus der Suspension entnommen, getrocknet, entbindert und anschließend dicht gesintert.

#### **Vorteile**

Die Bauteile haben nach dem Entbindern eine Dichte von ca. 55 % und lassen sich bis zu 99% TD dicht sintern [13]. Mit diesem Verfahren lassen sich Prototypen und Kleinserien mit Bauteilen nahezu beliebiger und sehr filigraner Struktur

generieren, siehe Abb. 1.4. Dabei sind Strukturen mit einer Auflösung von 200  $\mu\text{m}$  möglich [38].

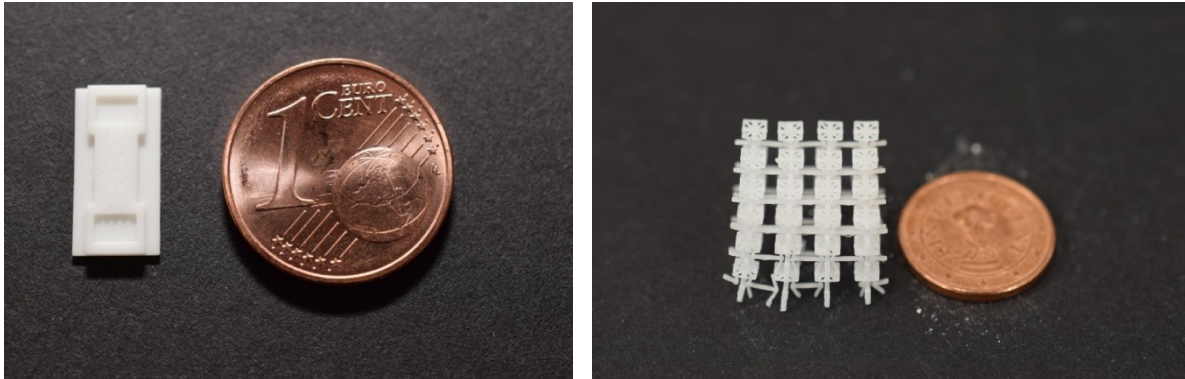


Abb. 1.4: Links: Mini-Reaktor; Rechts: Auxetische keramische Struktur; Strukturen mittels LCM-Technologie hergestellt; Bilder wurden von der Firma Lithoz (Lithoz GmbH, Österreich) zur Verfügung gestellt

### **Nachteile**

Da die Struktur direkt in der Suspension aufgebaut wird, kann diese die zu generierende Struktur mechanisch nicht unterstützen. Das heißt, es muss eine Supportstruktur neben der zu generierenden Struktur aufgebaut werden. Desweiteren stellt der Entbinderungsprozess eine Herausforderung dar. Auf Grund des hohen Organikanteils können Strukturen nur mit begrenzter Wandstärke aufgebaut werden, da das Bauteil andernfalls während des Entbinderns zerstört würde. Mit zunehmender Wandstärke der Strukturen steigt ebenfalls die Entbinderzeit an, welche bei bis zu eine Woche betragen kann.

### **1.1.3 Robocasting**

Beim Filament extrudierenden 3D-Druck wird ein Körper direkt und ohne umliegendes Pulverbett generiert. Dieses Verfahren wird hauptsächlich zur Herstellung poröser Strukturen verwendet. Durch eine Extrusionsnadel wird eine viskose keramische Paste gepresst und in Form eines Filaments auf der Bauplattform aufgetragen, siehe Abb. 1.5.

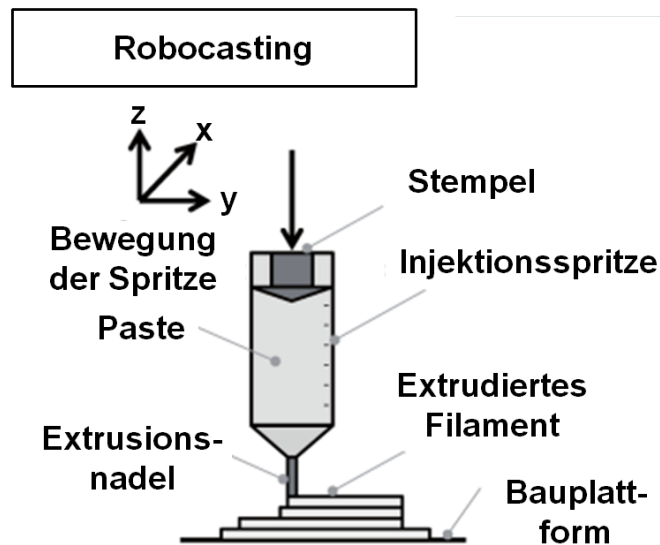


Abb. 1.5: Schematische Darstellung des Robocasting-Prozesses [1]

Hierbei ist die richtige Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Paste essentiell, um Deformationen des Bauteils nach dem Extrudieren sowie das Verformen einzelner Filamente zu vermeiden, besonders dann wenn diese gewisse Hohlräume überbrücken müssen, was typischer Weise für poröse Strukturen notwendig ist [40]. Diese Technik wurde original von Cesarano und Calvert unter „Freeforming objects with low-binder slurry“ patentiert [41] und wird heute als „Robocasting“ bezeichnet. Es gibt noch weitere Technologien wie „Direct Ink Writing“ (DIW) und „Fused Deposition Modeling“ (FDM), welche nach diesem grundlegenden Prinzip arbeiten [1; 5].

### **Vorteile**

Robocasting ist ein kontinuierlicher Prozess, welcher Strukturen direkt aufbaut und im Gegensatz zum indirekten 3D-Druck kein zusätzliches Pulverbett benötigt [42]. Es können mit diesen Verfahren sehr feine Strukturen mit angepasster Porosität erzeugt werden, wobei die Filamente selbst je nach Anwendung porös oder auch dicht gesintert werden können.

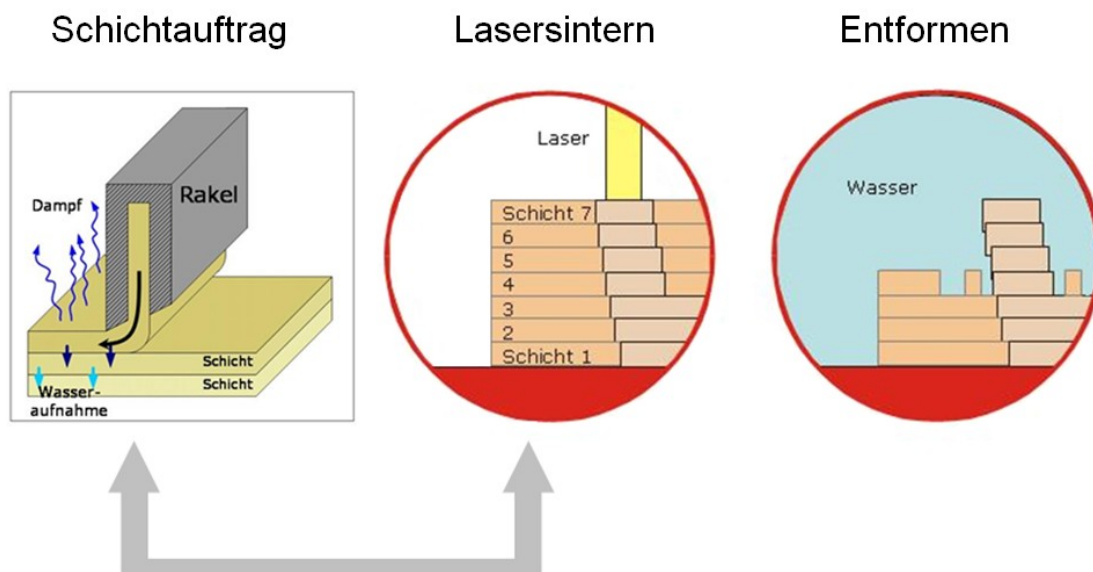
## **Nachteile**

Um die rheologischen Eigenschaften der Pasten anzupassen, ist für gewöhnlich ein großer Anteil an organischen Additiven notwendig. Dies beschränkt in den meisten Fällen den Filamentdurchmesser, da die Additive nach dem Aufbau, ähnlich wie bei der Stereolithographie, wieder ausgebrannt werden müssen. Desweiteren ist durch den Filamentdurchmesser die Flexibilität des Prozesses eingeschränkt, da die minimale Auflösung dadurch vorgegeben wird. Zwischen Filamenten, die gestapelt werden, bildet sich ein Interface, wodurch es an den Auflagepunkten zu Gefügeinhomogenitäten kommt.

### **1.1.4 Lagenweise Schlicker Deposition (LSD)**

Die Lagenweise Schlicker Deposition ist Ausgangspunkt der Untersuchungen für diese Arbeit. Es ist ein Verfahren, welches Suspensionen mit geringem Anteil an organischen Additiven zum Schichtauftrag verwendet. Im Vergleich zum Trockenpulverauftrag wird durch den schlickerbasierten Schichtauftrag ein Pulverbett mit höherer Packungsdichte aufgebaut [43]. Das an der TU – Clausthal entwickelte LSD-Verfahren wurde im Jahre 2001 in den Vereinigten Staaten zum Patent angemeldet und im Jahr 2004 unter der Bezeichnung 6,827,988 B2 erteilt [44]. Die Technologie wurde in mehreren Studien und Doktorarbeiten weiterentwickelt und stetig verbessert. Das LSD Verfahren trägt keramische Grünsichten über eines dem Foliengießen angelehnten Verfahrens auf und verwendet gleich dem selektivem Sintering einen Laser zur lokalen Verfestigung oder Versinterung der keramischen Grünsichten. Seit der Einführung dieser Technologie wird in Machbarkeitsstudien die Herstellung keramischer Bauteile nachgewiesen. Hierbei wurden u.a. Suspensionen aus Porzellanmassen, technischen Keramiken und Biowerkstoffen aufgetragen und untersucht [45–53]. In Abb. 1.6 ist das grundlegende Prinzip der laserbasierten LSD-Technologie schematisch dargestellt.

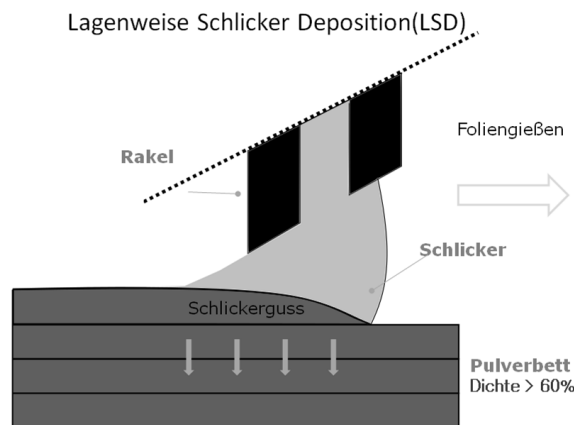




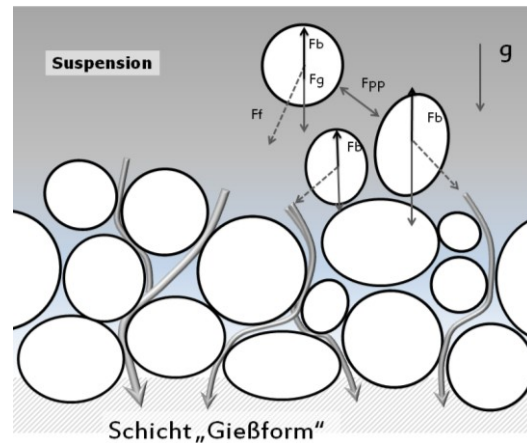
**Abb. 1.6: Prozessschritte der laserbasierten lagenweisen Schlicker Deposition (LSD) [7; 52]**

In Schritt 1 wird eine Schlickerschicht mittels Rakel auf einem beheizten Tisch aufgetragen, im zweiten Schritt wird jede aufgetragene Schicht vollständig ausgetrocknet und anschließend mit einem Laser lokal gesintert. Im dritten Schritt wird der gesinterte Körper von dem ihn umschließenden ungesinterten Pulverbett herausgelöst. Als Lösungsmittel dient an dieser Stelle für gewöhnlich Wasser [7].

Die Besonderheit des LSD Prozesses ist es, ein Pulverbett in Kombination mit einem Foliengieß- und Schlickergussprozesses aufzubauen. Wie in Abb. 1.7 verdeutlicht, besteht die lagenweise Schlicker Deposition aus einem Foliengießprozess, um das Pulverbett Schicht für Schicht aufzutragen. Die hohe Grünkörperdichte wird jedoch durch einen weiteren während des Schichtauftrags ablaufenden Prozess erreicht, dem Schlickerguss. Die einzelne Schicht wird zwar nass aufgetragen, jedoch anschließend getrocknet. Somit entsteht ein saugfähiges Pulverbett, welches ähnlich einer Gießform beim Schlickerguss agiert. Beim Auftrag einer neuen Schicht auf das bereits getrocknete offenporige Pulverbett wird dem durch eine Rakel deponierten Schlicker aufgrund der Kapillarkräfte des unterliegenden Pulverbettes das Wasser entzogen. Somit bildet sich eine weitere fest mit dem unterliegenden Pulverbett verbundene Schicht. Die Grünschichten haben eine Pulverpackungsdichte von über 60%, welche der des konventionellen Schlickergusses gleicht.



**Abb. 1.7: Schematische Darstellung des LSD Schichtauftrags [Zocca 2016. pers. Mitteilung]**



**Abb. 1.8: Prinzipskizze zum Verhalten der Partikel in einer keramischen Suspension beim Schlickerguss [1]**

Die Mechanismen, die zu einer hohen Packungsdichte durch den Schlickerguss führen, sind in der Prinzipskizze Abb. 1.8 dargestellt. Auf jedes einzelnes Partikel wirken zu jedem Zeitpunkt mehrere Kräfte:

$F_{pp}$  = Partikel-Partikel Wechselwirkung

$F_b$  = Auftriebskraft

$F_g$  = Erdsanziehungskraft

$F_f$  = Kraft des Strömungsfeldes

Die Auftriebskraft des Lösungsmittels (meist Wasser) wirkt der Erdsanziehungskraft entgegen. Die Partikel-Partikel Wechselwirkung sorgt für anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen den Partikeln. Damit eine Suspension stabil ist, d.h. die Partikel nicht nach unten sinken, muss eine Suspension hoch gefüllt mit Partikeln sein und diese müssen sich gegenseitig abstoßen. Die Gussform bzw. das Pulverbett der LSD entziehen dem Schlicker das Lösungsmittel und erzeugen somit ein Strömungsfeld, welches eine Kraft auf die noch freibeweglichen Partikel in der Suspension ausübt. Diese werden durch die Strömung mitgerissen und lagern sich an den noch freien Zwischenräumen des sich aufbauenden Scherbens an. Wie in Abb. 1.8 dargestellt, kann das Lösungsmittel nur zwischen den Partikeln des bereits entstandenen Scherbens in die Gussform entweichen und

die dem Strömungsfeld folgenden Partikel können sich somit ideal, d.h. mit maximaler Packungsdichte, am Scherben anlagern.

Mit dem LSD-Prozess lassen sich somit Pulverbetten mit einer hohen Packungsdichte erzielen, vergleichbar derer, die mittels konventionellen Schlickerguss erreicht werden können. Hohe Pulverpackungsdichten von keramischen Grünkörpern sind die Grundvoraussetzung, um nach dem Sintern ein keramisches Bauteil mit einer theoretischen Dichte von bis zu 100% zu erhalten. Im Vergleich zu vielen anderen additiven Fertigungsverfahren, ist es mit der LSD möglich Schlicker mit geringem oder ohne organischen Anteil aufzutragen und zu stapeln.

### ***Vorteile des laserbasierten LSD Verfahren***

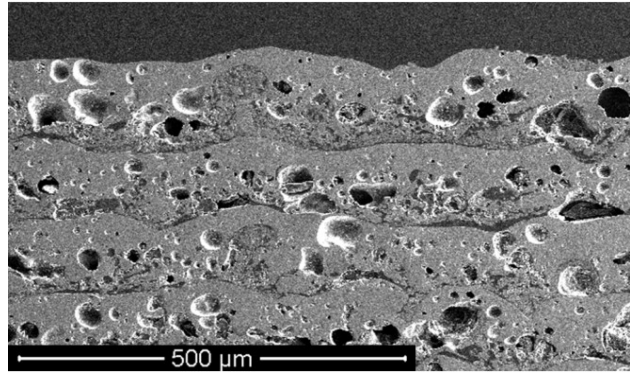
Mittels des laserbasierten LSD Verfahrens ist man in der Lage sehr präzise und filigrane Bauteile in nahezu beliebiger Form und Größe zu generieren. Auf Grund der hohen Pulverbettstabilität sind Supportstrukturen, wie es bei additiven Prozessen, die einen trocknen Pulverauftrag nutzen, nicht notwendig, um z.B. Überhänge bei Bauteile abzubilden.

### ***Nachteil des laserbasierten LSD Verfahrens***

Zum Beispiel beim Aufbau von Bauteilen aus Porzellan wird durch das Lasersintern ein Schrühzustand der Teile erreicht. Diese Bauteile können anschließend glasiert und nachgebrannt werden. Sie sind in Abbildungsgenauigkeit und Kontur sehr scharf abgebildet bzw. aufgebaut, siehe Abb. 1.9. Jedoch wird durch den Einsatz des Lasers das Gefüge stark verändert. Abb. 1.10 zeigt den Queranschliff von LSD aufgebauten Schichten, welche mittels Laserbehandlung vernetzt wurden. Es ist deutlich zu sehen, dass durch die Laserbehandlung große Poren in den Schichten entstanden sind und sich ein anisotropes Gefüge in und zwischen den Schichten ausbildet [47; 55–58]. Diese Poren können im Nachbrand nicht eliminiert werden und die so entstanden Bauteile haben nicht die Dichte und Festigkeit konventionell hergestellter Bauteile.



**Abb. 1.9:** Mittels laserbasierten LSD Verfahren generierte Tasse nach dem Brand [52]



**Abb. 1.10:** Queranschliff einer mittels LSD aufgebauten und SLS vernetzten Probe [7]

Werden die Poren eliminiert und folglich ein homogenes Gefüge in und zwischen den Schichten erzeugt, das dem eines konventionell hergestellten Schrühkörpers entspricht, ist es möglich, im Nachbrand eine Keramik mit nahezu 100 % theoretischer Dichte zu erzeugen.

---

## 2. Theorie und Grundlagen zur Laser-Materie-Wechselwirkung

Bei der Laser-Materialbehandlung wird der Laser als berührungsloses Werkzeug eingesetzt. Der Laser führt dem zu behandelnden Material immer Wärmeenergie zu. Dabei ist es egal, welches Material betrachtet wird. Dies gilt für Metalle, Polymere, Gläser, Holz oder Keramiken gleichermaßen. Bei der Materialbehandlung durch Laserstrahlung wird die Struktur des Materials in irgendeiner Form immer verändert. Metalle, Gläser und Polymere werden oft in eine Schmelze überführt. Bei Keramiken wird die Laserenergie dazu genutzt, um Sinterprozesse auszulösen. Der lokale Energieeintrag wird durch den Laser in der Wechselwirkungszone Laser-Material schnell zugeführt. Mittels Laser ist es möglich, hohe Energiedichten in kurzer Zeit in das Material einzutragen und diese sofort wieder zu stoppen. Das bedeutet, dass es möglich ist, das Material einer Wärmebehandlung mit hohen Auf- und Abkühlraten zu unterziehen. Die so erzeugten Gefügestände in den laserbehandelten Bereichen unterscheiden sich für gewöhnlich von denen, die durch konventionelle Wärmebehandlungen, wie zum Beispiel in einem Ofen, erzeugt werden. Es gibt Laser in unterschiedlichsten Ausführungen. Dabei unterscheiden sie sich in gepulst und kontinuierlicher Betriebsart, in emittierter Wellenlänge, der Strahlqualität, Laserleistung und Bauformen. Um die Wechselwirkungsmechanismen der Laser-Materialbehandlung zu verstehen, wird an dieser Stelle auf die grundlegenden Lasereigenschaften eingegangen.

### 2.1 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Elektromagnetische Strahlung weist je nach Strahlungsquelle eine unterschiedliche spektrale Energiedichte  $\rho(\nu)$  auf; diese gibt an, welche Energie pro Frequenzintervall und lichtdurchsetztem Volumen enthalten ist.

In einem schwarzen Hohlraumstrahler der Temperatur  $T$  gehorcht die spektrale Energiedichte dem Planckschen Strahlungsgesetz [59]:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnen  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $\nu$  die Frequenz und  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die drei wichtigsten Mechanismen der Wechselwirkung eines Strahlungsfeldes mit Materie sind Absorption, spontane Emission und induzierte Emission.

### Absorption von Licht

Um ein Elektron von einem energetisch niedrigen Zustand  $E_1$  in einen energetisch höheren Zustand  $E_2$  zu bringen, muss die Energie  $\Delta E = E_2 - E_1$  aufgewandt werden. Wechselwirkt ein Photon der Energie  $h\nu = \Delta E$  mit dem Elektron, kann das Photon absorbiert und das Elektron in ein höheres Niveau gehoben werden. Das Atom befindet sich in einem angeregten Zustand, siehe Abb. 2.1.

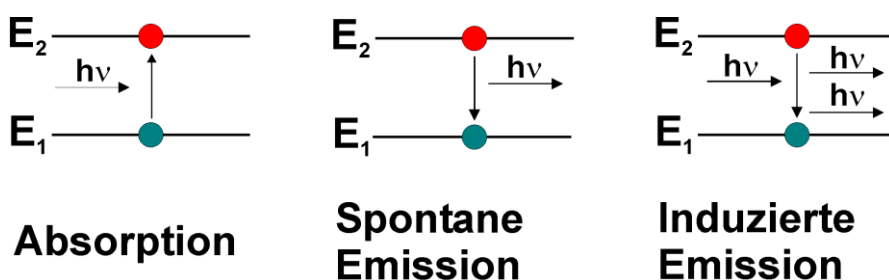


Abb. 2.1: Prinzipdarstellung von Absorption, spontaner Emission und induzierter Emission [60]

Die Wahrscheinlichkeit, mit der das untere Energieniveau durch Absorption entleert wird, berechnet sich aus dem Produkt der Energiedichte  $\rho(\nu)$  des eingestrahlten Lichtes und dem materialabhängigen Faktor  $B_{12}$ , dem Einsteinkoeffizienten der Absorption.

Die Änderung der Besetzungsdichte des unteren Energieniveaus ist von der aktuellen Besetzungsdichte  $N_1$  abhängig:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -B_{12}(v_{12})N_1 \quad . \quad (2.2)$$

### Spontane Emission

Die angeregten Elektronen im Zustand  $E_2$  kehren nach einer gewissen Zeit selbständig wieder in den Grundzustand zurück und emittieren dabei die Differenzenergie  $\Delta E$  in Form eines Photons, siehe Abb. 2.1. Werden Photonen spontan emittiert, so besitzen sie keine feste Phasenbeziehung und sind ungerichtet. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang  $E_2 \rightarrow E_1$  wird als Einsteinkoeffizient der spontanen Emission  $A_{21}$  bezeichnet. Die Änderung der oberen Besetzungsdichte  $N_2$  ist also von  $A_{21}$  und  $N_2$  selbst abhängig:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -A_{21}N_2 \quad . \quad (2.3)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ( 2.3 ) ergibt für  $N_2$  eine Exponentialfunktion:

$$N_2(t) = N_2(t)e^{A_{21}t} \quad . \quad (2.4)$$

Wie in Gleichung ( 2.4 ) ersichtlich, ist die Besetzungsdichte nach der mittleren Lebensdauer  $\tau = \frac{1}{A_{21}}$  auf  $1/e$  des Ursprungswertes abgefallen.

### Stimulierte Emission

Trifft ein Photon mit der Energie  $\Delta E = E_2 - E_1$  auf ein angeregtes Atom, so kann dies ein Elektron aus den Zustand  $E_2$  zu einem sofortigen Übergang in den

Zustand  $E_1$  veranlassen. Die zwei Photonen besitzen die gleiche Phasenbeziehung, Frequenz und Polarisation. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang ist wiederum von der spektralen Energiedichte bei der Frequenz  $\nu_{21} = \frac{\Delta E}{h}$  und einem Proportionalitätsfaktor  $B_{21}$  abhängig. Anhängig von der Besetzungsdichte im oberen Niveau ändert sich die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -B_{21}(\nu)N_2 \quad . \quad (2.5)$$

## 2.2 Grundlagen der Lasertechnik

Der Begriff Laser ist die englische Abkürzung für Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Eine für die im Deutschen gebräuchliche Übersetzung ist die Licht angeregte Strahlung emittierender Resonatoren [61]. Die dafür notwendigen theoretischen Grundlagen wurden von Albert Einstein Anfang des 20. Jahrhunderts niedergeschrieben [62; 63]. Im Jahre 1960 entwickelte Maiman den ersten funktionierten Rubinlaser [64] und ebnete damit den Weg ins Laserzeitalter. Bis heute hat sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Lasertypen entwickelt, am Grundfunktionsprinzip hat sich jedoch nichts geändert.

### Grundprinzip eines Lasers

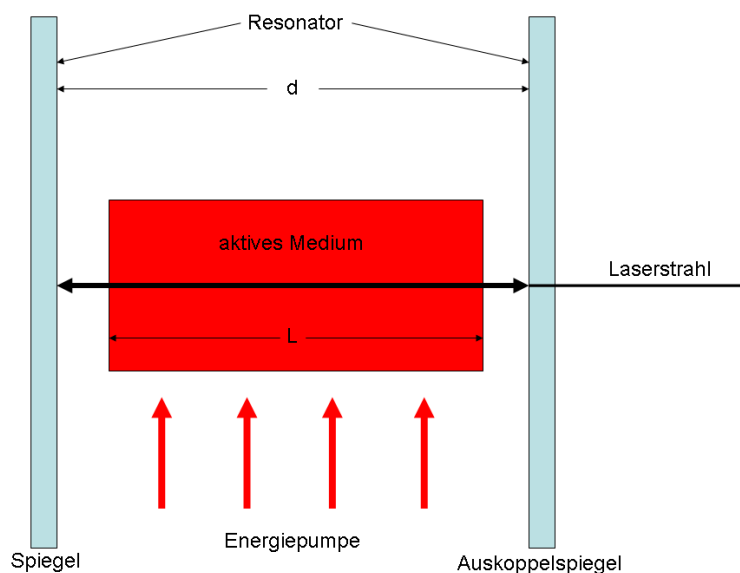
Im Wesentlichen besteht ein Laser aus nur drei Komponenten: einem Resonator, dem aktiven Medium und einer Energiepumpe, siehe Abb. 2.2. Die Energiepumpe, wie z.B. Blitzlampe, Gasentladung oder andere Laser, erzeugt die Besetzungsinversion im aktiven Medium. Durch spontane Emission werden Photonen emittiert. Diese wechselwirken mit den im oberen Laserniveau verbliebenen Elektronen, was zur induzierten Emission führt. Der Resonator lässt nur diskrete Frequenzen zu, d.h. dass die emittierten Photonen ein kohärentes Wellenfeld bilden. Im einfachsten Fall besteht ein Resonator aus Spiegeln, wobei der Auskoppelspiegel teiltransparent und der zweite Spiegel hochreflektierend ist.



Das elektromagnetische Feld wird mehrfach in das aktive Medium zurückgekoppelt und dort verstärkt. Die Verluste des Resonators müssen kleiner sein, als die Verstärkung  $G$  des Photonenfeldes, damit der Laserverstärker in einen selbsterregten Laseroszillator übergeht. Der Transmissionsfaktor  $T$  und der Reflektionsgrad  $R$  geben die Verluste, welche im Resonator auftreten können, an. Die Schwellwertbedingung für den Laserbetrieb lautet daher:

$$GRT > 1 \quad . \quad (2.6)$$

Der Laser schwingt an, sobald diese Bedingung erfüllt ist.



**Abb. 2.2: Prinzipieller Aufbau eines Lasers [65]**

Abb. 2.3 veranschaulicht den Unterschied zwischen einer thermischen Strahlungsquelle und einer Laserquelle. Die Laserstrahlung wird gerichtet emittiert und ist durch eine hohe Monochromasie gekennzeichnet. Dies ist ein entscheidender Parameter für die Fokussierbarkeit und wird in Abb. 2.3 durch die minimale Abbildungsgröße illustriert. Der Laserstrahl ist kohärent und hat nur eine geringe Divergenz, d.h. die Laserstrahlung breitet sich mit nur einem geringen Raumwinkel aus.

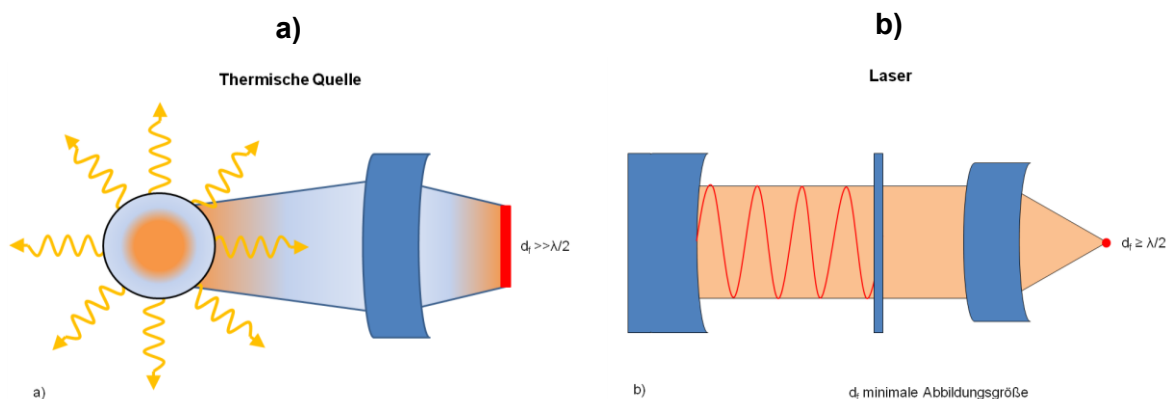


Abb. 2.3: Vergleich von Strahlquellen a) thermische Quelle, b) Laser als Strahlquelle [66]

Dadurch kann die Laserstrahlung auf einem sehr kleinen Fokusbereich gebündelt werden [61]. Die Bestimmung des Fokusbereichs  $d_f$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$d_f = \frac{4 \cdot \lambda \cdot f \cdot M^2}{d_0 \cdot \pi} \quad , \quad (2.7)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des Laserstrahls,  $f$  die Brennweite der Optik,  $M^2$  die Strahlkennzahl und  $d_0$  der Strahldurchmesser vor der Optik ist. Die Strahlkennzahl  $M^2$  ist ein Maß für die Strahlqualität des Laserstrahls. Da sie eine Größe ist, die bauseitig durch den Laser gegeben ist und von Herstellerseite angegeben wird, wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen. Durch den Fokusbereich lässt sich die Leistungsdichte bzw. Intensität  $I$  bestimmen:

$$I = \frac{P_L}{d_f^2 \pi} \quad . \quad (2.8)$$

Somit ist die Intensität der Laserleistung  $P_L$  pro Fläche und in Gleichung ( 2.8 ) für kreisförmige Strahlquerschnitte angegeben.

Wie ein Laser mit einem Material wechselwirkt, hängt in erster Linie von seiner Wellenlänge ab. Ist ein Material transparent für eine Wellenlänge, ist ein Ankoppeln, sprich eine Wechselwirkung zwischen den Photonen des Laserstrahls

und der atomaren Struktur des zu behandelnden Materials, gering. Ein Material mit guten Absorptionseigenschaften für eine bestimmte Wellenlänge lässt den Laser gut ankoppeln, kann jedoch nur im oberflächennahen Bereich mit dem Laser interagieren. Ein Eindringen in das Volumen des Materials ist in dem Fall nicht möglich. Für die weitere optische Betrachtung ist zwischen reinen technischen Keramiken und keramischen Rohstoffgemischen wie z.B. Porzellanen zu unterscheiden.

### 2.3 Optische Eigenschaften reiner Oxidkeramiken

Die meisten reinen technischen Keramiken besitzen physikalisch betrachtet eine breite Bandlücke, Bandabstand oder auch verbotene Zone genannt. Als Bandlücke ( $\Delta E$ ) wird der Abstand zwischen Valenz- ( $E_V$ ) und Leitungsband ( $E_L$ ) eines Festkörpers bezeichnet. Dieser Abstand bestimmt die elektrischen und optischen Eigenschaften eines Materials und wird mit der Größe Elektronenvolt [eV] angegeben. Der Abstand der Bandlücke gibt an, wie viel Energie zugeführt werden muss, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband zu überführen. Für Isolatoren und reine Keramiken ist diese Energie  $\geq 3\text{eV}$ . Licht besteht aus einer Vielzahl von elektromagnetischen Wellen unterschiedlicher Wellenlänge, welche sich als Strahlung ausbreiten. Betrachtet man die Absorptions- und Emissionsvorgänge von Licht, geht man von einzelnen Energiequanten, auch Photonen genannt, aus, die abhängig ihrer Frequenz bzw. Wellenlänge unterschiedliche Energien besitzen. Die Energie eines Photons kann wie folgt beschrieben werden:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} , \quad (2.9)$$

mit  $h$  Plancksches Wirkungsquantum,  $\nu$  der Frequenz,  $c$  der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $\lambda$  der Wellenlänge der Strahlung. Die Energie eines Photons kann ebenfalls in Elektronenvolt [eV] angegeben werden. Damit ein Photon mit einem Material wechselwirken kann bzw. absorbiert wird, muss dieses Photon die Atome oder Moleküle des Materials anregen, d.h. die Energie des Photons muss der

Energiedifferenz der Quantenübergänge der Atomhülle oder der Molekülschwingungen entsprechen:

$$\Delta E = E_L - E_V = h\nu \quad . \quad (2.10)$$

Ist diese Resonanzbedingung für ein Strahlungsfeld erfüllt, wird die elektromagnetische Welle geschwächt, d.h. sie gibt Energie an das System ab. Allgemein betrachtet wird Licht, das auf einen Festkörper trifft, entweder absorbiert, reflektiert oder transmittiert; vereinfacht in Abb. 2.4 dargestellt.

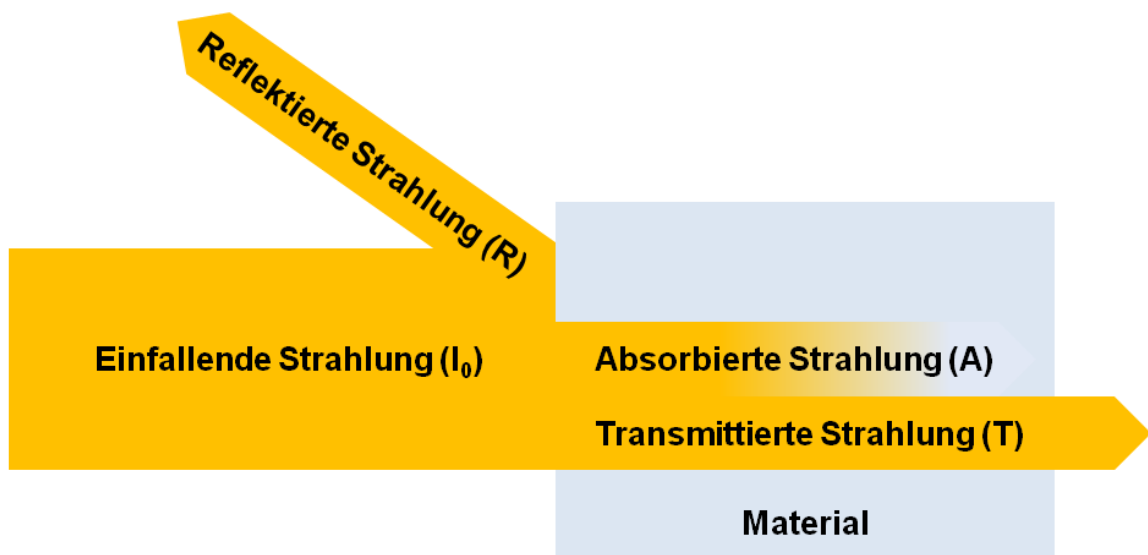


Abb. 2.4: Strahlungsbilanz

Das heißt die Strahlungsbilanz der einfallenden Strahlung  $I_0$  ergibt sich aus der Summe der reflektierten Strahlung  $I_R$ , der transmittierten Strahlung  $I_T$  und der absorbierten Strahlung  $I_A$  nach:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad . \quad (2.11)$$

Die Absorption und die Reflexion sind weiterhin vom Bestrahlungswinkel und der Polarisation des Lichtes abhängig. Polarisiert man Licht, breitet sich die Lichtwelle in nur einer Schwingungsebene aus

## Polarisation

Hat die elektrische Feldstärke  $E$  immer dieselbe Richtung, so wird die Lichtwelle als linear polarisiert und die Richtung von  $E$  als Schwingungsrichtung bezeichnet. Das Licht der meisten Lichtquellen ist unpolarisiert und kann als statistisches Gemisch von Wellen mit allen möglichen Polarisationsrichtungen aufgefasst werden [65]. Bei transversaler Polarisation sind verschiedene Schwingungsformen möglich: linear, zirkular und elliptisch.

## Lineare Polarisation

Bei einer linearen Polarisation schwingt die elektrische Feldstärke in einer Ebene, wie in Abb. 2.5 dargestellt.

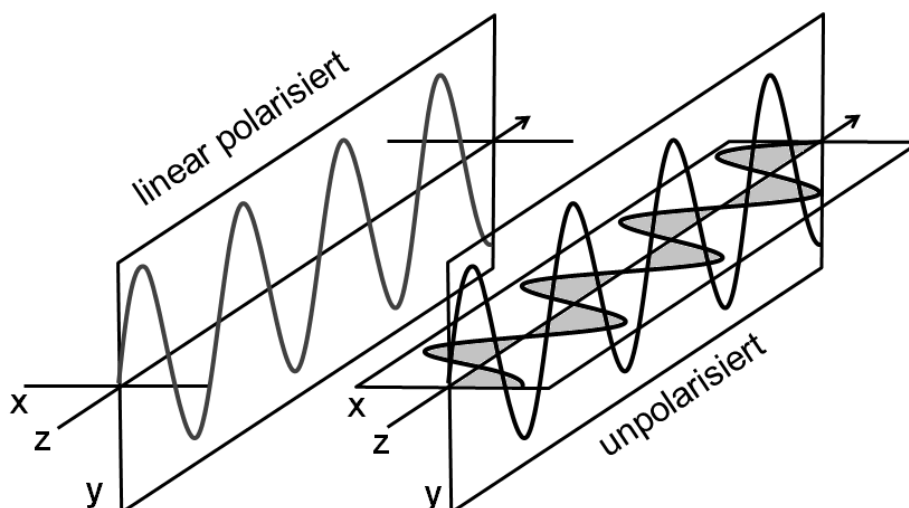


Abb. 2.5: Darstellung der linearen Polarisation [67]

Jede Schwingungs- oder Polarisationsrichtung zur Ausbreitungsrichtung ist möglich. Das Licht der Sonne und von Glüh- und Gasentladungslampen ist unpolarisiert. Dies bedeutet, dass alle Schwingungsrichtungen in der Lichtwelle

vorkommen. Die Schwingungsrichtungen können in zwei senkrecht zueinander liegenden Komponenten zerlegt werden. In jeder dieser Polarisationsrichtungen ist dann 50% der Lichtintensität enthalten. Dies bedeutet, dass ein idealer Polarisationsfilter 50% des unpolarisierten Lichtes durchlässt.

### Elliptische und zirkulare Polarisation

Es werden zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Wellen mit unterschiedlicher Amplitude überlagert. Durch Änderung des Gangunterschiedes  $\delta$  entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Bei  $\delta = 0$ ,  $\lambda/8$  ist das Licht linear polarisiert, aber in zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen. Die Gesamtfeldstärke  $E_0(t)$  setzt sich aus den Feldstärken der linear polarisierten Wellen  $E_x(t)$  und  $E_y(t)$  zusammen. Da  $E_x(t)$  und  $E_y(t)$  senkrecht aufeinander stehen, lässt sich der Satz des Pythagoras anwenden:

$$E_x(t) = E_{0x} \sin(\omega t) \quad , \quad (2.12)$$

$$E_y(t) = E_{0x} \sin(\omega t - \Delta\phi) \quad , \quad (2.13)$$

hierbei ist  $\Delta\phi$  die Phasenverschiebung zwischen  $E_y(t)$  und  $E_x(t)$ . Der Gangunterschied berechnet sich aus:

$$\delta = \frac{\Delta\phi}{2\pi} \lambda \quad , \quad (2.14)$$

daraus folgt für  $E_0(t)$ :

$$E_0(t) = \sqrt{(E_{0x} \sin(\omega t))^2 + \left(E_{0x} \sin\left(\omega t - \frac{\delta 2\pi}{\lambda}\right)\right)^2} \quad . \quad (2.15)$$

Abb. 2.6 stellt die Eigenschaften der elliptisch polarisierten Wellen in Abhängigkeit des Gangunterschiedes dar. Es wird deutlich, dass für  $0 < \delta < \frac{\lambda}{2}$  das E-Feld linksdrehend und für  $\frac{\lambda}{2} < \delta < \lambda$  rechtsdrehend ist.

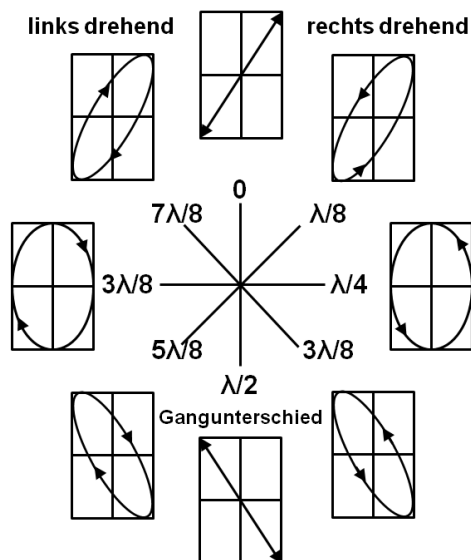


Abb. 2.6: Überlagerung zweier senkrecht zueinander linear polarisierter Lichtwellen verschiedener Amplitude [65]

Es gibt bei der elliptischen Polarisation einen Sonderfall, die zirkuläre Polarisation. Hierbei müssen die überlagerten Wellenfelder die gleiche Amplitude und einen Gangunterschied  $\delta = n\frac{\lambda}{4} + \frac{\lambda}{4}$  (für  $n=0,1,2,\dots$ ) besitzen. Somit ergibt sich aus Gleichung (2.15) für  $\delta = n\frac{\lambda}{4}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) linksdrehende zirkuläre Polarisation:

$$E_0(t) = E_{0x} \sqrt{\sin(\omega t) - \cos(\omega t)} \quad , \quad (2.16)$$

$$E_0(t) = E_{0x} \begin{pmatrix} \sin(\omega t) \\ -\cos(\omega t) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

und für  $\delta = 3n\frac{\lambda}{4}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) rechtsdrehende zirkuläre Polarisation:

$$E_0(t) = E_{0x} \begin{pmatrix} \sin(\omega t) \\ \cos(\omega t) \end{pmatrix} \quad [65]. \quad (2.18)$$

## Optische Effekte an Grenzflächen

Wie das Licht beim Übergang zu einem anderen Medium reflektiert, absorbiert oder transmittiert wird, ist vom Einfallswinkel, der Polarisation und der Wellenlänge des Lichtes und den optischen Eigenschaften der beteiligten Medien abhängig. Zur Vereinfachung soll der Übergang des Lichtes am Beispiel von Luft zu einer Glasplatte betrachtet werden. Die optische Dichte eines Mediums ist durch seine Brechzahl  $n$  bestimmt. Die Brechzahl von Luft ist nahezu 1 und die von Glas in etwa 1,5. In Abb. 2.7 ist das Reflexions- und Brechungsverhalten an einer Grenzfläche beim Übergang von Licht von einem optisch dünneren zu einem optisch dichteren Medium dargestellt ( $n_1 < n_2$ ).

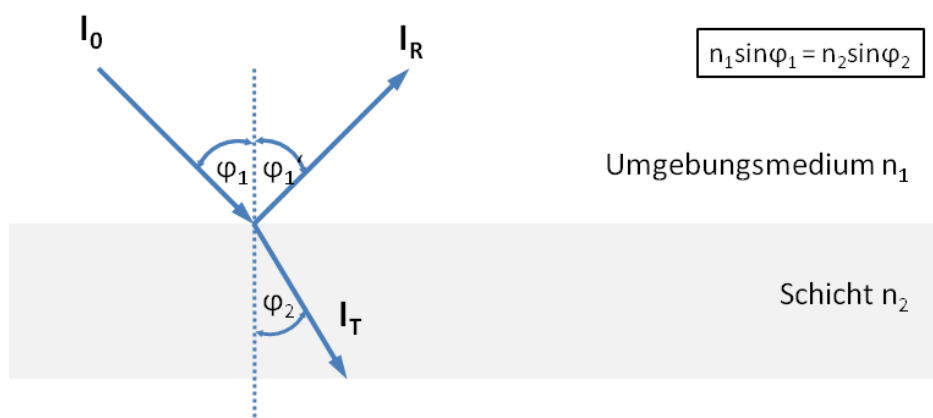


Abb. 2.7: Reflexion und Brechung an einer Grenzfläche

Ein dünnes Lichtbündel trifft unter dem Winkel  $\varphi_1$  auf die Grenzfläche, ein Teil der Strahlung wird unter dem Winkel  $\varphi_1'$  reflektiert. Hierbei gilt Einfallswinkel gleich aus Austrittswinkel ( $\varphi_1 = \varphi_1'$ ). Der nichtreflektierte Anteil wird gebrochen und verläuft unter dem Winkel  $\varphi_2$  in die Schicht. Die Brechung des Lichtstrahles folgt dem Snelliusschen Brechungsgesetz, welches besagt, dass

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \text{const.} \quad (2.19)$$

ist.



---

Für die Beziehung zwischen Einfallswinkel und Brechungswinkel zu den Brechzahlen gilt:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.20)$$

Desweiteren ist die Reflexion vom Einfallswinkel und der Polarisation des Lichtes abhängig. Das Verhältnis der Beleuchtungsstärke zwischen einfallender und reflektierter Welle wird als Reflexionsgrad  $\rho$  bezeichnet. Durch Quadrieren der Reflexionsverhältnisse ergibt sich für parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht:

$$R_{\parallel} = \frac{\tan^2(\varphi_1 - \varphi_2)}{\tan^2(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad (2.21)$$

und für senkrecht zur Oberfläche polarisiertes Licht:

$$R_{\perp} = \frac{\sin^2(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sin^2(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad (2.22)$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass  $R_{\perp}$  niemals Null sein kann, wobei  $R_{\parallel}$  zu Null wird, wenn der Nenner unendlich ist, d.h.  $\varphi_1 + \varphi_2 = 90^\circ$ . Der Reflexionsgrad für  $R_{\parallel}$  parallel zur Einfallsebene verschwindet. Damit ist  $R_{\parallel} = 0$ , d.h. die Welle wird vollständig transmittiert [68]. Abb. 2.8 zeigt den Reflexionsgrad in Abhängigkeit des Einfallswinkels für den Übergang von Luft zu einem Medium mit dem Brechungsindex  $n = 1,5$ .

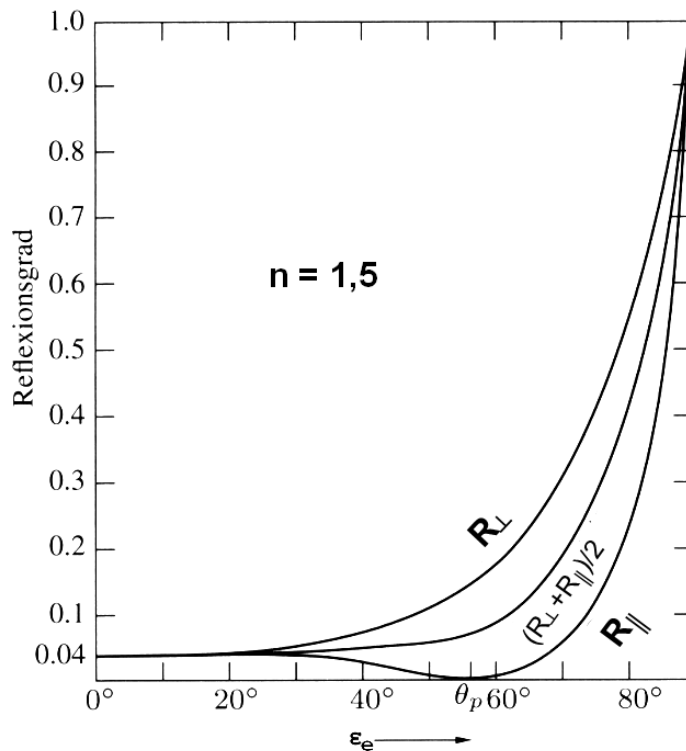


Abb. 2.8: Das Reflexionsvermögen als Funktion des Einfallswinkels [68]

Der Einfallswinkel unter dem  $R_\parallel = 0$  ist, wird als Brewsterwinkel  $\varphi_B$  bezeichnet und ergibt sich aus der Gleichung ( 2.20 ) zu:

$$\varphi_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) . \quad ( 2.23 )$$

Durch diese Beziehung lässt sich spektroskopisch die Brechzahl  $n_2$  ermitteln.

### Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Partikeln

Als Streuung wird die mikroskopische Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung an einem Hindernis bezeichnet, wobei dies ein einzelnes Elektron, ein Atom oder Molekül sowie ein Partikel oder Tropfen sein kann [69]. Eine mathematische Beschreibung dieser Streuung wird durch die Mie-Theorie gewährleistet, welche in [70] genau erläutert wird.

Der Mie-Koeffizient  $x$  ist das Verhältnis zwischen Partikelumfang und der Wellenlänge der einfallenden Strahlung:

$$x = \frac{\pi D_P}{\lambda}, \quad (2.24)$$

wobei  $D_P$  der Partikeldurchmesser ist. Ist der Partikelumfang klein gegenüber der Wellenlänge, geht die Mie-Streuung in die Rayleigh-Streuung über. Dies ist der Fall, wenn  $x < 0,2$  ist. In Abb. 2.9 zeigt, dass mit größer werdendem  $x$  die Vorwärtsstreuung zunimmt.

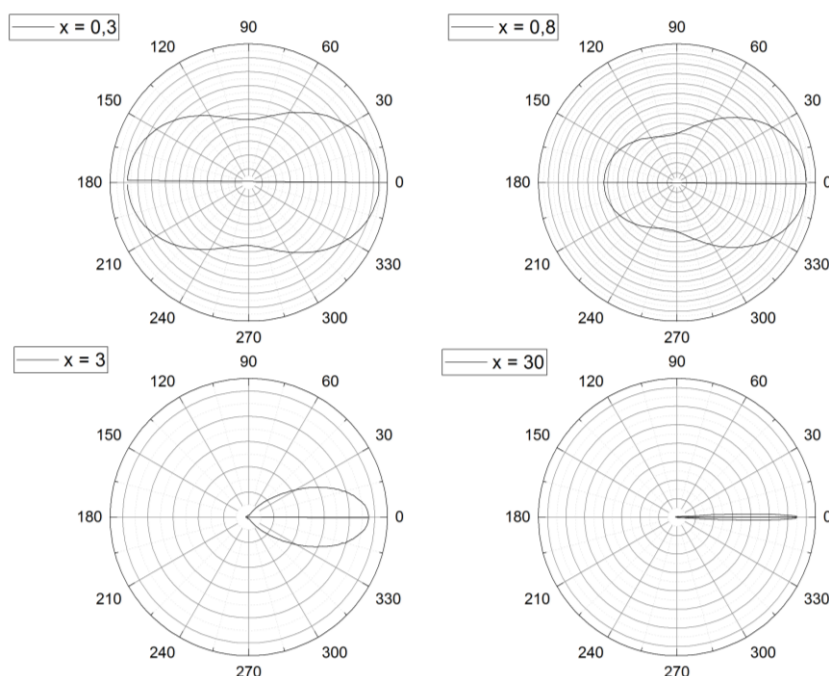
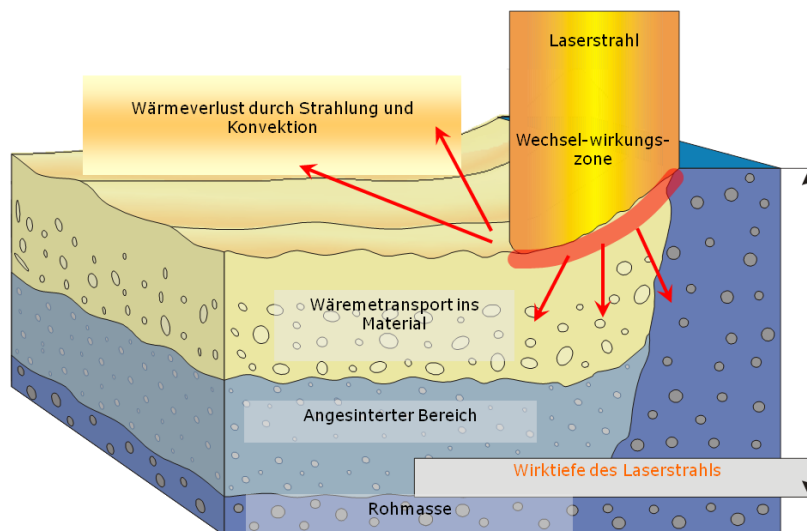


Abb. 2.9: Streuung von linearem Licht an einem  $\text{SiO}_2$  – Partikel (Berechnet mit MieCalc der Hembach Photonik GmbH)

## 2.4 Optische Eigenschaften von keramischen Rohstoffgemischen

An dieser Stelle wird nur auf die optischen Eigenschaften von Porzellanmassen eingegangen werden, da diese relevant für die vorliegende Arbeit sind. Abb. 2.10 zeigt den Laser-Material-Wechselwirkungsmechanismus am Beispiel von Porzellan für einen Laser, der auf Grund der Materialeigenschaften und seiner

Wellenlänge an Oberfläche absorbiert wird. Porzellan ist ein Rohstoffgemisch aus Quarz, Kaolin und Feldspat [71]. An der Materialoberfläche entsteht eine Wechselwirkungszone zwischen Material und Laser. Der Laser gibt seine Energie unter Wärmeentwicklung an der Oberfläche an das Material ab. Ein Teil der Energie geht als Wärmeverlust, durch Strahlung und Konvektion, an der Oberfläche verloren. Der Energieeintrag ins Materialvolumen erfolgt nur durch Wärmetransport. Dieser ist von der spezifischen Wärmeleitfähigkeit des Materials, der Bestrahlungszeit des Laser auf der Oberfläche abhängig und, da es sich im Fall des LSD Verfahrens um einen Pulverprozess handelt, auch von der Packungsdichte des Pulverbettes abhängig. Der Grünkörper wird an seiner Oberfläche durch den Laser stark erhitzt, so dass sich im oberflächennahen Bereich eine Schmelze ausbildet, siehe auch Abb. 1.10 Kapitel 1.1.4. Durch die starke Erwärmung kommt es im unteren Bereich der Schmelze zur Blasenbildung, welche zum Teil in der Schmelze nach oben steigen. Da beim Selektiven Lasersintern die Wechselwirkungszeit zwischen Laser und Material sehr kurz ist, werden die Blasen, nachdem der Laser nicht mehr mit dem Material wechselwirkt, in der Schmelze „eingefroren“ [48; 58; 57; 72].



**Abb. 2.10: Laser-Material-Wechselwirkung am Beispiel eines Porzellangrünkörpers; Einfluss der wärmebelasteten Zone auf die Bildung unterschiedlicher Gefügestände in Abhängigkeit der Temperatur [57]**

Unterhalb der Schmelze bildet sich ein angesinterter Bereich aus, dessen Gefüge dem Schrühbrand eines konventionell geschrühnten Porzellans gleicht. Die Wirktiefe des Lasers ist durch die Wärmeleitfähigkeit des Materialsystems

---

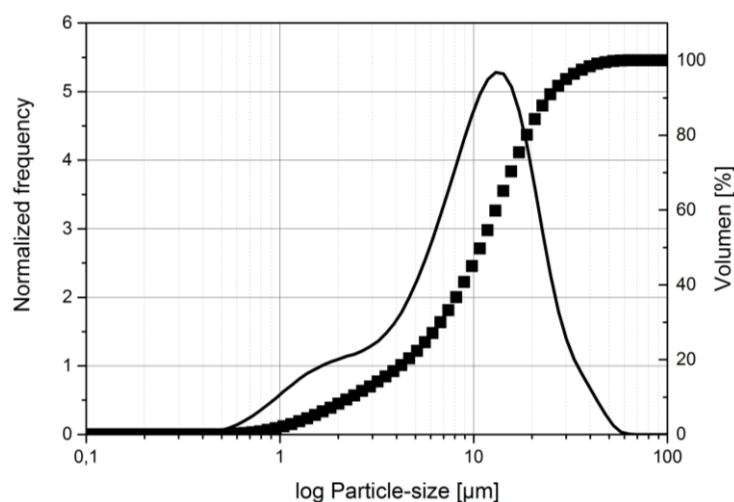
beschränkt und wird in dieser Arbeit diskutiert. Unterhalb der Wirtiefe des Lasers ist der Wärmeeintrag zu gering um die Partikel zu vernetzen. Somit verbleibt das Material im Grünkörperzustand. Für den Aufbau 3-dimensionaler Bauteile muss die Wirtiefe des Laserstrahls mindestens der Schichtdicke der einzelnen Schichten entsprechen, um diese miteinander zu verbinden.

## 3. Experimentelles

### 3.1 Laserenergieeintrag ins Volumen eines Grünkörpers

#### 3.1.1 Charakterisierung und Aufbereitung der Ausgangspulver

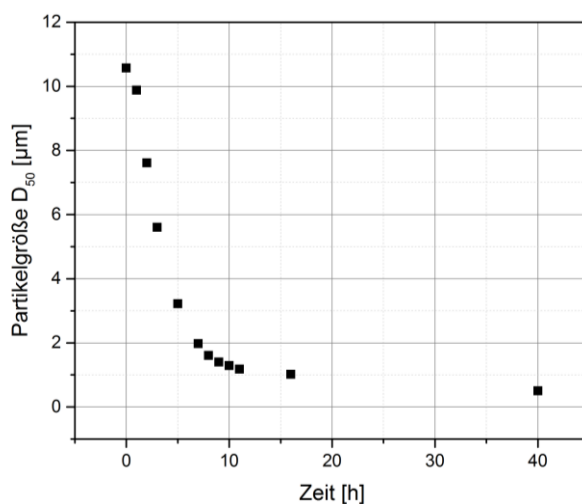
Für die Untersuchung der Laser-Materie-Wechselwirkung an  $\text{SiO}_2$  – Grünkörpern wurden hochreine amorphe  $\text{SiO}_2$  – Pulver mit 4 verschiedene Partikelgrößen ( $D_{50} = 0,18 \mu\text{m}$ ;  $0,5 \mu\text{m}$ ;  $1 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$ ) verwendet. Die Partikel des  $0,18 \mu\text{m}$  Pulvers zeigen eine perfekte Kugelform, siehe Abb. 3.3 a) und wurden von der Firma Corning Inc. (Type: Corning Soot, Corning, NY) zur Verfügung gestellt. Die Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von  $0,5$  und  $1 \mu\text{m}$  wurden aus einem  $10 \mu\text{m}$  Pulver der Firma Mitsubishi Inc. (Type: Mitsubishi MKC 400, Mitsubishi Materials Corporation, Tokyo, Japan) aufbereitet. Abb. 3.1 zeigt die Partikelgrößenverteilung des  $10 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  – Ausgangspulvers.



**Abb. 3.1: Partikelgrößenverteilung des  $\text{SiO}_2$  Ausgangspulvers (MKC 400 gemahlen, Mitsubishi Materials Corporation, Tokyo, Japan)**

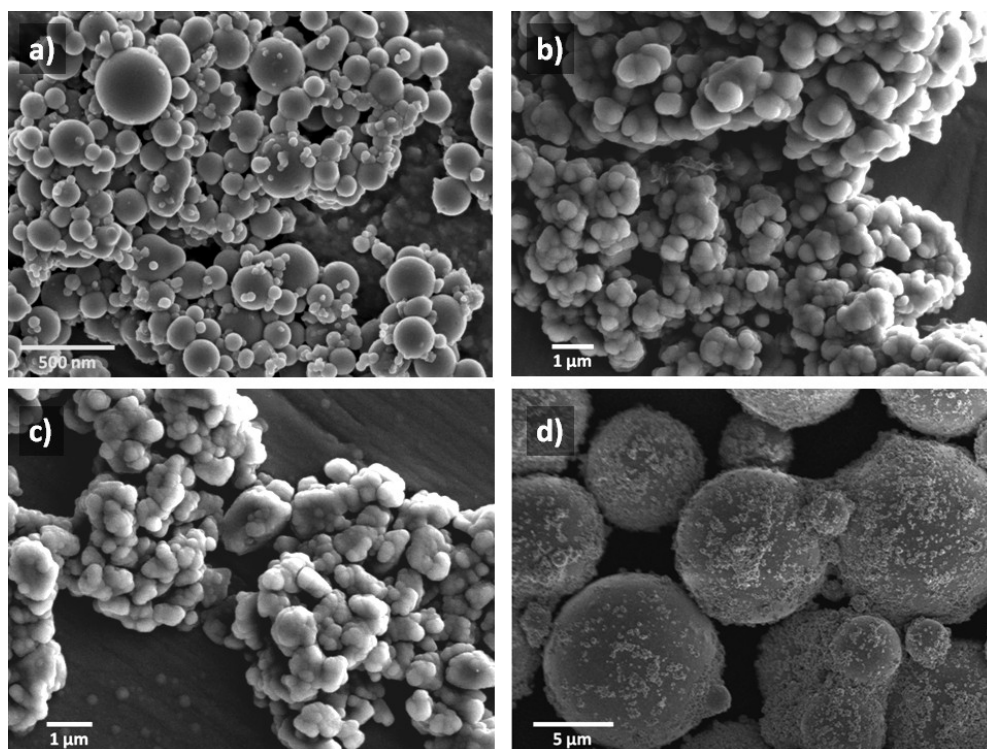
Zur Herstellung der  $0,5$  und  $1 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  – Pulver wurde das Ausgangspulver zu einer wässrigen Suspension mit 50 Gew-%  $\text{SiO}_2$  – Anteil aufbereitet. Diese Suspension wurde in einer Rührwerkskugelmühle der Firma Netzsch (LME 1, Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, Deutschland) für mehrere Stunden aufgemahlen und die Partikelgrößen der Suspension in regelmäßigen Zeitabständen mittels Lasergranulometer der Firma Beckman Coulter (Coulter LS230, Beckman Coulter

GmbH, Deutschland) bestimmt. Die zur Aufbereitung genutzten  $\text{SiO}_2$  – Mahlkörper hatten eine Größe von 3 mm. Abb. 3.2 zeigt die Änderung der Partikelgröße über die Zeit. Die Aufbereitungszeit für das 1  $\mu\text{m}$  Pulver betrug 16 Stunden und für das 0,5  $\mu\text{m}$  Pulver 40 Stunden.



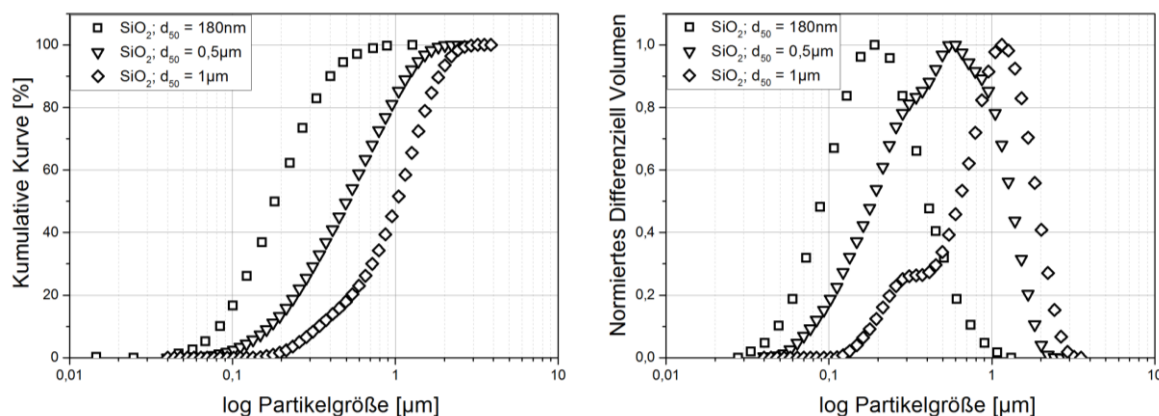
**Abb. 3.2:** Darstellung der mittleren Partikelgröße als Funktion über die Zeit bei der Mahlung des 10  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  – Ausgangspulvers

Das  $\text{SiO}_2$  – Ausgangspulver und die daraus aufbereiteten Pulver mit einem  $D_{50}$  von 0,5 und 1  $\mu\text{m}$  sind nahezu kugelförmig, siehe Abb. 3.3 b) – d).



**Abb. 3.3:**  $\text{SiO}_2$  Pulver: a) Soot Corning  $d_{50} = 180 \text{ nm}$ ; b) MKC 400 (gemahlen) nachgemahlen  $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ ; c) MKC 400 (gemahlen) nachgemahlen  $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ ; d) MKC 400 (gemahlen)  $d_{50} = 10 \mu\text{m}$

Alle Pulver besitzen zwar eine monodisperse Verteilung, siehe Abb. 3.4, jedoch sind diese nicht sehr schmalbandig und überdecken einen breiten Partikelgrößenbereich.



**Abb. 3.4:** Partikelgrößenverteilung der optisch untersuchten Pulver mit einem  $D_{50}$  von 1  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  und 180 nm; Links: Kumulative Partikelgrößenverteilung; Rechts: Differenzielle Partikelgrößenverteilung

### 3.1.2 Optische Eigenschaften von Siliciumdioxid-Grünkörpern und – Schichten

#### 3.1.2.1 Herstellung von Grünkörpern in Tablettenform

Zur Herstellung von tablettenförmigen Grünkörperproben wurden die  $\text{SiO}_2$  – Pulver (0,18  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ ) in Ethanol aufgeschwemmt und Polyethylenglycol (PEG) als Presshilfsmittel zugegeben. Die Suspensionen wurden anschließend mit  $\text{SiO}_2$  – Mahlkugeln für mehrere Stunden auf einer Rollerbank homogenisiert. Das Ethanol wurde anschließend unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur unter einen Abzug verdampft. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die aufbereiteten Pulver in einer zylindrischen Pressform zu Tabletten mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Höhe von 4 mm uniaxial gepresst.

Zur Entfernung des Presshilfsmittels wurden die Proben bei 350°C für 24 h im Ofen ausgeheizt. Für Laserversuche wurden auf diese Art weitere tablettenförmige Grünkörperproben mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Höhe von 1 cm des 180 nm – Pulvers mit denselben Parametern hergestellt. Jedoch wurde das



PEG nach dem Pressen nicht ausgeheizt, sondern bei den Untersuchungen zur Laser-Materie-Wechselwirkung als Absorber für die Laserstrahlung genutzt. Die Parameter zur Grünkörperherstellung mittels uniaxialen Pressen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1: Parameter zur Herstellung uniaxial gepresster SiO<sub>2</sub> - Grünkörper**

<b>Parameter</b> <b>Material</b>	<b>Anteil PEG</b> <b>[Gew-%]</b>	<b>Zeit Rollerbank</b> <b>[h]</b>	<b>Pressdruck</b> <b>[MPa]</b>	<b>Presszeit</b> <b>[min]</b>
180 nm SiO <sub>2</sub> – Pulver	2,5 & 5	4	2; 4; 6	je 1
0,5 µm SiO <sub>2</sub> – Pulver	2,5	4	2; 4; 6	je 1
1 µm SiO <sub>2</sub> – Pulver	2,5	4	4; 6	je 1
10 µm SiO <sub>2</sub> – Pulver	5	4	6,3	1

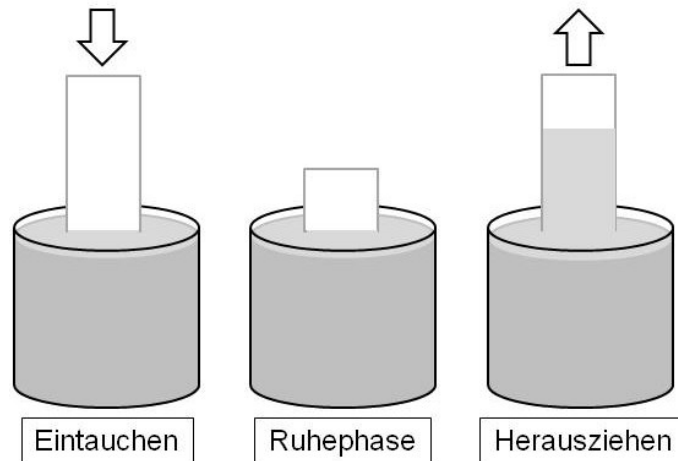
Es erfolgte eine Herstellung von Grünkörper mittels kaltisostatischem Pressen mit einer Größe von 2,5 cm x 2,5 cm x 6 cm (h x b x l) aus dem 180 nm Pulver. Dazu diente eine Silikonmatix, welche einen auf einer Rüttelplatte mit dem Pulver gefüllt, anschließend versiegelt und unter einem Druck von 200 MP gepresst wurde. Das Pulver wurde vorher nach derselben Vorgehensweise wie für das uniaxiale Pressen mit 2,5 und 5 Gew-% PEG aufbereitet. Die Grünkörper wurden für die Laserversuche an der Oberfläche poliert, um zusätzliche Streuung durch die Oberflächenrauigkeit zu verringern. Für die spektroskopischen Untersuchungen der isostatisch gepressten Grünkörper wurden diese in Scheiben unterschiedlicher Dicke geschnitten und an den Oberflächen poliert.

### **3.1.2.2 Herstellung von dünnen Siliciumdioxid-Schichten**

#### **Dip Coating**

Dip Coating ist ein Tauchbeschichtungsverfahren, welches es ermöglicht, dünne Schichten mit gleichmäßiger Schichtdicke auf einen Substratträger aufzubringen. Das Verfahren wird häufig in der Beschichtung von Gläsern eingesetzt, um ver- oder entspiegelnde Schichten aufzutragen. Abb. 3.5 zeigt den schematischen Ablauf dieses Verfahrens. Der Substratträger wird in die Suspension getaucht und die Suspension benetzt den Substratträger. Dieser verweilt für eine bestimmte Zeit in der Suspension bis Strömungen bzw. Turbulenzen, welche durch das

Eintauchen entstanden sind, sich aufgelöst haben. Turbulenzen müssen verhindert werden, um einen homogenen Schichtauftrag zu ermöglichen. Nach der Ruhephase wird der Substratträger mit einer definierten Geschwindigkeit aus der Lösung herausgezogen.



**Abb. 3.5: Schematischer Ablauf des Dip Coating Verfahrens**

Mit der Landau-Levich-Gleichung werden die Parameter, welche die Schichtdicke des entstehenden Films bestimmen, beschrieben [73]

$$d_{Schicht} = 0,94 \frac{(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{4}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.1)$$

mit  $d_{Schicht}$  der Schichtdicke des resultierenden Films,  $\rho$  der Dichte der Suspension,  $g$  der Erdbeschleunigung,  $v$  der Ziehgeschwindigkeit,  $\eta$  Viskosität der Suspension sowie  $\gamma$  Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft. Geht man davon aus, dass die Viskosität, die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit während der Beschichtung konstant bleiben, ist die Schichtdicke nur von der Ziehgeschwindigkeit abhängig.

Somit ist  $d_{Schicht}$  aus Gleichung ( 3.1 ) zur Ziehgeschwindigkeit proportional:

$$d_{Schicht} \sim v^{\frac{2}{3}} . \quad ( 3.2 )$$

Gleichung ( 3.2 ) zeigt, dass eine hohe Schichtdicke durch eine hohe Ziehgeschwindigkeit erzielt wird. Die Ziehgeschwindigkeit kann jedoch nicht beliebig hoch gewählt werden, da beim anschließenden Trocknen der Schicht innere Spannungen auf Grund des Volumenschwundes entstehen. Durch die Variation der Zuggeschwindigkeit lassen sich sehr definierte reproduzierbare Schichtdicken, abhängig von der Art der Suspension sowie der Größe der in der Suspension enthaltenen Partikel, im Nano- bis  $\mu\text{m}$  Bereich erzielen. Es können Einzelschichten sowie mehrere Schichten aufgetragen werden.

Für die Beschichtungsversuche wurde eine hausintern entwickelte Tauchbeschichtungsanlage verwendet. Diese besteht aus einer ISEL Verfah- und Steuereinheit (ISEL Germany AG, Eichenzell, Deutschland) und der Software Easy Step-PB1.PB [74]. Die Raumtemperatur betrug  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Luftfeuchtigkeit lag während den Versuchen zwischen 55 – 65 %. Nach jedem Schichtauftrag müssen die Schichten für eine weitere Beschichtung vollständig getrocknet sein. Als Lösungsmittel für die Suspension wurde Isopropanol gewählt, da Isopropanol eine höhere Flüchtigkeit als Wasser besitzt. Es wurden zwei Suspensionen mit (A) 5 und (B) 10 Gew-% für die Beschichtung hergestellt. Als Substratträger diente ein Kieselglassubstrat EN08NB (GVB GmbH - Solutions in Glass, Deutschland) mit den Abmessungen  $50 \pm 0,5 \times 30 \pm 0,5 \times 1 \pm 0,1$  mm. In Tabelle 2 sind die Beschichtungsparameter aufgeführt. In den Versuchen wurden die Substrate mit einer Geschwindigkeit von 2 und 5 mm/s herausgezogen und zwischen 5 bis 20-mal getaucht. Die Ruhezeit des Substratträgers in der Suspension betrug 10 s. Während der Trocknungszeit der Schichten wurden die Suspensionen mittels Magnetrührer aufgerührt, um ein Entmischen bzw. Absetzen der Partikel zu vermeiden. Als Beschichtungsmaterial wurde  $\text{SiO}_2$  Pulver von Soot Corning mit  $d_{50} = 180$  nm, aufbereitetes  $\text{SiO}_2$  Pulver von Mitsubishi mit  $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$  und  $1\ \mu\text{m}$  Korngröße aufgetragen. Das aufbereitete Mitsubishi-Pulver mit einer Partikelgröße von ca.  $10\ \mu\text{m}$  konnte mittels Dip Coating nicht homogen

auf das Substrat aufgebracht werden und fällt aus der Licht-Materie-Wechselwirkung in Abhängigkeit der Schichtdicke raus.

**Tabelle 2: Beschichtungsparameter beim Tauchbeschichten für Soot Corning  $d_{50} = 180$  nm, aufbereitetes  $\text{SiO}_2$  Pulver von Mitsubishi mit  $d_{50} = 0,5$  und  $1 \mu\text{m}$**

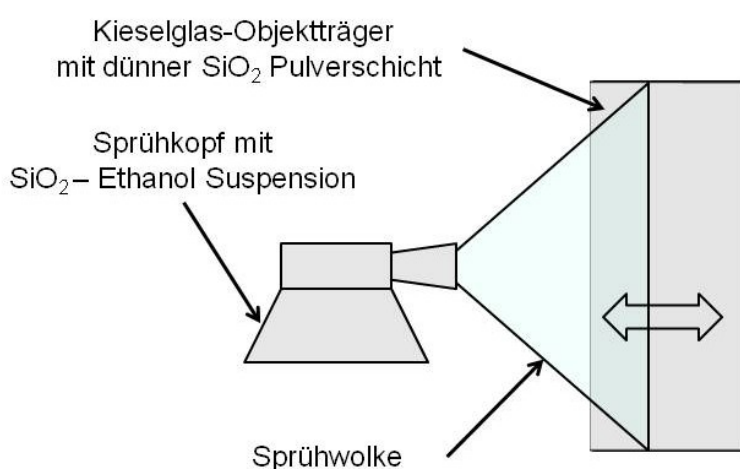
<b>5 Gew.-% <math>\text{SiO}_2</math>-Partikel (A)</b>		
<b>Bezeichnung</b>	<b>Ziehgeschwindigkeit</b>	<b>Häufigkeit</b>
1-3	2 mm/s	5
4-6	5 mm/s	5
7-9	2 mm/s	10
10-12		15
13-15		20
<b>10 Gew.-% <math>\text{SiO}_2</math>-Partikel (B)</b>		
1-3	2 mm/s	5
4-5		10
6		15
7		20

Mittels Dip Coating konnten Schichtdicken zwischen  $5 - 50 \mu\text{m}$  aufgetragen werden. Zu Herstellung dickerer Schichten wurde das Spraycoating-Verfahren eingesetzt.

### **Spray Coating**

Spray Coating (englisch für Sprühbeschichtung) ist ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zum Auftragen von dicken Schichten auf einen Substratträger [75]. Dieses Verfahren wird unter anderem in der Industrie- und Oberflächentechnik eingesetzt, um gleichmäßig Schichten aufzutragen. Die Anwendungsgebiete sind vielseitig, wie z.B. beim Lackieren, zum Auftrag von Emaille auf Metall, für Kunststoffbeschichtungen usw. Dieses Verfahren wurde hier übertragen, um  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf Kiesglassubstratträger aufzubringen. Als Lösungsmittel wurde Ethanol genutzt und eine Suspension mit 20 Gew.-% Pulveranteil hergestellt. Das Sprühsystem besteht aus einem Druckluftanschluss, einem Sprühkopf, der mit Druckluft versorgt wird, und einem Vorratsbehälter für

die Suspension. Abb. 3.6 zeigt schematisch den Auftrag mittels der Sprühbeschichtung. Der Sprühkopf besitzt eine Zerstäuberdüse durch die Luft gepresst wird. Die Suspension wird dem Luftstrom zugeführt und auf Grund des Luftdrucks und der Düsenform wird die Suspension nach dem Austreten aus der Düse zerstäubt. Dabei bildet sich eine Sprühwolke mit feinen Suspensionstropfen, welche mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf den Substratträger auftreffen und diesen benetzen. Der Sprühkopf wird während des Auftrags mit konstanter Geschwindigkeit waagrecht hin- und herbewegt, sodass die Substratträger gleichmäßig beschichtet werden.

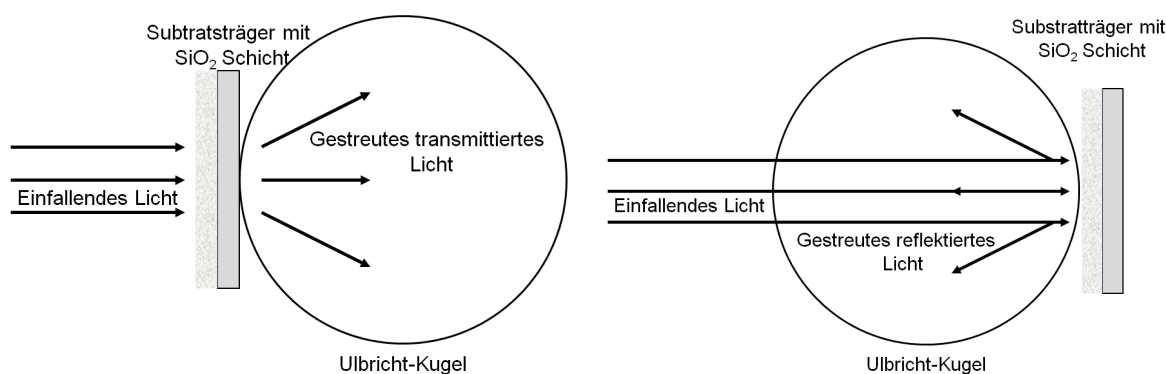


**Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Spray-Coating-Verfahrens**

Es wurden für die Auftragsversuche immer 3 Substratträger nebeneinander gestellt, um mehrere Proben mit nahezu gleicher Schichtdicke zu erzielen. In mehreren Auftragsversuchen wurden Proben zwischen 3 bis 7 Schichten präpariert. Zwischen jedem Schichtauftrag wurde eine Trocknungszeit eingehalten, um auch wie beim Dip Coating die Schichten vor dem erneuten Schichtauftrag auszutrocknen. Als Beschichtungsmaterial wurde SiO<sub>2</sub> Pulver von Soot Corning mit  $d_{50} = 180 \text{ nm}$ , aufbereitetes SiO<sub>2</sub> Pulver von Mitsubishi mit  $d_{50} = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$  und  $1 \text{ }\mu\text{m}$  Korngröße aufgetragen. Mittels Spray Coating konnten Schichtdicken zwischen  $50 - 314 \text{ }\mu\text{m}$  aufgetragen werden. Die Herstellung dickerer Schichten war mit den verwendeten Pulvern nicht möglich, da es bei höheren Schichtdicken zu Abplatzungen oder zu erhöhten lokalen Konsolidierungen des Pulvers kam. In beiden Fällen ist eine vertrauenswürdige Messung der Reflexions- und Transmissionseigenschaften der Pulver in Abhängigkeit der Schichtdicken nicht gegeben.

### 3.1.2.3 Versuchsaufbau zur Transmissions- und Reflexionsmessung

Die tablettenförmigen Grünkörper sowie die mittels Spray- und Dip-Coating aufgetragenen Schichten wurden im UV-VIS-NIR Spektrometer mit Ulbricht-Kugel (PerkinElmer Lambda 950, Keyence, Japan) im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 2250 nm auf ihre Transmissions- und Reflexionseigenschaften untersucht. Aufgrund der Ulbricht-Kugel werden bei der Transmissionsmessung und Reflexionsmessung auch die streuenden Anteile der reflektierten und transmittierten Strahlung aufgenommen, siehe Abb. 3.7. In Abb. 3.7 ist der Versuchsaufbau für die Messung an Schichten dargestellt. Die Messung der tablettenförmigen Grünkörper verläuft identisch, nur dass anstelle der Substratträger mit den SiO<sub>2</sub> – Schichten die tablettenförmigen Grünkörper platziert werden.

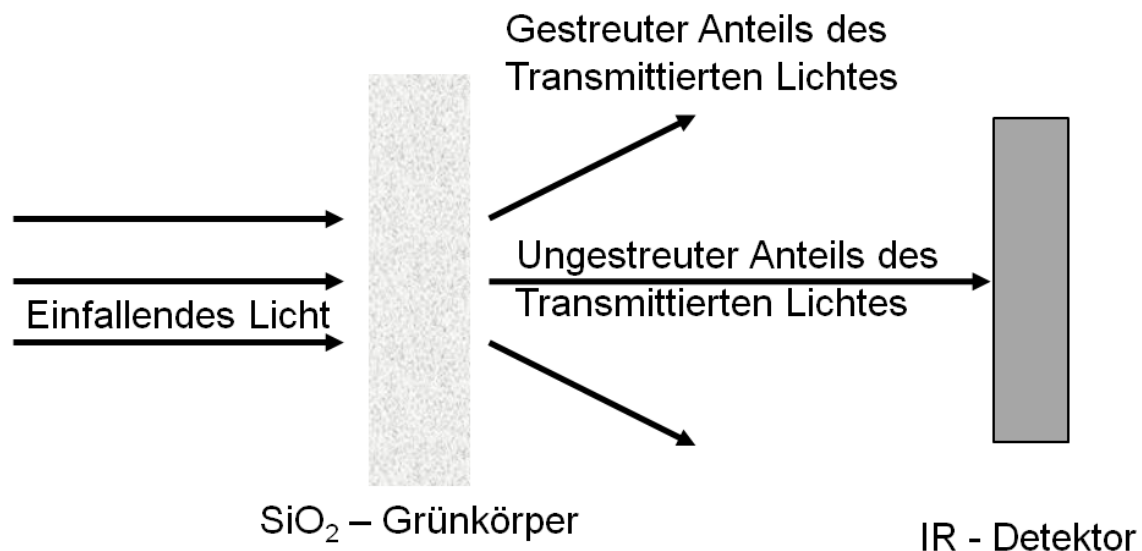


**Abb. 3.7: Messprinzip Ulbricht-Kugel; Links: Transmission; Rechts: Reflexion**

Die optischen Eigenschaften der Schichten wurden vor der Schichtdickenmessung aufgenommen, da für die Schichtdickenmessung ein Teil der Schicht vom Substratträger abgekratzt werden musste. Der Substratträger wurde als Referenzhöhe für die Schichtdickenmessung genutzt.

Die Schichtdicke der auf die Kieslglassubstratträger aufbrachten SiO<sub>2</sub> – Schichten wurden optisch mittels Laserscanningmikroskopie (Keyence Laserscanningmikroskop VK-9700, Keyence Deutschland GmbH, Germany) vermessen. Zur Auswertung der Schichtdicke wurde die zum Mikroskop zugehörige Software der VK Analyser der Firma Keyence genutzt.

Die kaltisostatisch gepressten Grünkörperproben wurden zusätzlich auf ihre gerichtete Transmission untersucht. Der Messaufbau ist in Abb. 3.8 dargestellt und wurde mit dem FT-IR-Spektrometer (Bruker Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Deutschland) durchgeführt.

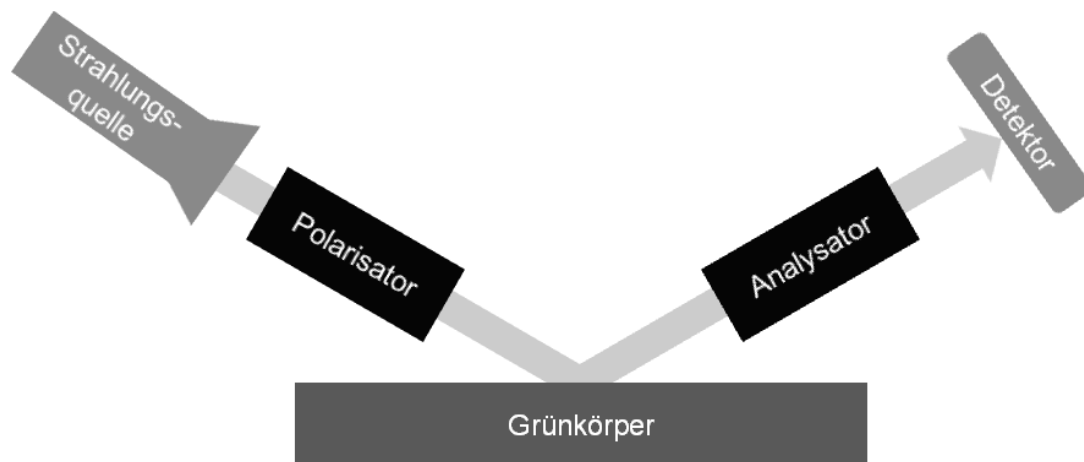


**Abb. 3.8: Schematischer Messaufbau des Bruker Vertex 70**

Hierbei befindet sich der IR-Detektor ca. 10 cm hinter der bestrahlten Probe und detektiert nur die Strahlung, welche unter dem gleichen Winkel die Probe verlässt, wie die einfallende Strahlung auf die Probe trifft. Der gerichtet transmittierte Anteil entspricht dem Strahlungsanteil, welche in der Probe fokussiert werden kann. Die verwendeten isostatisch gepressten Grünkörper wurden an der Strahlein- und Strahlaustrittsseite poliert, um Lichtstreuung aufgrund von Oberflächenrauigkeit zu vermeiden oder zumindest zu verringern.

### **Ellipsometrie**

Die Untersuchungen wurden am Accurion EP4SE Ellipsometer (Accurion EP4SE, Accurion GmbH, Göttingen - Deutschland) am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik durchgeführt. Der prinzipielle Messaufbau ist in Abb. 3.9 dargestellt. Mittels Ellipsometrie wurde der Brewsterwinkel der Siliciumdioxid-Grünkörper bestimmt.



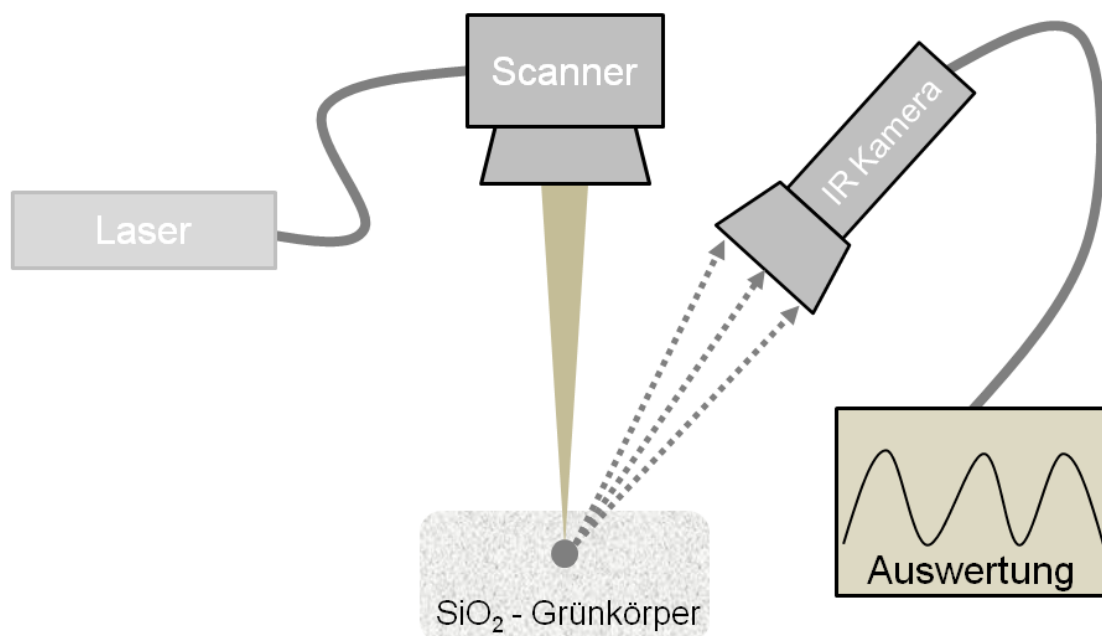
**Abb. 3.9: Prinzipskizze Ellipsometrie**

Hierfür wurde die einfallende Strahlung parallel zur Grünkörperoberfläche polarisiert und der Einfallswinkel zwischen  $40^\circ$  und  $65^\circ$  variiert. Am Detektor wird die Intensität der reflektierten Strahlung aufgenommen. Der Brewsterwinkel ist der, unter dem die Intensität der parallel polarisierten reflektierten Strahlung am geringsten ist. Für diese Versuche wurden polierte isostatisch gepresste Siliciumdioxid-Grünkörper untersucht.



### 3.1.3 Laserversuche an Siliciumdioxid-Grünkörpern

Der Versuchsaufbau, Abb. 3.10, besteht aus einem 50 W Faserlaser (TLR-50-LP, IPG Laser, Deutschland) mit einer Wellenlänge von  $1,95\ \mu\text{m}$  und einem Scansystem (HurrySCAN // 10, SCANLAB, Deutschland) einer F-Theta-Optik mit einer Brennweite von 260 mm sowie einer weiteren F-Theta-Optik mit einer Brennweite von 150 mm. Eine Thermokamera (Flir A655sc, Flir Systems GmbH, Deutschland) diente zur Temperaturüberwachung an der Oberfläche der Probe sowie zur Bestimmung des Streuverhaltens der einfallenden und aus der Probe austretenden Laserstrahlung.



**Abb. 3.10: Schematischer Aufbau für Laserversuche an SiO<sub>2</sub> - Grünkörpern**

Die anlagenseitigen Laserparameter müssen für die Wahl der Lasereinstellungen für das selektive Lasersintern berücksichtigt werden. Für eine erfolgreiche und reproduzierbare Lasermaterialbearbeitung sind folgende Kenngrößen entscheidend: die Spotgröße des Lasers auf der Oberfläche, die Lasermodulation, die Strahleigenschaften sowie die Brennweite der Laseroptik. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Lasereigenschaften des  $2\ \mu\text{m}$  IPG-Faserlasers angegeben, um die Spotgröße im Brennfleck zu ermitteln.

Tabelle 3: Eigenschaften des 2  $\mu\text{m}$  IPG-Faserlasers

Lasereigenschaften	Symbol	Werte	Einheit
Max. Laserleistung	$P_{max}$	50	W
Wellenlänge	$\lambda$	1995	nm
Strahldurchmesser	$d_0$	5	mm
Strahlqualität	$M2$	1,1	
Modulation		kontinuierlich	

Aus Gleichung ( 2.7 ) ergibt sich ein Fokusbrenndurchmesser für die Optik mit der Brennweite von 260 mm von 142  $\mu\text{m}$  und für eine Brennweite von 150 mm ein Fokusbrenndurchmesser von 82  $\mu\text{m}$ .

Es wurde weiterhin eine Laserleistungskurve aufgenommen, d.h. die vom Computerprogramm ausgegebene Laserleistung zur tatsächlichen vom Laser emittierten Leistung. Die Kennkurve 2  $\mu\text{m}$  - Faserlasers ist in Abb. 3.11 als Funktion der tatsächlich emittierten Laserleistung über die von der Computersteuerung ausgegebenen Laserleistung aufgetragen.

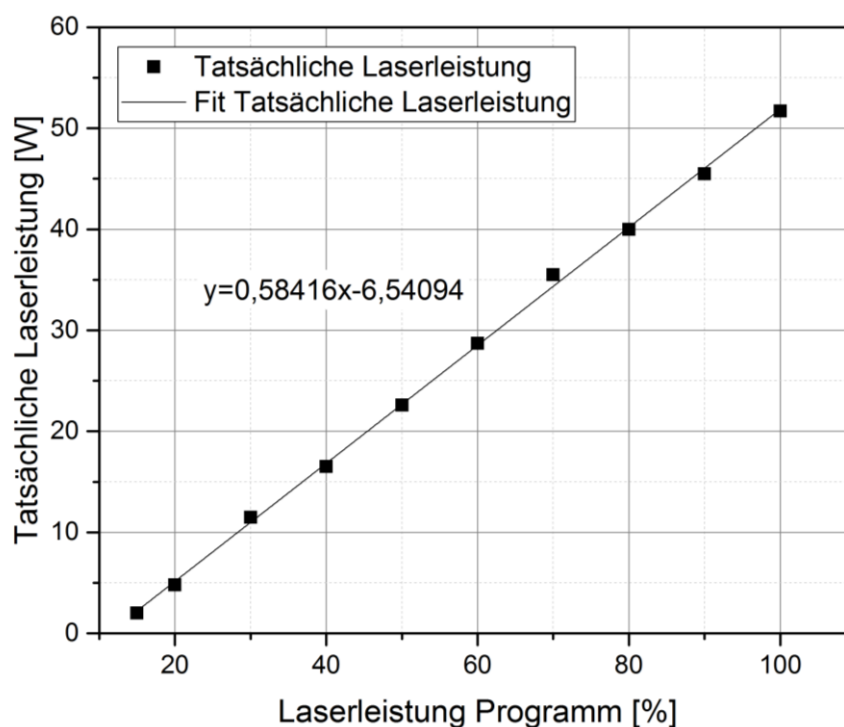


Abb. 3.11: Emittierte Laserleistung eines 2  $\mu\text{m}$  Faserlasers als Funktion der vom Scanprogramm übertragenen Laserleistung

Diese Werte wurden bei einer Laserbetriebstemperatur von 28°C aufgenommen. Über die Fitfunktion lassen sich daraus alle im Arbeitsbereich des Lasers liegenden Leistungen bestimmen. Somit sind die Ergebnisse reproduzierbar, vergleichbar und übertragbar auf andere Laseranlagen bzw. -systeme.

Für die Untersuchung der Laser-Materie-Wechselwirkung wurden SiO<sub>2</sub> – Grünkörperproben mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 180 nm mittels Laser bestrahlt. Es wurden uniaxial und isostatisch gepresste Proben mit unterschiedlichen Füllgraden an Absorberanteilen untersucht, siehe Tabelle 4.

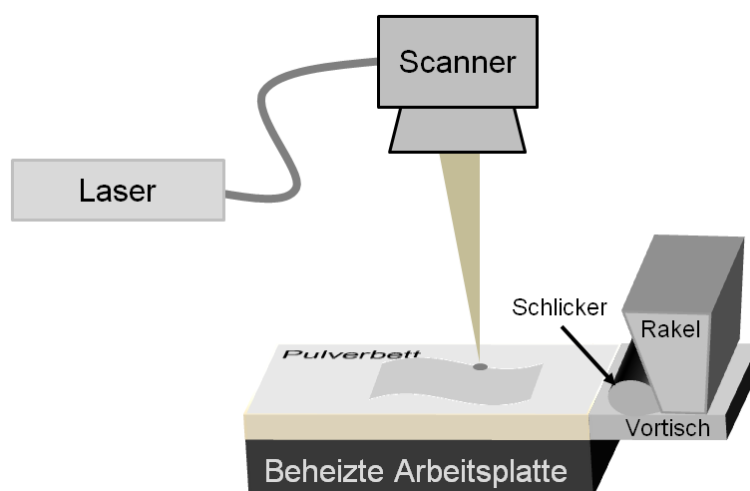
**Tabelle 4: Probenübersicht der laserbehandelten Grünkörper**

	<b>Uniaxial gepresste Proben</b>	<b>Isostatisch gepresste Proben</b>
180 nm SiO <sub>2</sub> – Grünkörper ohne Absorber	•	•
180 nm SiO <sub>2</sub> – Grünkörper mit Absorber (2,5 Gew-% PEG)	•	•
180 nm SiO <sub>2</sub> – Grünkörper mit Absorber (5 Gew-% PEG)	•	

### **3.2 Laserenergieeintrag über die Oberfläche eines Grünkörpers**

Für die Versuche wurde die an der TU-Clausthal entwickelte LSD 100 und eine weitere LSD Anlage der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) verwendet. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 3.12 dargestellt. Die Clausthaller LSD Anlage besteht aus einem Schlickerdepositioniersystem, einer Scannereinheit (HurrySCAN // 14, SCANLAB, Deutschland) mit einer F-Theta-Optik (Brennweite 360 mm) und einem Faserlaser (YLR-100-AC, IPG Laser, Deutschland) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,07 \mu\text{m}$  und einer maximalen Laserleistung von 100 W. Das Schlickerdepositioniersystem besteht aus einer horizontal verfahrbaren Hohlrakel zum Auftragen der Schichten, einem selbstreinigenden Vortisch zum Vorlegen des Schlickers vor einen beheizten, vertikal verfahrbaren Tisch, auf dem die Schlickerschichten gestapelt und

schichtweise zu einem Pulverbett getrocknet werden. Die Arbeitsfläche der Anlage beträgt 10 cm x 10 cm und einer maximalen Aufbauhöhe von 30 cm. Die Schlickerzuführung erfolgt mittels Mohnpumpe (3NDP08, Netzsch Mohnpumpen GmbH, Deutschland). Zur Laser-Scanner-Steuerung wurde die Software SAMLight (Version 3.3.0, SCAPS, Deutschland) verwendet.



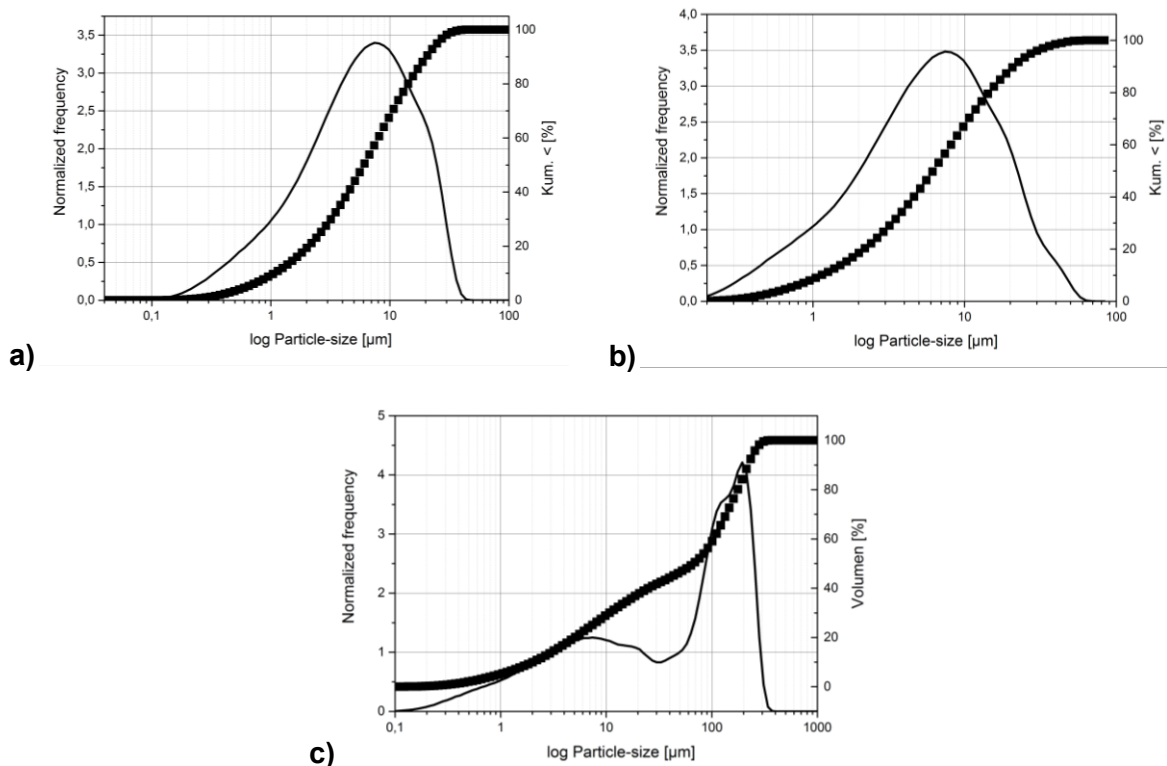
**Abb. 3.12: Versuchsauf des laserbasierten LSD Verfahrens**

Der Versuchsaufbau an der BAM entspricht prinzipiell dem aus Abb. 3.12. Der wesentliche technische Unterschied besteht in der Art des Lasers und der Scanoptik. Bei dem Laser handelt es sich um einen 50 W Faserlaser (TLR-50-LP, IPG Laser, Deutschland) mit einer Wellenlänge von 1,95  $\mu\text{m}$ . Die Scanoptik (HurrySCAN // 10, SCANLAB, Deutschland) mit einer F-Theta-Optik besitzt eine Brennweite von 260 mm.

### 3.2.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

Als Rohstoffe wurden ein Feinfeuer Ton (Porz01) mit einen  $D_{50}$  von 6  $\mu\text{m}$ , siehe Abb. 3.13 a), ein Vitrious China Schlicker (Porz02) mit einen  $D_{50}$  von 6  $\mu\text{m}$ , siehe Abb. 3.13 b) und Feinfeuer Ton (Porz03) mit einen  $D_{50}$  von 67,21  $\mu\text{m}$ , siehe Abb. 3.13 c) für die Untersuchungen verwendet. Die aufgezeigten Partikelgrößenverteilungen wurden mit dem Lasergranulometer der Firma

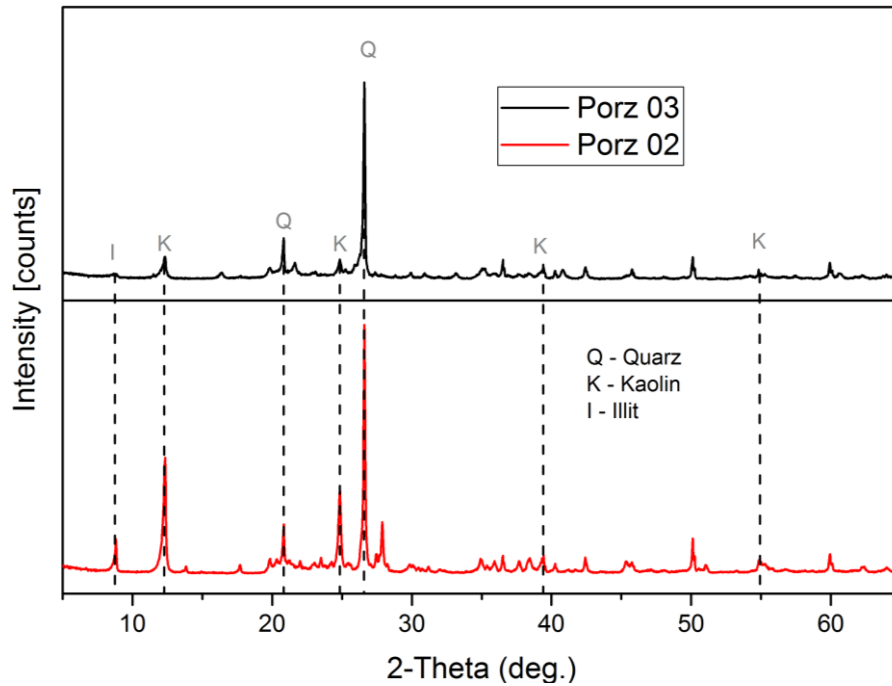
Beckman Coulter (Coulter LS230, Beckman Coulter GmbH, Deutschland) bestimmt.



**Abb. 3.13: Partikelgrößenverteilung a) Porz01 Schlickers mit  $d_{10} = 1,1 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ ; b) Porz02 Schlickers mit  $d_{10} = 1,1 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 21 \mu\text{m}$ ; Porz03 Schlickers mit  $d_{10} = 2.03 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 67.21 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 221.6 \mu\text{m}$**

Bei den verwendeten Schlickern handelt es sich um Industriegießschlicker, welche in Viskosität und Scherbenbildungsrate für den konventionellen Schlickerguss optimiert sind. Diese Schlicker konnten ohne Änderung ihrer rheologischen Eigenschaften aufgetragen und gestapelt werden.

Für die Porz02 – und Porz03 – Pulver wurden mittels RöntgenBeugungsAnalyse (RBA) mit dem Diffraktometer (Diffraktometer Siemens D 50000 Kristallex, Siemens, Deutschland) deren Zusammensetzung charakterisiert. Abb. 3.14 zeigt, dass die Grünkörper von Porz02 und Porz03 prinzipiell eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Beide besitzen kaum amorphe Anteile.

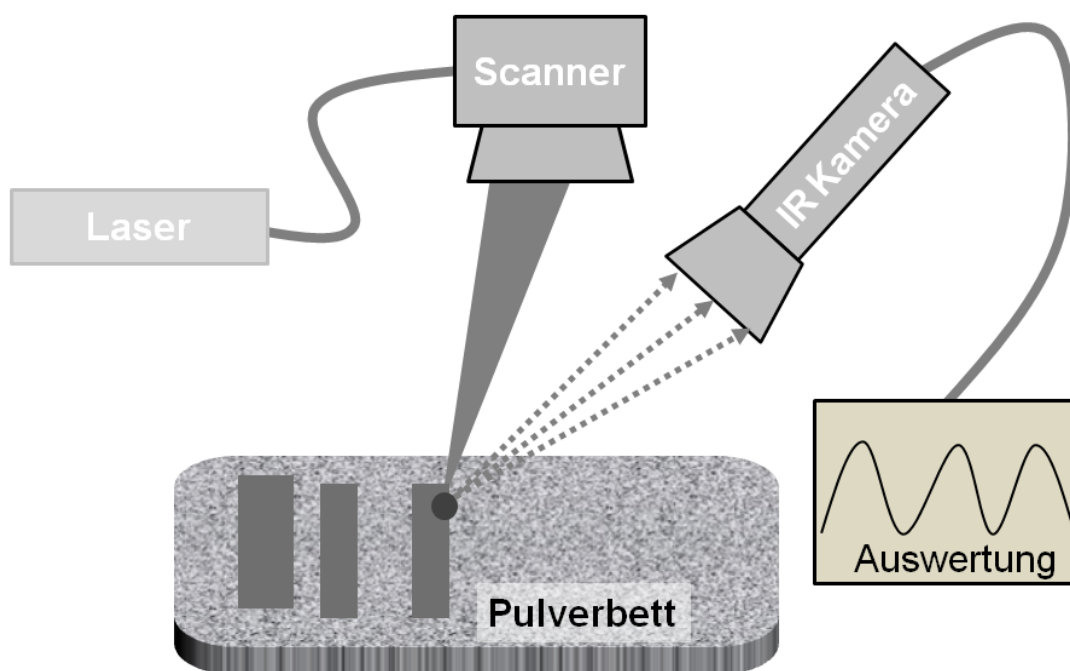


**Abb. 3.14: RBA Messung der Porz02 und Porz03 Pulver**

Da es sich bei Porz03 um einen Feinfeuerton handelt, ist das Verhältnis zwischen Quarz zu Kaolin mehr quarzorientiert im Vergleich zum Vitrious China Schlicker Porz02. Feinfeuerton enthält wiederverwertete Anteile bereits gebrannter Scherben. Somit ist der Kaolin-Anteil im Feinfeuerton für gewöhnlich geringer als in einer Vitrious China Masse.

### 3.2.2 Thermographische Untersuchung der Laserleistungs-Scanvektorlängenabhängigkeit

In dieser Studie wurde die durch die Laserbehandlung an der Oberfläche der Pulverschicht initiierte Temperatur thermographisch aufgenommen. Der zugehörige Versuchsaufbau ist in Abb. 3.15 dargestellt. Durch die thermographischen Messungen konnten die ermittelten Temperaturen an der Oberfläche einem Laserleistungs-Scanvektoren-Verhältnis zugeordnet werden.



**Abb. 3.15: Versuchsaufbau zur thermographischen Überwachung der Temperatur an der Probenoberfläche**

Zur Generierung des Pulverbettes wurde ebenfalls das LSD-Verfahren angewandt und der Porz02 – Schlicker zum Auftragen genutzt. Die zum Schichtauftrag genutzten Parameter sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die Versuche wurden an der LSD 100 in Clausthal durchgeführt. Als konstante Laserparameter wurden die Laserscangeschwindigkeit auf 100 mm/s und der Hatchabstand auf 0,1 mm gesetzt. Die Laserleistung wurde über die Auswertung der thermographischen Messungen angepasst, der untersuchte Laserleistungsbereich lag zwischen 7 und 26 W.

**Tabelle 5: Parameter für den LSD Schichtauftrag mit dem Porz02 Schlicker**

Auftragsparameter	Werte	Einheiten
Vorpumpzeit Schlicker	5	s
Verfahrgeschwindigkeit Rakel	5000	$\frac{mm}{s}$
Schichtdicke	100	$\mu m$
Temperatur Arbeitsplattform	80	$^{\circ}C$
Trockenzeit zwischen Schichtauftrag	60	s

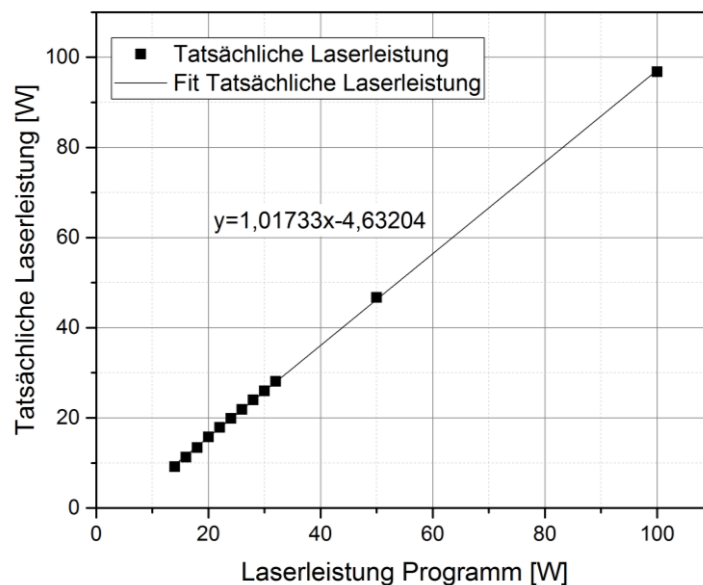
Für die Thermographie wurde eine Infrarot-Kamera der Firma Flir genutzt (Flir A655sc, Flir Systems GmbH, Deutschland). Es wurden Aufnahmen vom Temperaturverlauf im Laserspot während des Hatchens auf der Probenoberfläche aufgenommen. Als Überwachungs- und Auswertungssoftware kam der ThermoCam Researcher 2.1 der Firma Flir Systems GmbH zum Einsatz.

### 3.2.3 Mikrostrukturelle Untersuchung der Laserleistung-Scanvektorlängenabhängigkeit

Für die mikrostrukturelle Untersuchung der Laserleistung-Scanvektorlängenabhängigkeit wurde mit dem Porz01 – Schlicker gearbeitet. Die Schichtauftragsparameter entsprechen denen aus Tabelle 5 für Porz02.

Wie bei den Laseruntersuchungen der Siliciumdioxid-Grünkörper wurde für den 1  $\mu m$  Faserlaser die Laserleistungskurve ermittelt, d.h. die im Scanprogramm eingetragene Laserleistung zur tatsächlichen vom Laser emittierten Leistung. Die Kennkurve des 1  $\mu m$  - Faserlasers ist in Abb. 3.16 aufgetragen. Diese Werte wurden bei einer Laserbetriebstemperatur von 31 $^{\circ}C$  aufgenommen. Über die Fitfunktion lassen sich daraus alle im Arbeitsbereich des Lasers liegenden Leistungen bestimmen. Somit sind die Ergebnisse reproduzierbar, vergleichbar und übertragbar auf andere Laseranlagen bzw. –systeme. Die Kennkurve des 2  $\mu m$  – Faserlasers wurde bereits in Kapitel 3.1.3, Abb. 3.11, dargestellt.





**Abb. 3.16: Emittierte Laserleistung eines 1 µm Faserlasers als Funktion der vom Scanprogramm übertragenen Laserleistung**

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, sind für eine erfolgreiche und reproduzierbare Lasermaterialbearbeitung die Spotgröße des Lasers auf der Oberfläche, die Lasermodulation, die Strahleigenschaften sowie die Brennweite der Laseroptik entscheidend. In Tabelle 6 sind die wichtigsten Lasereigenschaften des 1 µm IPG-Faserlasers angegeben, um die Spotgröße im Brennfleck zu ermitteln.

**Tabelle 6: Eigenschaften des 1 µm IPG-Lasers**

Lasereigenschaften	Symbol	Werte	Einheit
Max. Laserleistung	Pmax	100	W
Wellenlänge	$\lambda$	1070.4	nm
Strahldurchmesser	$d_0$	5	mm
Strahlqualität	M2	1,1	
Modulation		kontinuierlich	

Die Brennweite der Optik beträgt 360 mm und somit lässt sich aus Gleichung ( 2.7 ) ein Fokusdurchmesser von 108 µm ermitteln. Über diesen Wert wird der Hatchabstand bestimmt. Die wärmebeeinflusste Zone ist größer als der

Fokusbereich. Für einen sinnvollen Überlapp beim Scannen wurde der Hatchabstand auf 0,1 mm gesetzt [47; 76; 77]. Für die Untersuchung der Laserleistung in Abhängigkeit der Vektorlänge wurde mit konstanter Scangeschwindigkeit des Laserspots, Hatchabstand und Hatchmuster gearbeitet. Die Laserleistung wurde für Porz01 von 10 bis 20 W (2 W Schritten) für eine Scanvektorlänge von 1 bis 64 mm (mit  $2^n$  mm,  $n = 0 - 5$ ) variiert. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Leistungsdichte im Fokus errechnet sich nach Gleichung ( 2.8 ).

**Tabelle 7: Laserparameter zur Bestimmung der Laserleistung in Abhängigkeit der Scanvektorlänge für Porz01**

<b>Konstante Laserparameter</b>	<b>Symbol</b>	<b>Werte</b>	<b>Einheiten</b>	
Scangeschwindigkeit Laser	$V_{Scan}$	100	$\frac{mm}{s}$	
Hatchabstand	$h$	0,1	mm	
<b>Variable Laserparameter</b>	<b>Symbol</b>	<b>Werte</b>	<b>Einheiten</b>	<b>Kommentar</b>
Laserleistung	$P_{Laser}$	10 – 22	W	2 W Schritte
Leistungsdichte im Fokus	$I$	0,109 – 0,241	$\frac{MW}{cm^2}$	0,032 $\frac{MW}{cm^2}$ Schritte
Scanvektorlänge	$V_{Scan}$	1 – 64	mm	$2^n$ mm mit $n = 0 - 6$

Das Scanmuster entspricht dem aus Abb. 4.30 Abschnitt 1. Die Größe der Proben beträgt Scanvektorlänge  $V_{Scan}$  in cm x 1 cm x einer Aufbauhöhe von 5 mm (50 Schichten).

Die Parameterauswahl für die Laserleistung basiert auf einer Reihe von Voruntersuchungen unterschiedlicher Porzellane mit der Untersuchungsgrundlage der Laserparameterbestimmungen mittels des Abrasterns einer Fläche von 1 cm x 1 cm. Gute Ergebnisse ließen sich hierbei für eine Laserleistung von 14 und 16 W (0,15 und 0,18  $\frac{MW}{cm^2}$ ) erzielen, welche die Basis der Laserparameterstudie bilden.

Nach dem Aufbau wurden die lasergesinterten Proben aus dem Pulverbett herausgelöst und der Zustand der Proben beurteilt. D.h. konnte die Probe

herausgelöst werden, sind die Proben beim Herauslösen gebrochen oder die Schichten delaminiert.

Die unversehrten Proben von Porz01 wurden eingebettet und quer zur Aufbauhöhe angeschliffen und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie (Helios NanoLab 600, Fa.FEI, Eindhoven - Niederlande) untersucht.

### **Verfestigungstemperatur des LSD-Pulverbettes**

Als Verfestigungstemperatur des Pulverbettes wird an dieser Stelle die Temperatur definiert, bei der die Partikel des Pulverbettes ausreichend vernetzt wurden, sodass das Pulverbett nicht mehr mit Wasser aufgelöst werden kann. Für diese Untersuchung wurde der Porz02 – Schlicker auf mehrere Klinkerplatten aufgetragen, getrocknet und anschließend mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf Temperaturen von 300 °C bis 800 C aufgeheizt. Die Proben wurden jeweils für eine Stunde auf Endtemperatur gehalten. Die Abkühlrate betrug 5 K/min. Nach der Temperaturbehandlung wurden die Proben unter fließendem Wasser und im Ultraschallbad auf ihr Wiederauflösungsverhalten geprüft.

### **Schwindungsverhaltens des LSD-Pulverbettes**

Zur Bestimmung des Schwindungsverhaltens des Pulverbettes, wurden mittels LSD-Verfahrens Schichten gestapelt und mehrere Grünkörper aus dem Porz02 und Porz03 Schlicker generativ gefertigt. Das heißt, es wurden aus dem dichten Pulverbett würfelförmige Proben ausgeschnitten und die Aufbaurichtung markiert. Die Proben wurden konventionell bei 900 °C geschrüht und bei 1260 °C nachgebrannt, um das Sinterverhalten der generativ aufgebauten Grünkörper zu untersuchen. Die Parameter zum Pulverauftrag sind in Tabelle 8 aufgelistet.

**Tabelle 8: Schichtauftragsparameter für Porz02 und Porz03 Schlicker**

<b>Auftragsparameter</b>	<b>Werte</b>	<b>Einheiten</b>
Vorpumpzeit Schlicker	5	s
Verfahrgeschwindigkeit Rakel	5000	$\frac{mm}{s}$
Schichtdicke	100 & 200	$\mu m$
Temperatur Arbeitsplattform	80	$^{\circ}C$
Trockenzeit zwischen Schichtauftrag	60	s

### **Thermographische Anpassung der Laserleistung-Scanvektorenlänge auf die Verfestigungstemperatur des Pulverbettes**

Zur thermographischen Anpassung der Laserleistung-Scanvektorenlänge wurden die Ergebnisse aus den Versuchen der Verfestigungstemperatur des LSD – Pulverbettes genutzt, um den Temperatur-Zeit-Verlauf beim Selektiven Laser Sintern der Pulverschichten und somit die Gefügeentwicklung beim Sintern zu optimieren. Für diese Studie wurde die LSD-Anlage der BAM mit dem 2  $\mu m$  Faserlaser genutzt. Die Brennweite der Optik betrug 260 mm. Der Versuchsaufbau entspricht dem aus Abb. 3.15. Porz03 wurde als Schlicker für den Aufbau des Pulverbettes verwendet. Die Auftragsparameter sind in Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 9: Schichtauftragsparameter für Porz03 Schlicker**

<b>Auftragsparameter</b>	<b>Werte</b>	<b>Einheiten</b>
Vorpumpzeit Schlicker	5	s
Verfahrgeschwindigkeit Rakel	5000	$\frac{mm}{s}$
Schichtdicke	200	$\mu m$
Temperatur Arbeitsplattform	80	$^{\circ}C$
Trockenzeit zwischen Schichtauftrag	60	s

Mittels der laserbasierten LSD wurden 5 mm hohe Bauteile mit einer Fläche von 10 mm x 10 mm generativ gefertigt. Die Temperatur an der Oberfläche wurde mittels thermographischer Temperaturüberwachung auf eine mittlere Temperatur von 700 °C und 900 °C eingestellt. Zum Hatchen wurde ein alternierendes Hatchmuster verwendet. Die konstant gehaltenen Laserparameter sind in Tabelle 10 zu finden.

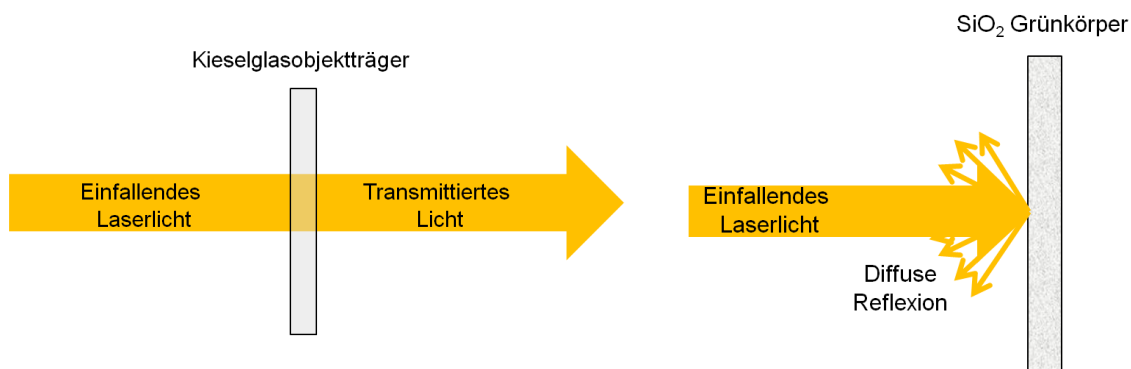
**Tabelle 10: Konstante Laserparameter zum Selektiven Laser Sintern von Porz03**

	<b>Symbol</b>	<b>Werte</b>	<b>Einheiten</b>
Scangeschwindigkeit Laser	$v_{Scan}$	1000	$\frac{mm}{s}$
Hatchabstand	$h$	0,01	mm
Scanvektorelänge	$V_{Scan}$	10	mm

## 4. Auswertung und Diskussion

### 4.1 Laserenergieeintrag ins Volumen eines Grünkörpers

Für die Untersuchungen der Laser-Materie-Wechselwirkung an reinen keramischen Grünkörpern wurde hochreines amorphes Siliciumdioxid verwendet. Abb. 4.1 links stellt den Strahlungsdurchgang durch einen dichten Glaskörper im für ihn transparenten Spektrum dar. Die Strahlungsverluste und somit die Absorption sind für Glas gering. Ist hingegen das gleiche Material als Pulver oder als poröser Grünkörper vorhanden, wird das Licht an der Oberfläche des Grünkörpers vollständig reflektiert, Abb. 4.1 rechts. Als einfaches Veranschaulichungsbeispiel kann Eis mit Schnee verglichen werden. Eis ist im sichtbaren Bereich transparent und Schnee, welcher nichts anderes als kleine Eispartikel darstellt, reflektiert das Licht vollständig und erscheint weiß [78].



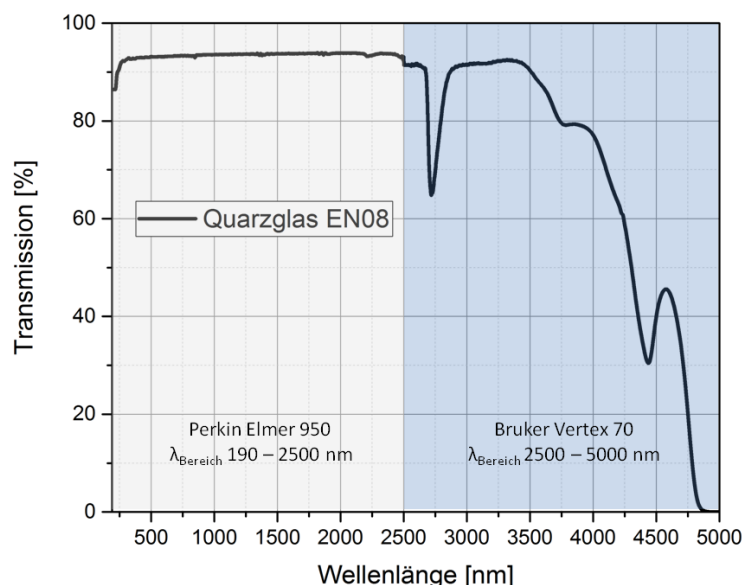
**Abb. 4.1: Schematische Abbildung des Transmission- und Streuverhalten an einem Material Links: SiO<sub>2</sub> porenfreier Festkörper; Rechts: SiO<sub>2</sub> in Form eines Grünkörpers, d.h. hoher Anteil an Poren**

Die Streuung an Partikeln ist vom Verhältnis zwischen Partikelgröße und Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig, siehe Gleichung ( 2.24 ). In der Literatur wurde die Wechselwirkung von Licht mit keramischen Teilchen aus geowissenschaftlicher und spektroskopischer Perspektive bereits beschrieben [79–81]. Jedoch wurde die Lichttransmission durch bzw. der Lichtenergieeintrag in

das Volumen eines keramischen Grünkörper aus transparenten Material bisher noch nicht detailliert untersucht.

In Kapitel 2 wurde bereits das Absorptionsverhalten von Materie bei hohem Energieeintrag beschrieben. Dies gilt für reine oxydische Keramiken wie z.B. Aluminiumoxid, Zirconoxid, Siliciumdioxid usw. im ultravioletten Bereich des Lichtes. Im sichtbaren Bereich sind dichtgesinterte verunreinigungsfreie oxydische Keramiken jedoch transparent oder zumindest transluzent [82]. Weitere Absorptionsbanden treten im energieweicheren Infrarotbereich auf. Diese sind auf Molekülschwingungen wie unter anderen von Si-O- oder OH- Gruppierungen zurückzuführen [19].

Betrachtet man ein Quarzglas, Abb. 4.2, welches in den Untersuchungen auch als Substratträger für die Siliciumdioxidschichten genutzt wurde, ist ein strahlungsdurchlässiger Bereich bei Wellenlängen von ca. 190 nm bis 4  $\mu\text{m}$  zu erkennen.



**Abb. 4.2: Transmissionsspektrum eines Kieselglasobjektträgers**

Für Wellenlängen unterhalb von 190 nm wird die Strahlung auf Grund der Wechselwirkung mit gebundenen Elektronen im Glas und oberhalb von 4  $\mu\text{m}$  Wellenlänge wird die Strahlung durch Molekülschwingungen absorbiert. Der Absorptionspeak bei etwa 2750 nm ist auf die Absorption durch Anregung von OH-Gruppen an der Oberfläche zurückzuführen. Reine keramische Materialien

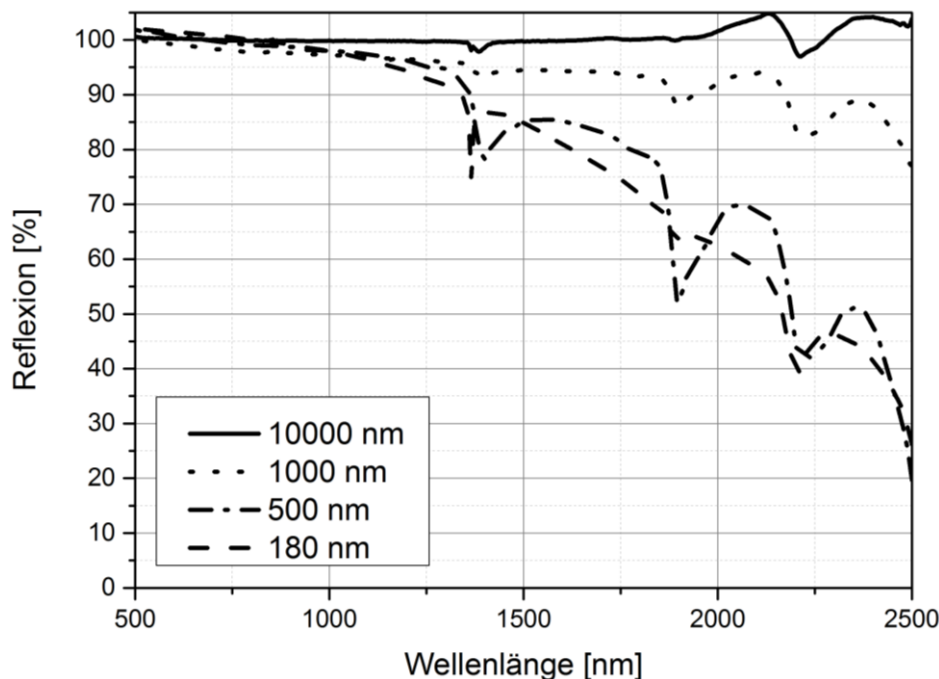
wie z.B. Aluminiumoxid oder Zirkonoxid weisen ähnliche Transmissionsspektren auf [82–86]. Weiterhin ist festzuhalten, dass keramische Stoffe keine freien Elektronen besitzen und somit der imaginäre Anteil des Brechungsindex, welcher ebenfalls für die Absorption des Lichtes verantwortlich ist, gegen Null geht und somit für die Untersuchung an dünnen Proben vernachlässigt werden kann. Es wurde ausschließlich Siliciumdioxid untersucht.

#### **4.1.1 Optische Eigenschaften von Siliciumdioxid-Grünkörpern**

##### ***4.1.1.1 Transmission und Reflexion von Siliciumdioxid-Grünkörpern***

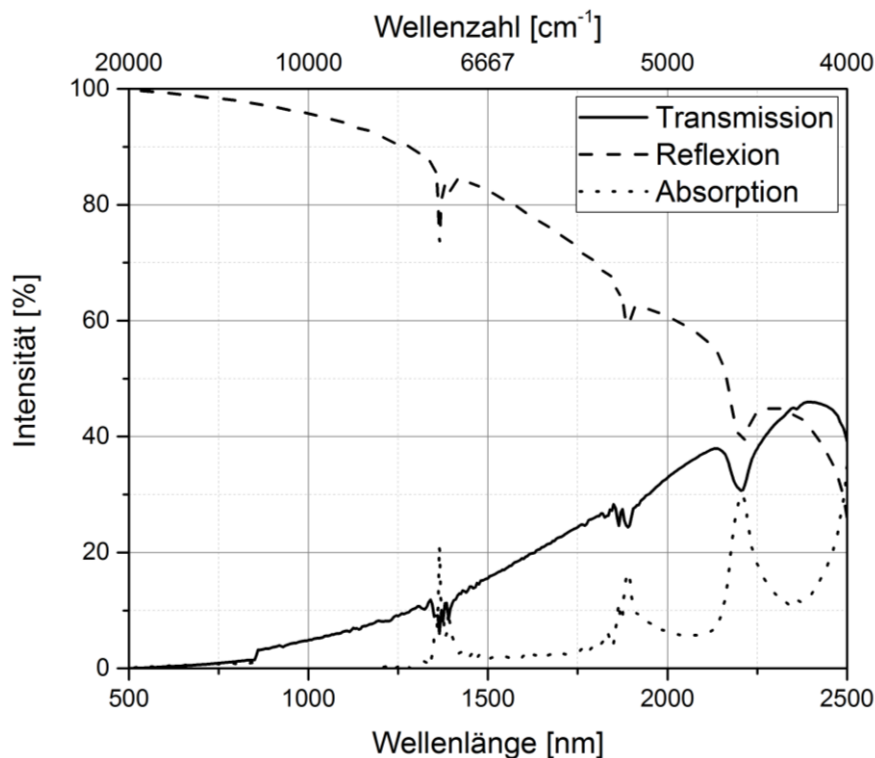
Zur Prüfung der Annahme, dass die Streuung in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung an der Oberfläche eines  $\text{SiO}_2$  – Grünkörpers aus Pulvern unterschiedlicher Partikelgrößen variiert, wurden tablettenförmige  $\text{SiO}_2$  – Grünkörpern auf ihre Reflexionseigenschaften untersucht. Nach Gleichung ( 2.24 ) sollte sich das Reflexionsverhalten der einzelnen Grünkörper deutlich voneinander unterscheiden und die Reflexion mit steigender Wellenlänge abnehmen. Für die Streuung an einzelnen Partikeln ist nur die Partikelgröße bzw. der Partikelumfang ausschlaggebend. Bei kompakten keramischen Körpern, ob Grünkörpern oder bereits dicht gesinterten Keramiken, sind die Poren Streuzentren. Für das Streuverhalten gilt analog zur Streuung an Partikeln das Verhältnis zwischen Porengröße zu Wellenlänge. In Abb. 4.3 wird die Reflexion als Funktion über die Wellenlänge in einem Bereich von 500 nm bis 2500 nm bestimmt. Die untersuchten Grünkörper besitzen eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 180 nm bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Dicke der hergestellten Tablettenproben sind je 4 mm.





**Abb. 4.3: Vergleich der Reflexionsspektren von SiO<sub>2</sub> –Grünkörpern unterschiedlicher Partikelgrößen der Herstellungspulver ((D50) 180 nm, 0,5 µm, 1 µm und 10 µm) mit einer Dicke von 4mm**

Für die Probe mit dem 10 µm Pulver ist deutlich zu erkennen, dass diese über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich das einfallende Licht nahezu vollständig reflektiert. Für die feineren Pulver nimmt die Reflexion mit steigender Wellenlänge ab. Mit zunehmender Wellenlänge verändert sich das Streuverhalten an den nanometergroßen Poren. Je größer das Verhältnis zwischen Wellenlänge und Pore wird, umso geringer wird die Rückstreuung der einfallenden Strahlung. Somit kann das langwellige Licht in die Probe eindringen bzw. abhängig von deren Probendicke diese auch durchstrahlen. Das Pulver wird für die einfallende Strahlung mit steigender Wellenlänge stetig transparenter. In Abb. 4.4 ist unter anderem die Transmission als Funktion der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl für eine SiO<sub>2</sub> – Grünkörperprobe mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 180 nm aufgetragen. Es wird gezeigt, dass die 4 mm Probe mit zunehmender Wellenlänge transparenter wird, d.h. ein Teil der langwelligen Strahlung kann die Probe durchdringen.



**Abb. 4.4:** Optische Eigenschaften eines tablettenförmigen  $\text{SiO}_2$  – Grünkörpers mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 180 nm. Darstellung der Transmission, Reflexion und Absorption als Funktion der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl

Desweiteren ist in Abb. 4.4 die Absorption als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die Absorptionskurve wurde nach Umstellung der Gleichung ( 2.11 ) berechnet nach:

$$I_A(\lambda) = I_0(\lambda) - (I_R(\lambda) + I_T(\lambda)) \quad . \quad (4.1)$$

Dass das Siliciumdioxid die Strahlung auf einer Wegstrecke von 4 mm absorbiert, kann auf Grund des gegen Null gehenden imaginären Anteils des Brechungsindex von amorphem  $\text{SiO}_2$  ausgeschlossen werden. Mit zunehmender Wellenlänge dringt die Strahlung tiefer in den Grünkörper ein, jedoch wird die Strahlung im Grünkörper weiterhin gestreut, sodass ein Teil der Strahlung seitlich aus dem Grünkörper austritt und dieser Anteil vom Detektor des Messgerätes nicht mit aufgenommen wird. Dies zeigt sich auch dadurch, dass die berechnete Absorptionskurve mit zunehmender Wellenlänge ansteigt. Betrachtet man die Reflexions- und Transmissionskurve treten im Wellenlängenbereich (Wellenzahl)

von ca. 1370 nm ( $7299\text{ cm}^{-1}$ ), 1900 nm ( $5263\text{ cm}^{-1}$ ) und 2210 nm ( $4525\text{ cm}^{-1}$ ) Unstetigkeiten im Kurvenverlauf auf. Verdeutlicht wird dies durch die berechnete Absorptionskurve, da sich hierfür die Werte nach Gleichung ( 4.1 ) aufsummieren. Die Absorptionsbanden sind auf Molekülschwingungen von OH-Gruppen zurückzuführen, welche sich am Siliciumdioxid anlagern [87]. Je kleiner die Partikel des  $\text{SiO}_2$  – Grünkörpers sind, desto größer wird die Oberfläche, an der sich O-H-Gruppen anlagern können. Vergleicht man die Reflexionsmessung der Grünkörper mit unterschiedlicher Partikelgröße in Abb. 4.3, ist auffällig, dass die Absorptionsbanden für die feineren Pulver deutlich stärker ausgebildet sind als für Grünkörper mit größerem Partikeldurchmesser. Dies bedeutet, dass wenn man ein noch feineres Pulver zur Herstellung von Grünkörpern verwenden würde, um die Reflexion weiter zu reduzieren, dass in diesen Wellenlängenbereichen die Absorption für Siliciumdioxid-Grünkörper weiter ansteigt und ein Lichtenergieeintrag in den Grünkörper ebenso nur bedingt möglich ist.

#### **4.1.1.2 Bestimmung optischer Konstanten von Siliciumdioxid-Grünkörpern**

Mittels optischer Konstanten können Brechungswinkel und die mittlere Eindringtiefe der einfallenden Strahlung in den Grünkörper berechnet werden. Diese Konstanten sind für die Bestimmung der Fokuslage im Grünkörper für die Laserversuche notwendig.

#### **Extinktion – Streuung und Absorption**

Wie bereits beschrieben, wird beim Durchgang von Licht durch einen Körper oder eine Schicht ein Teil des Lichtes gestreut und absorbiert. Weiterhin geht ein Teil der Strahlung an der Vorder- und Hinterseite der Schicht durch Reflexion verloren. Der Anteil der Reflexionsverluste an der Vorder- und Hinterseite der Schicht bzw. des tablettenförmigen Grünkörpers ist schichtdickenunabhängig. Die Schwächung der einfallenden Strahlungsleistung  $I_0$  durch Absorption und Streuung wird als Extinktion bezeichnet. Abb. 4.5 a) zeigt den Messaufbau zur Bestimmung der Extinktionskonstante  $K$ . Es wird für Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke jeweils die durchgelassen Strahlungsleistung  $I_T$  bestimmt.

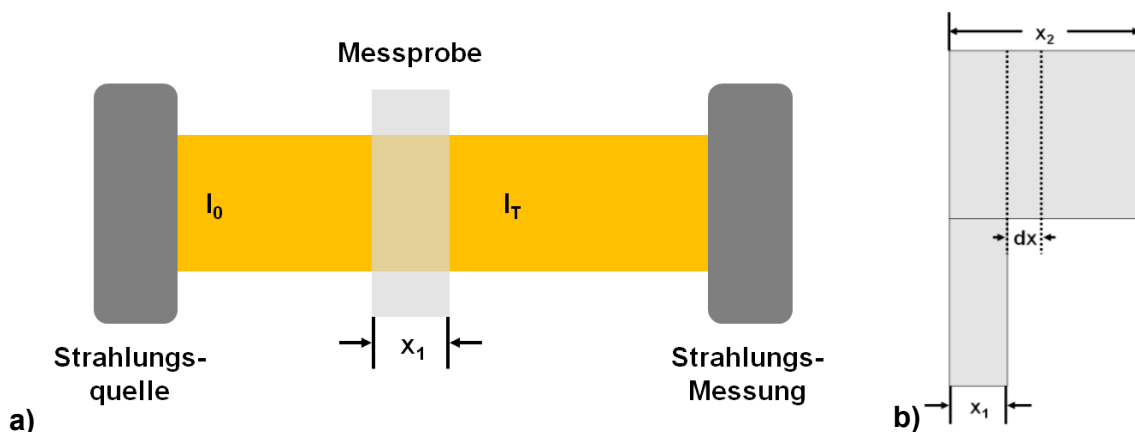


Abb. 4.5: a) Bestimmung der Extinktionskonstante  $K$ ; b) Bestimmung der Schichtdicke [88]

Die Schichtdickenunterschiede ergeben sich aus  $x_2 - x_1$  zu  $\Delta x$ , somit lässt sich die Extinktionskonstante wie folgt definieren:

$$I_{T1} - I_{T2} = \text{const} \cdot I_{T1} \Delta x \quad , \quad (4.2)$$

$$\Delta I = K \cdot I_{T1} \Delta x \quad .$$

Setzt man die Strecke  $(x_2 - x_1)$  aus dünnen Teilschichten  $dx$ , Abb. 4.5 b), zusammen und summiert diese auf, erhält man:

$$\int_{I_{T2}}^{I_{T1}} \frac{dI}{I} = \int_0^d K \cdot dx \rightarrow \ln(I_{T1}) - \ln(I_{T2}) = K \cdot d \quad (4.3)$$

$$\rightarrow I_{T2} = I_{T1} e^{-Kd}$$

Die sich aus Gleichung ( 4.3 ) ergebene Exponentialgleichung und die Proportionalität zwischen Schichtdicke und Strahlungsverlust wird in der Literatur als „Lambert’sches Absorptionsgesetz“ bezeichnet [88].

Abb. 4.6 zeigt die Schwächung der einfallenden Strahlung  $I_0$  beim Durchgang durch einen porösen Körper. Hierbei wird nur der Strahlungsdurchgang nach dem Lambert’schen Absorptionsgesetz betrachtet und die Reflexion an der Vorder- und Rückseite des Körpers vernachlässigt. Da es sich, wie bereits beschrieben, in

dieser Arbeit um Siliciumdioxid-Grünkörper handelt, kann bei der Extinktion von einer reinen Streuung an Partikeln und Poren ausgegangen und die Absorption vernachlässigt werden. Somit entspricht die Extinktion der Streuung. Um die Extinktion von Siliciumdioxid-Grünkörper zu bestimmen, wurden mittels isostatischen Pressen Grünkörper unterschiedlicher Dicke hergestellt.

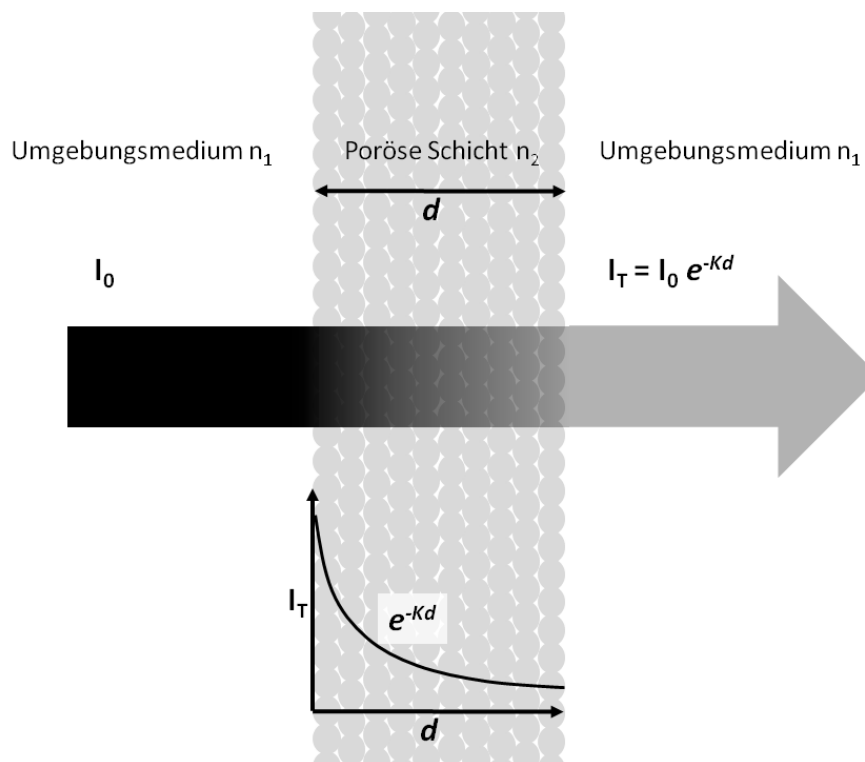
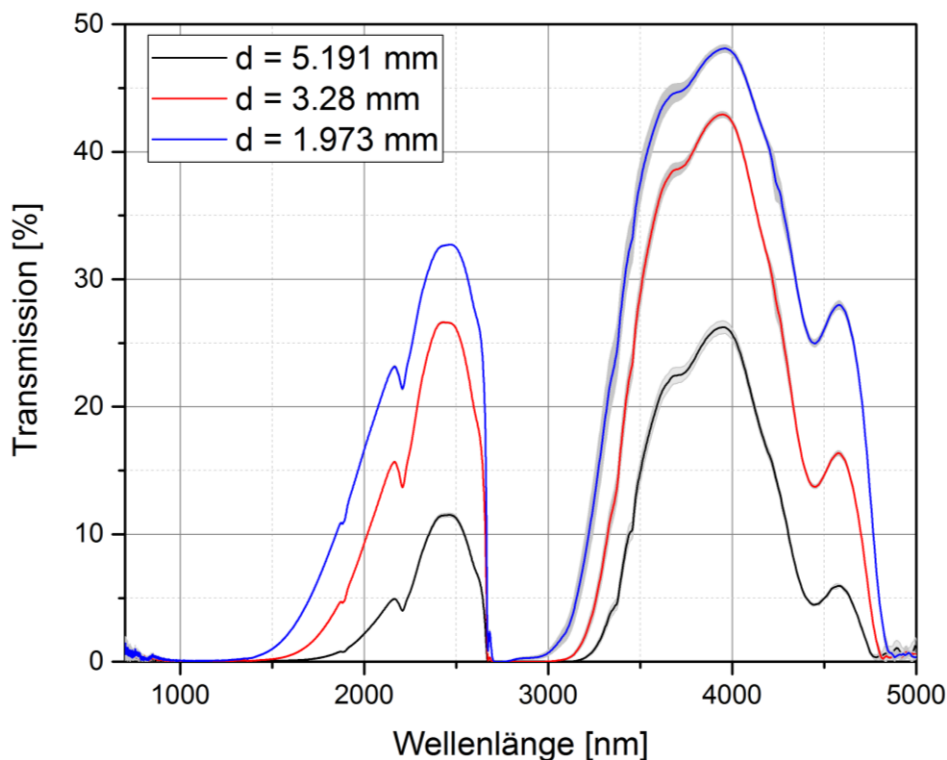


Abb. 4.6: Darstellung der Schwächung der Strahlung beim Lichtdurchgang durch einen Grünkörper

In Abb. 4.7 ist die Transmission als Funktion der Wellenlängen für Siliciumdioxid-Grünkörper mit Dicken von 1,973 mm, 3,28 mm und 5,191 mm dargestellt. Die Siliciumdioxid-Grünkörper haben einen mittleren Partikeldurchmesser von 180 nm. Die Messung in Abb. 4.7 unterscheidet sich von den vorherigen Ergebnissen insofern, dass hier nur die ungestreuten Anteile der transmittierten Strahlung aufgenommen wurden, wie in Kapitel 3.1.2.3 (Abb. 3.8) beschrieben. Der aufgenommene Messbereich erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 800 nm bis 5000 nm. Messgerätbedingt ist eine Messung unterhalb von 800 nm nicht möglich. Vergleich man die Messung in Abb. 4.4 mit der in Abb. 4.7 bei einer Wellenlänge von 2000 nm ist festzustellen, dass selbst für die dünnste Probe mit ca. 2 mm Wandstärke ca. 50 % weniger transmittierte Strahlung detektiert wurde als für die Probe mit 4 mm in Abb. 4.4 und bei ca. 1250 nm bereits keine

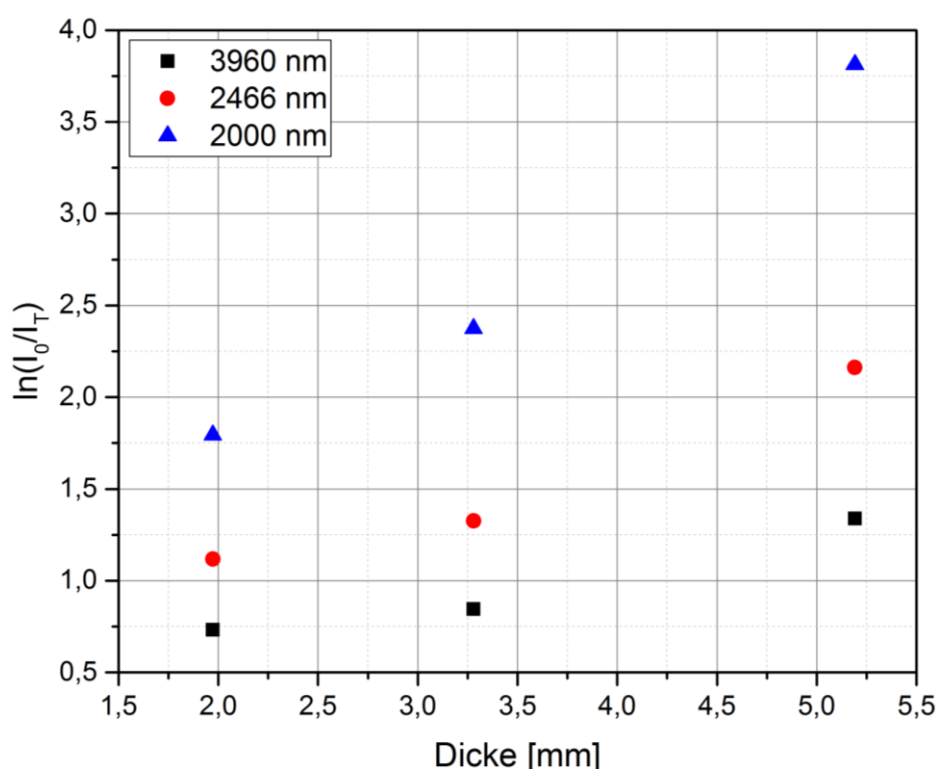
transmittierte Strahlung für die 2 mm Probe aufgenommen werden kann. Dass ein Teil der Strahlungsenergie gerichtet in und durch eine Probe transportiert wird, zeigt u.a. die Möglichkeit auf, dass Energie mittels Selektiven Laser Sintern lokal in einen Grünkörper eingetragen werden kann.



**Abb. 4.7:** Transmission als Funktion der Wellenlängen für Siliciumdioxid-Grünkörper ( $D_{50} = 180$  nm) mit Dicken von 1,97 mm, 3,28 mm und 5,19 mm

Weiterhin ist ebenfalls aus Abb. 4.7 zu erkennen, dass mit steigender Wellenlänge ein stetig steigender Anteil der einfallenden Strahlung durch den Siliciumdioxid-Grünkörper transmittiert wird. Die maximale Transmission liegt bei 3950 nm, bei langwelligerer Strahlung wird bedingt durch die Materialeigenschaften von Siliciumdioxid die Strahlung durch Molekülschwingungen gedämpft bzw. absorbiert. Die typischen Absorptionsbanden, welche bei den Messungen in Abb. 4.4 auftreten, sind ebenfalls erkennbar. Die zusätzliche starke Absorptionsbande bei 2700 nm ist ebenfalls durch OH-Gruppen an der Partikeloberfläche bedingt. Die Transmission des Lichtes durch einen Körper ist wellenlängenabhängig und wird durch die Extinktion bestimmt. Die Extinktionskonstante  $K$  wurde mittels der Siliciumdioxid-Grünkörper ( $D_{50} = 180$  nm) mit Dicken von 1,97 mm, 3,28 mm und 5,19 mm nach dem Prinzip in Abb. 4.5 für die Wellenlängen 2000 nm, 2466 nm

und 3960 nm ermittelt. Die Wellenlänge von 2  $\mu\text{m}$  wurde gewählt, da in diesem Bereich leistungsstarke Faserlaser arbeiten und somit diese Wellenlänge für das Selektive Laser Sintern von Interesse ist. Die beiden anderen Wellenlängen stellen je ein Transmissionsmaximum dar und dienen als Vergleichswerte. Weiterhin ist davon auszugehen, dass in den nächsten Jahren das Spektrum an leistungsstarken Lasern über den gesamten infraroten Wellenlängenbereich bis 10  $\mu\text{m}$  abgedeckt wird. In Abb. 4.8 ist der Logarithmus der einfallenden Strahlung  $I_0$  zur transmittierten Strahlung  $I_T$  als Funktion über die Schichtdicke aufgetragen. Die Extinktionskonstante entspricht dem Anstieg der einzelnen Funktionen.



**Abb. 4.8: Verhältnis von einfallender Strahlung  $I_0$  zu transmittierter Strahlung  $I_T$  als Funktion der Dicke eines Siliciumdioxid-Grünkörpers ( $D_{50} = 180$  nm, Schichtdicke: 1,97 mm, 3,28 mm und 5,19 mm)**

Nach der Ermittlung der Extinktionskonstante kann entsprechend der Gleichung ( 4.6 ) die transmittierte Strahlung  $I_T$  für die gewählten Wellenlängen in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen werden. Abb. 4.9 stellt die Transmission für die Wellenlängen 2  $\mu\text{m}$ , 2,466  $\mu\text{m}$  und 3,96  $\mu\text{m}$  als Funktion der Schichtdicke die isostatisch gepressten Siliciumdioxid-Grünkörper mit einer mittleren Partikelgröße von 180 nm dar. Die exponentielle Schwächung der einfallenden Strahlung wurde rechnerisch ermittelt und aufgetragen. Fällt die Intensität des einfallenden Lichtes

in einem Körper auf  $1/e$ , entspricht dies laut Definition der mittleren Reichweite des Lichtes  $w$ . Dies entspricht in etwa einer Schwächung von 37 % der einfallenden Strahlung, siehe Abb. 4.9.

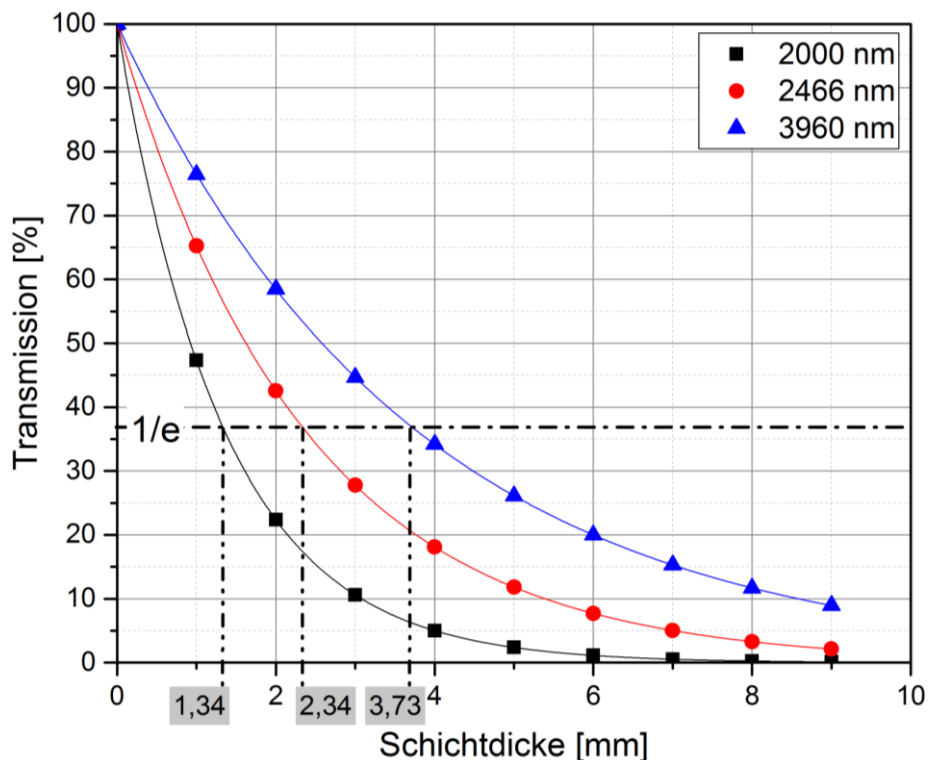


Abb. 4.9: Transmission als Funktion der Dicke isostatisch gepresster Siliciumdioxid-Grünkörper ( $D_{50} = 180$  nm) für die Wellenlängen 2  $\mu\text{m}$ , 2,466  $\mu\text{m}$  und 3,96  $\mu\text{m}$

Ist die Extinktionskonstante bekannt, lässt sich aus der Definition heraus die mittlere Reichweite  $w$  mit  $1/K$  dem Kehrwert der Extinktionskonstante bestimmen. In Tabelle 11 sind die ermittelten optischen Konstanten der Extinktionsmessung aufgelistet. Der Extinktionskoeffizient  $k$  wurde in Spalte 5 zu Vergleichszwecken mit angegeben, da dieser in der Literatur oftmals genutzt wird und dem imaginären Anteil des komplexen Brechungsindex entspricht [88; 89].

Tabelle 11: Ermittelte optische Konstanten für isostatisch gepresste Siliciumdioxid-Grünkörper ( $D_{50} = 180$  nm)

Stoff	Wellenlänge $\lambda$ in nm	Extinktionskonstante $K$ in $\text{mm}^{-1}$	Mittlere Reichweite des Lichtes $w$	$k = \frac{1}{4\pi} * \frac{\lambda}{w}$
SiO <sub>2</sub> – Grünkörper $d_{50} = 180$ nm	2000	0,74831	1,34 mm	$1,19 \cdot 10^{-4}$
	2466	0,42724	2,34 mm	$8,39 \cdot 10^{-5}$
	3960	0,26838	3,73 mm	$8,49 \cdot 10^{-5}$

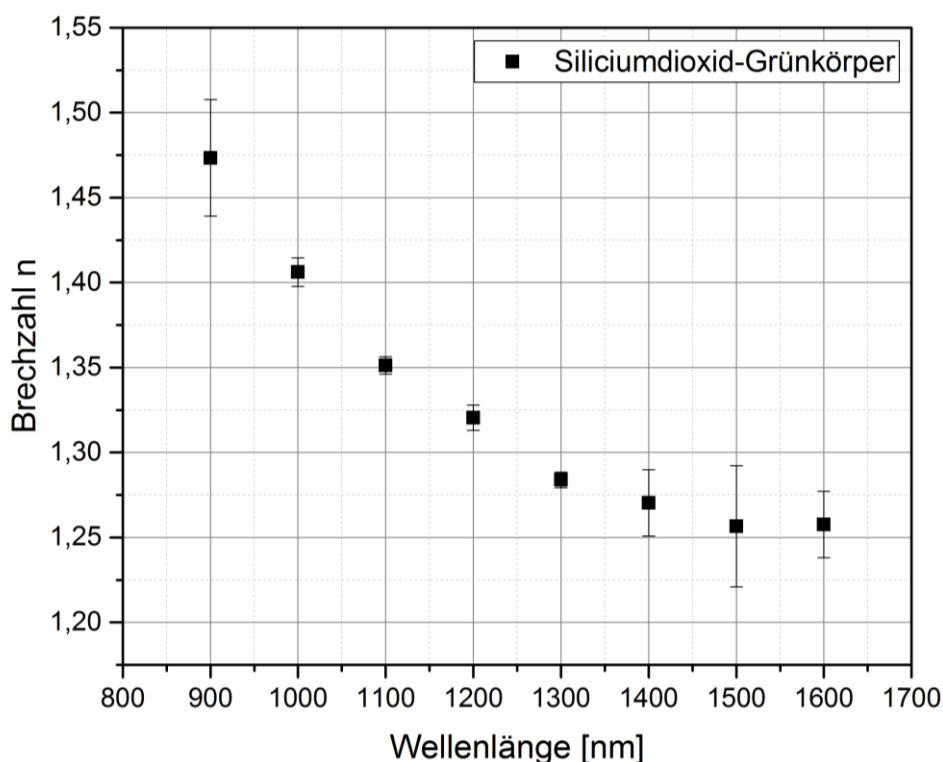


## Bestimmung der Brechzahl mittels Ellipsometrie

Die Brechzahl wurde über die Ermittlung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  bestimmt. Die Umstellung der Gleichung ( 2.3 ) nach  $n_2$  ergibt sich zu:

$$n_1 \tan(\varphi_B) = n_2 \quad , \quad ( 4.4 )$$

wobei die Brechzahl von Luft  $n_1 = 1$  und  $n_2$  die Brechzahl des Grünkörpers ist. In Abb. 4.10 ist die Brechzahl des Grünkörpers als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Auf Grund des begrenzten Messbereichs des Ellipsometers konnten nur die Brechzahlen bis zu einer Wellenlänge von 1600 nm erfasst werden.



**Abb. 4.10: Brechzahl als Funktion der Wellenlänge für Siliciumdioxid-Grünkörper**

Die Brechzahl von Glas nimmt typischerweise mit zunehmender Wellenlänge ab. Dies zeigt sich auch in Abb. 4.10, wobei der Brechzahl im Wellenlängenbereich von 900 nm bis 1300 nm stark fallend ist. Da die Streuung des einfallenden Lichtes abhängig vom Verhältnis zwischen Partikelgröße und Wellenlänge ist, hat

dies ebenso Auswirkungen auf das Reflexionsverhalten des Grünkörpers bei der Bestimmung des Brewsterwinkels. Ab einer Wellenlängen von 1400 nm fällt die Brechzahl nur noch gering ab und somit wird für Wellenlängen bis ca. 2000 nm eine Brechzahl von ca. 1,26 abgeschätzt.

#### **4.1.2 Optische Eigenschaften dünner Siliciumdioxid-Schichten**

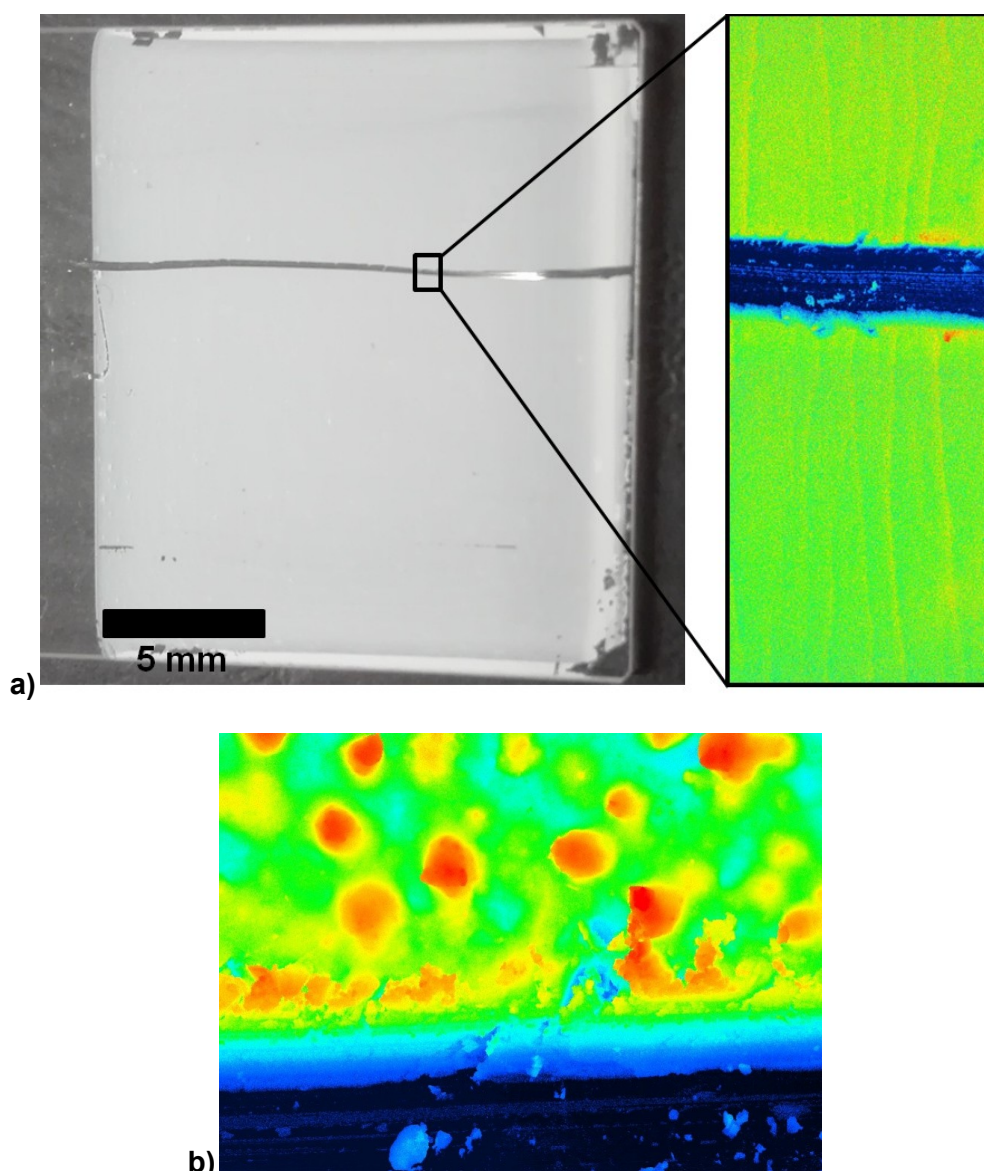
Um ein Verständnis dafür zu entwickeln, wie tief Licht in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Korngröße der Pulver in einen Grünkörper eindringen kann, wurden Kieselglasobjektträger mit Siliciumdioxid-Pulver mit unterschiedlicher Schichtdicke beschichtet. Die Messungen an tablettenförmigen Siliciumdioxid gaben nur Aufschluss über das Verhalten des feinsten Siliciumdioxid-Pulver mit einem  $D_{50}$  von 180 nm und auch hier konnten auf Grund der Präparationsmöglichkeiten nur Messungen für Schichtdicken ab ca. 2 mm durchgeführt werden.

Für die Auswertung der auf Kieselglasobjektträger aufgebrachtten Siliciumdioxid-Schichten wurde deren Schichtdicke mittels optischer dreidimensionaler Mikroskopie ermittelt. Mit diesem Verfahren wurden zudem dreidimensionale Höhenprofile der Schicht aufgenommen und somit die Schichtqualität geprüft.

##### **4.1.2.1 Bestimmung der Schichtdicken und Schichtqualität**

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Teil der Schicht entfernt, siehe Abb. 4.11 a Links). Es wurde die Höhendifferenz am Übergang zwischen Objektträger und Siliciumdioxid-Schicht gemessen, wobei der Objektträger als Referenzhöhe diente. Die Messung der Schichtdicke wurde im mittleren Bereich der aufgetragenen Fläche durchgeführt, wie in Abb. 4.11 a links) markiert, da die dip-coateten Schichten für gewöhnlich nur Inhomogenität in der Schichtdicke im Randbereich aufweisen. Die spray-coateten Schichten wurden auf dieselbe Weise vermessen. Abb. 4.11 a rechts) zeigt einen vermessenen Ausschnitt, welcher direkt durch Falschfarbendarstellung den Höhenunterschied zwischen Objektträger und Schichtoberfläche sichtbar macht. Zusätzlich ist durch diese graphische Darstellung das Höhenprofil der Schicht zu erkennen. Um die

Qualitätsunterschiede der Schichten zu verdeutlichen, wird eine Dip-coating – Schicht (Abb. 4.11 a Rechts) mit einer Spray-coating – Schicht (Abb. 4.11 b) verglichen. Die Betrachtung Falschfarben offenbart, dass die Oberfläche der Dip-coating – Schicht eine deutlich geringere Welligkeit als die Spray-coating – Schicht aufweist. Das heißt, dass für die Probe aus Abb. 4.11 b) eine höhere Streuung an der Oberfläche zu erwarten ist, als für die Probe in Abb. 4.11 a rechts). Die Schichtdicke der Probe Abb. 4.11 b) ist sehr inhomogen. Daher ist davon auszugehen, dass auch die Messung der optischen Eigenschaften, wie Transmission und Reflexion, für Spray-coating – Schichten einen größeren Fehler aufweisen als für Dip-coating – Schicht [90].



**Abb. 4.11:** a) Links: Dip coated Kieselglassubstratträger mit teilabgeschabter Sicht zur Schichtdickenbestimmung; Rechts: Höhenprofil der links dargestellten Probe; b) Höhenprofil einer Spray coated Probe

Abb. 4.12 zeigt exemplarisch eine Probenübersicht über die mittleren Schichtdicken, der mit dem 180 nm Siliciumdioxid – Pulver hergestellten Schichten. Das Balkendiagramm lässt erkennen, dass die Standardabweichung in den Schichtdicken für die dip-gecoatete Proben im Verhältnis zu den spray-gecoateten Proben deutlich geringer ist. Diese gilt ebenfalls für den Schichtauftrag des 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  – Pulvers.

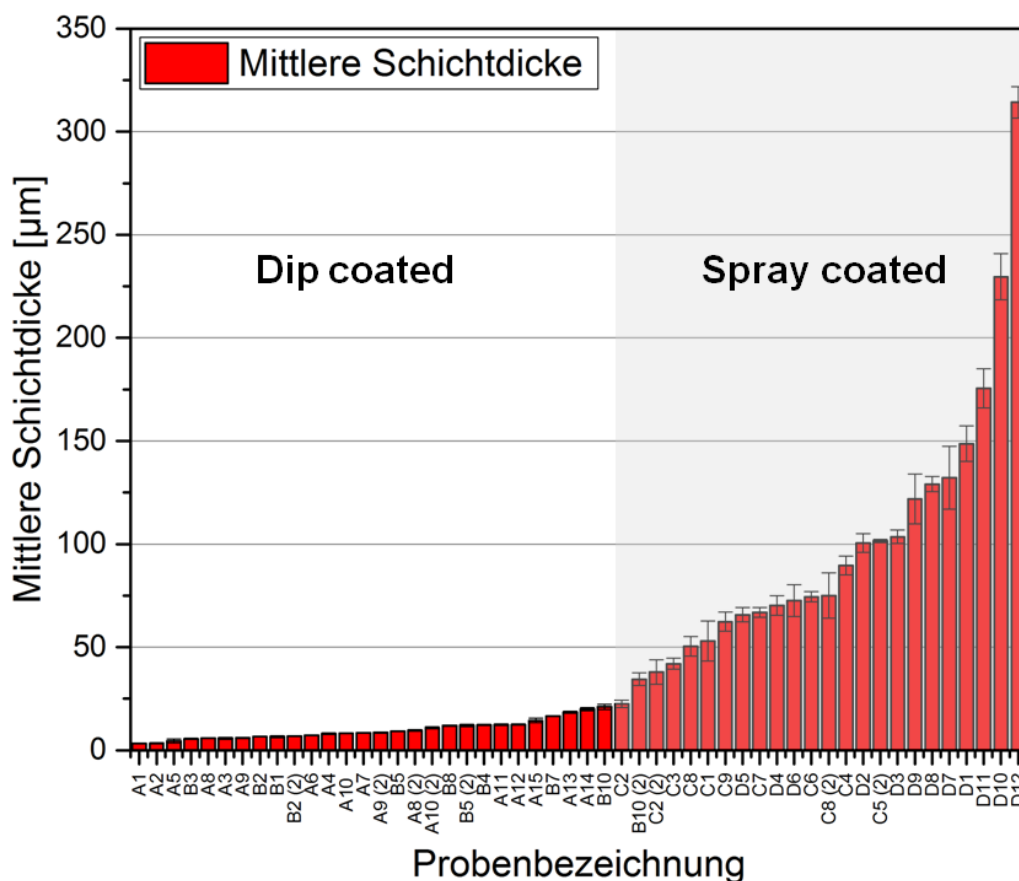


Abb. 4.12: Graphische Übersicht der Schichtdicken des 180 nm  $\text{SiO}_2$  – Pulvers mit Untergliederung zwischen Dip- und Spray-coating Beschichtung

Auch wenn die Spray-coating hergestellten Proben teilweise eine große Standardabweichung aufweisen, konnte ein Teil in die Gesamtbetrachtung mit übernommen werden. Dies wurde für jede Probe nach der Betrachtung des Reflexions- und Transmissionsverhalten sowie des Höhenprofils entschieden.

#### 4.1.2.2 Transmission und Reflexion von Siliciumdioxid-Schichten

Als Basis für die Auswertung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke und der Korngröße der Pulver wurde, wie bei der Untersuchung der Grünkörper, das Siliciumdioxid-Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 180 nm betrachtet und mit den Pulvern der mittleren Partikelgrößen von 0.5 und 1  $\mu\text{m}$  verglichen. Alle Pulver zeigen eine monomodale Partikelgrößenverteilung, welche so schmalbandig wie möglich gehalten wurde, um signifikante Ergebnisse für die einzelnen Korngrößen zu erhalten. In Abb. 4.12 ist die Transmission als Funktion der Wellenlänge im Bereich von 500 – 2250 nm an unterschiedlich dicken Schichten des feinen Siliciumdioxid-Pulvers ( $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ ) dargestellt. Die Aufnahme dieser Datenserie lässt deutlich erkennen, dass die Transmission des einfallenden Lichtes mit steigender Wellenlänge für alle Schichtdicken zunimmt.

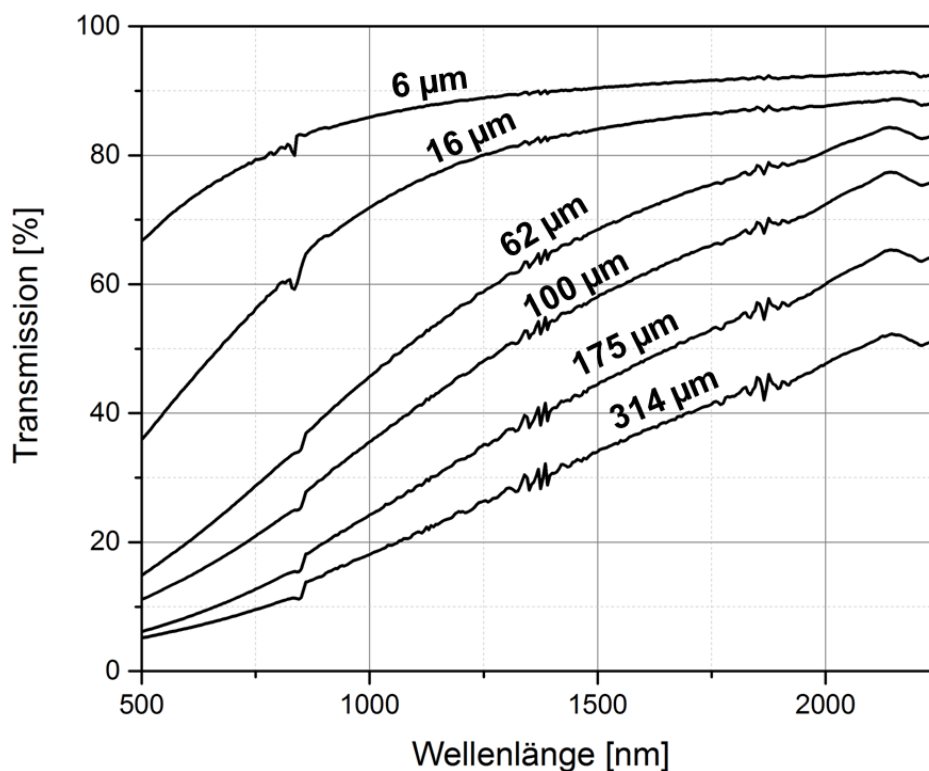


Abb. 4.13: Transmissionsspektren an Pulverschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke von feinem Siliciumdioxid-Pulver ( $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ )

Bei der Auswertung der Transmissions- und Reflexionseigenschaften von Siliciumdioxid-Schichten auf Kieselglasobjektträgern ist zu beachten, dass es sich um ein Zweischichtsystem und somit das Licht durch 3 verschiedene Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes bewegt. Das heißt, dass das Licht mehrere

Grenzflächen durchqueren muss. In Abb. 4.14 ist dies genauer veranschaulicht. Die Brechungsindizes für das Umgebungsmedium (Luft,  $n_1 = 1$ ) und für das Substrat (Kieselglasobjektträger  $n_3 = 1,459$ ) sind bekannt. Da es sich bei den Messungen um einen senkrechten Einfall des Lichtes handelt, tritt hier der Sonderfall  $\varphi \rightarrow 0$  ein. Somit lässt sich das Reflexionsvermögen  $R$  aus Gleichung ( 2.22 ) für den vorliegenden Fall mit Vernachlässigung der Siliciumdioxid-Schicht wie folgt bestimmen:

$$R = \frac{(n_3 - n_1)^2}{(n_3 + n_1)^2} \quad (4.5)$$

Die Reflexion an den Glasgrenzflächen zu Luft beträgt jeweils für den Ein- und Austritt der Strahlung aus dem Glas 3,5 % der einfallenden Strahlung, sodass die Gesamtreflexion ca. 7 % beträgt.

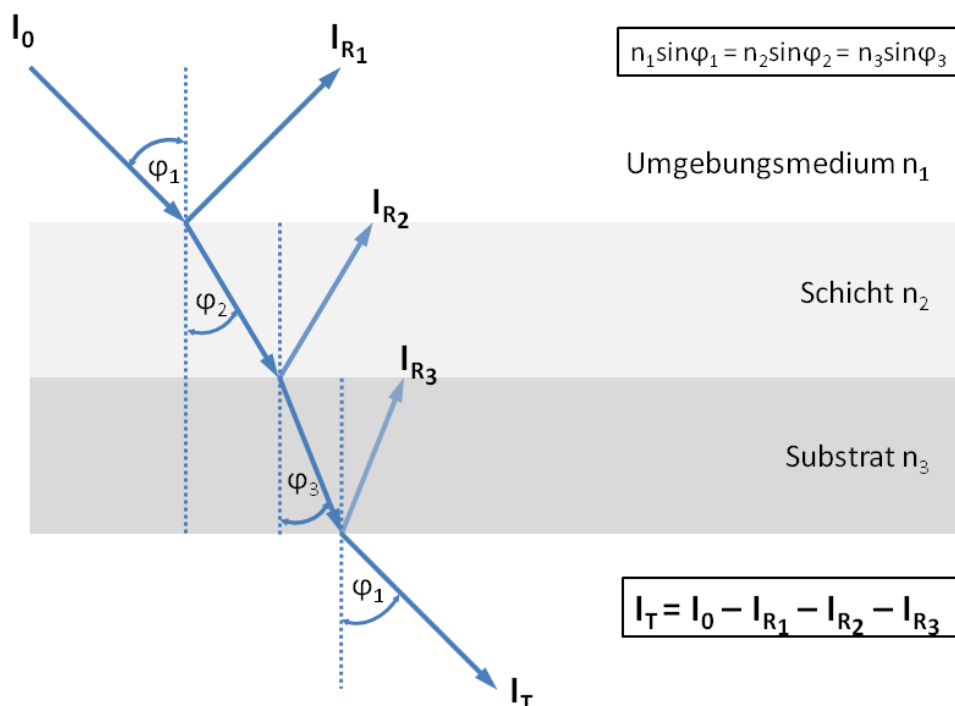
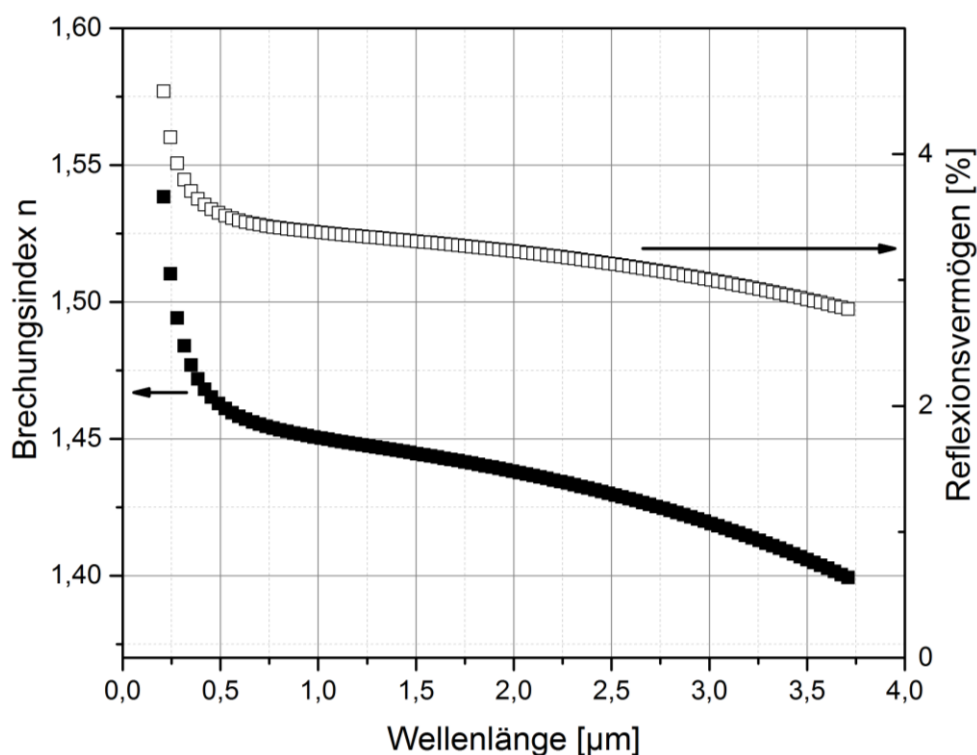


Abb. 4.14: Reflexion und Brechung an zwei Grenzflächen

Der für Glas angegebenen Brechungsindex  $n_3$  von 1,459 ist der Brechungsindex im mittleren sichtbaren Bereich, d.h. für eine Wellenlänge von 555 nm. Jedoch wird bei der optischen Spektroskopie über einen breiten Wellenlängenbereich jede Wellenlänge einzeln betrachtet. Der Brechungsindex für Glas ist über den

aufgenommenen Spektralbereich nicht konstant. Abb. 4.15 stellt den Brechungsindex von amorphem Siliciumdioxid als Funktion über die Wellenlänge dar. Im Messbereich von 500 nm bis 2250 nm ändert sich demnach der Brechungsindex für Glas von  $n = 1,462$  bei 500 nm auf 1,434 bei 2250 nm. Somit reduziert sich gleichzeitig das Reflexionsvermögen  $R$  in diesem Bereich für den Durchgang der einfallenden Strahlung durch einen Glaskörper um ca. 0,7 %.



**Abb. 4.15: Brechungsindex  $n$  und Reflexionsvermögen  $R$  von amorphem  $\text{SiO}_2$  als Funktion der Wellenlänge bei senkrechtem Einfall der Strahlung [91]**

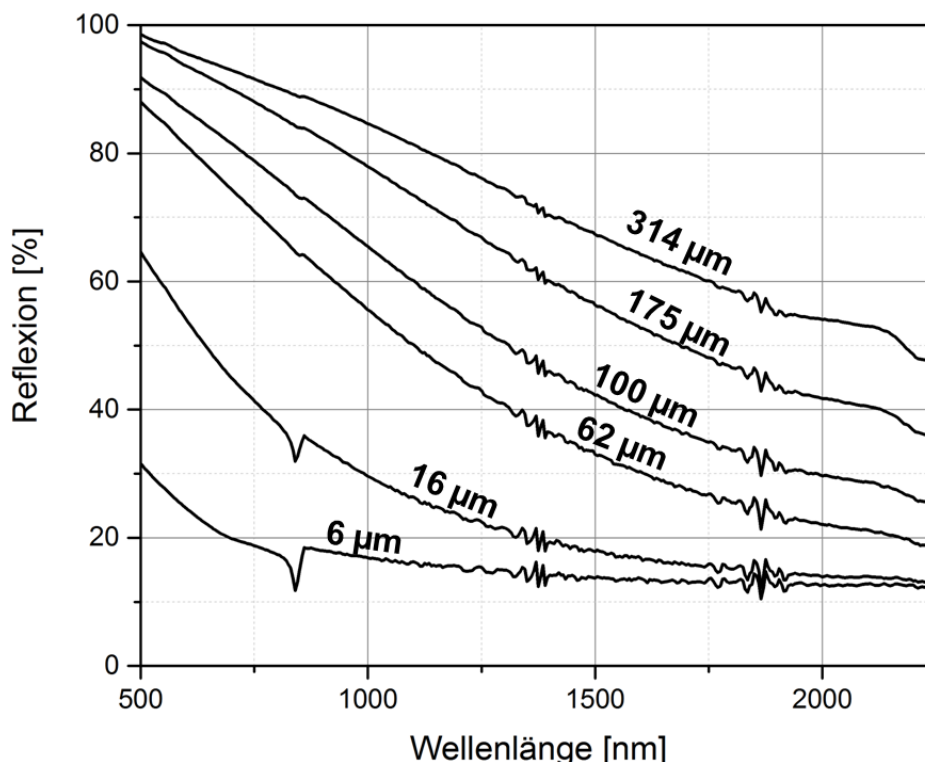
Um das Reflexionsvermögen des kompletten Schichtsystems zu berechnen, sind die Brechungsindizes aller Medien notwendig. Der Brechungsindex der Siliciumdioxid-Schicht ist jedoch unbekannt und konnte mittels typischen Messverfahren, wie der Ellipsometrie, nicht bestimmt werden, da die Streuung der Schichten keine verwertbaren Ergebnisse zuließen. Daher kann dieser nur aus dem bereits bestimmten Brechungsindex für Siliciumdioxid-Grünkörper mittels Brewsterwinkel, welcher  $\varphi = 51,5^\circ$  beträgt und einem Brechungsindex von  $n = 1,257$  bei  $\lambda = 1600\text{nm}$  entspricht, aus Kapitel 4.1.1 abgeschätzt werden. Betrachtet man jedes Partikel des Pulver bzw. des Grünkörpers für sich, hat dieser den gleichen Brechungsindex wie die der Kieselglasobjektträger. Somit ist der Grünkörper bzw. die Siliciumdioxid-Schicht nichts anderes ein mit

Lufteinschlüssen gefülltes Glas. Durch das Einbringen von nanoskaligen Lufteinschlüssen werden auch bei der Beschichtung von Gläser die Reflexionseigenschaften des Gesamtschichtsystems manipuliert, indem der Brechungsindex der Schichten durch die Lufteinschlüsse reduziert wird [92–96]. Als grundlegende Randbedingung muss bei einer Wellenlänge von 555 nm der Brechungsindex der Siliciumdioxid-Schichten zwischen 1 und 1,46 liegen. Geht man davon aus, dass die Schicht eine Dichte ca. 55 – 60 % besitzt, kann der Brechungsindex auf in etwa 1,25 bis 1,28 geschätzt werden. Das bedeutet, dass das Reflexionsvermögen für das System Luft  $n_1$  – poröser Siliciumdioxid – Schicht  $n_2$  – Kieselglasobjektträger  $n_3$  beim Übergang von Luft zu Siliciumdioxid – Schicht zwischen 1,23 bis 1,51 % und für den Übergang zwischen Siliciumdioxid – Schicht – Kieselglasobjektträger 0,6 und 0,43 % hat. Diese Annahme unterliegt der Bedingung idealer Schichten, d.h. eine Streuung des einfallenden Lichtes durch Oberflächenrauigkeit der Siliciumdioxid – Schicht bei Übergang von  $n_1$  zu  $n_2$  wird vernachlässigt. Direkt am Übergang  $n_2$  zu  $n_3$  sollten sich die Partikel beim Beschichten nahezu ideal am Kieselglasobjektträger anlagern, sodass hier, z.B. durch ungenügende Benetzung der Schicht auf dem Objektträger keine weiteren Streueffekte hervorgerufen werden. Für die Bewertung der aufgenommenen Reflexions- und Transmissionswerte ist festzuhalten, dass die Reflexion des Kieselglasobjektträgers in jeden Messwert eingeht und nicht einfach durch Subtraktion seines Reflexionsvermögens von den Messwerten entkoppelt werden kann. Gerade bei der Interaktion des Lichtes mit dem Schicht-Substrat-Interface (Siliciumdioxid-Schicht zu Kieselglasobjektträger) können optische Effekte wie Interferenzen bei Schichtdicken, welche ein Vielfaches der Wellenlängen bilden, nicht ausgeschlossen werden.

Vergleicht man die Transmissionsmessung in Abb. 4.13 mit der Reflexionsmessung in Abb. 4.16, scheint das Transmissions- und Reflexionsverhalten dem der Messungen an Siliciumdioxid-Grünkörpern prinzipiell gleich zu sein. Die Unstetigkeiten im Wellenlängenbereich von ca. 1370 nm, 1900 nm, und 2210 nm, welche ebenfalls bei der Messung der Grünkörper detektiert wurden und durch Anregung von OH-Gruppen zur Absorption der einfallenden Strahlung führen, sind für die Messungen an Siliciumdioxid-Schicht ebenfalls vorhanden. Jedoch nehmen die Unstetigkeiten mit zunehmender Schichtdicke für die Reflexionsmessung ab und bei der Transmissionsmessung



zu. Dieses Phänomen ist auf die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Schicht-Substrat-Interface zurückzuführen.

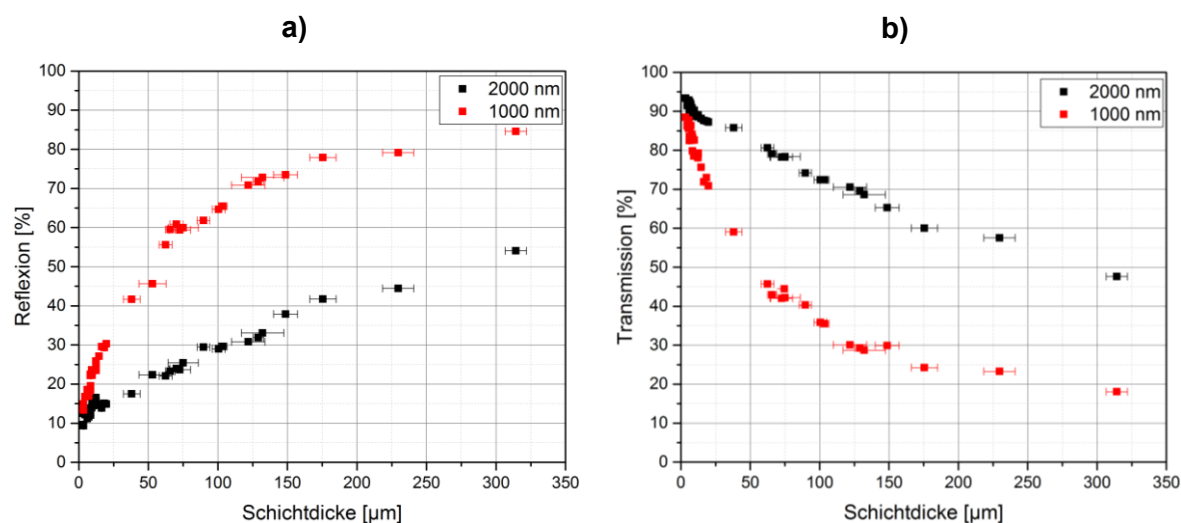


**Abb. 4.16:** Reflexionsspektren an Pulverschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke von feinem Siliciumdioxid-Pulver ( $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ )

Beim Übergang des Lichtes von einem Medium in ein Medium abweichender optischer Dichte tritt an den Grenzflächen immer Reflexion auf. Ein Teil der auftreffenden Strahlung wird an jeder Grenzfläche reflektiert, siehe Abb. 4.14, und vom Detektor erfasst. Wie in Abb. 3.7 Kapitel 3.1.2.3 gezeigt, sind bei der Reflexionsmessung Strahlungsquelle und Detektor vor der Probe, bei der Transmissionsmessung ist die Strahlungsquelle vor und der Detektor hinter der Probe positioniert. Betrachtet man den Reflexionsmessungen in Abb. 4.16, nimmt die durch die O-H-Molekülschwingungen auftretende Interferenz mit zunehmender Schichtdicke ab. Durch die Zunahme der Streuzentren mit steigender Schichtdicke wird die Rückstreuung an der Pulveroberfläche erhöht und die Intensität der Interferenzen am Pulver-Substratträger-Interface reduziert. Bei den Transmissionsmessungen in Abb. 4.13 nimmt die Intensität der Interferenzen mit zunehmender Schichtdicke zu. Da der Detektor hinter der Probe positioniert ist, wird die Reflexion an den Grenzflächen Luft – Pulverschicht und Pulverschicht – Substratträger nicht detektiert. Der Detektor erfasst lediglich die transmittierte

Strahlung und den Anteil der Streuung an den Grenzflächen Substratträger – Pulver und Pulver – Luft. Ein Teil des Lichtes wird beim Durchqueren des Gesamtsystems an der Grenzfläche Objektträger – Luft reflektiert und trifft wieder auf die Grenzfläche Substratträger – Pulverschicht. Da bei dünnen Schichten kaum Streuzentren vorhanden sind, wird dementsprechend weniger Licht in den Objektträger zurückgestreut. Bei dünnen Schichten ist der Streuanteil durch das Substratträger-Pulver-Interface gering. Mit zunehmender Schichtdicke und Anzahl der Streuzentren der porösen Siliciumdioxid-Schicht werden die Interferenzerscheinungen verstärkt.

Abb. 4.17 a) fasst die Reflexionsgrade für zwei bestimmte Wellenlängen des einfallenden Lichtes für 1  $\mu\text{m}$  und für 2  $\mu\text{m}$  zusammen. Die zwei Wellenlängen wurden gewählt, da sie im Transmissionsfenster von Siliciumdioxid liegen und typische Wellenlängen leistungsstarker kommerziell erhältlicher Faserlaser sind. Der Reflexionsgrad ist als Funktion der Schichtdicke aufgetragen.



**Abb. 4.17: a) Die Reflexion und b) die Transmission als Funktion der Schichtdicke des 180 nm Pulvers bei einer Wellenlänge von 1000 nm und 2000 nm**

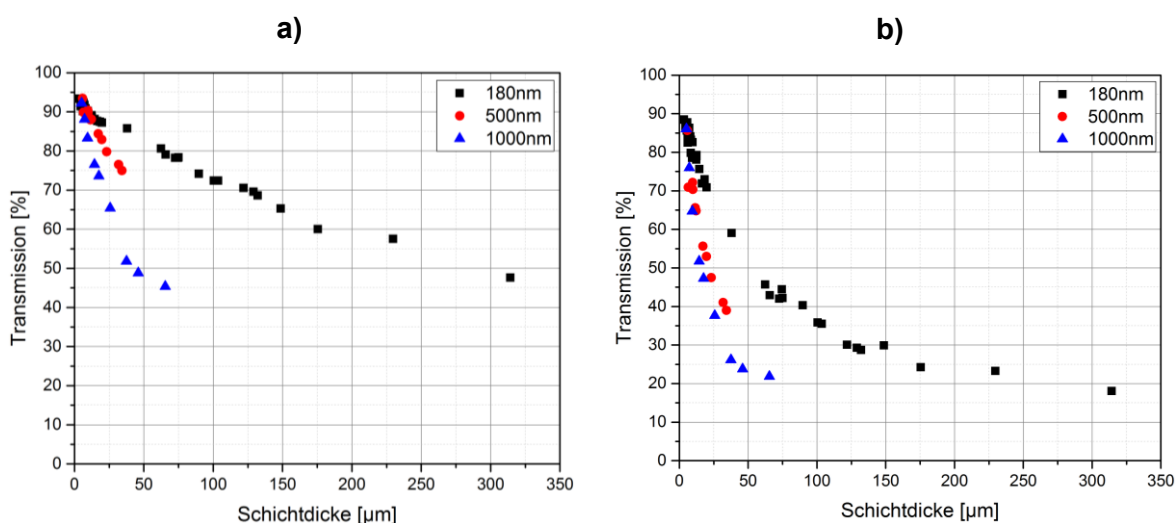
Die Messwerte wurden aus den einzelnen Reflexionsspektren des Diagramms Abb. 4.16 für das 180 nm Siliciumdioxid-Pulver extrahiert. Gleichmaßen wurde mit dem Transmissionsspektrum aus Abb. 4.13 vorgegangen. Abb. 4.17 b) stellt die Transmission als eine Funktion der Schichtdicke des 180 nm Siliciumdioxid-Pulvers bei einer Wellenlänge von 1000 nm und 2000 nm dar. Als eine Funktion der Schichtdicke  $x$  kann das Transmissionsverhalten für eine bestimmte Wellenlänge wie folgt:  $e^{(-\alpha(\lambda)x)}$  beschrieben werden. Unter der Annahme,

entsprechend der Messung der Grünkörper, dass die Absorption von hochreinem Siliciumdioxid für die betrachteten Schichten gegen Null geht, ergibt die Summe der transmittierten ( $I_T$ ) und reflektierten Strahlung ( $I_R$ ) die Gesamtintensität für die einfallende Strahlung ( $I_0$ ):

$$I_0(\lambda) = I_T(\lambda) + I_R(\lambda) \quad (4.6)$$

Dementsprechend zeigt das dazugehörige Reflexionsspektrum Abb. 4.17 a) einen exponentiellen Anstieg der reflektierten Strahlungsintensität mit zunehmender Schichtdicke, welche der Funktion  $1 - e^{(-\alpha(\lambda)x)}$  folgt. Analog der spektroskopischen Messungen an Siliciumdioxid-Grünkörpern, wird bei der Reflexions- und Transmissionsmessung aus Abb. 4.17 a) und b) der wellenlängenabhängige Streuverlust schon bei dünnen Schichten deutlich.

In Abb. 4.18 ist die Transmission als eine Funktion der Schichtdicke für Siliciumdioxid-Pulver mit einer Partikelgröße  $D_{50}$  von 180 nm, 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  für die Wellenlänge a) 2  $\mu\text{m}$  und b) 1  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Die Datensätze für die 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Fraktion in Abb. 4.18 wurden ebenfalls aus Messungen an Siliciumdioxid-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke über einen Wellenlängenbereich von 500 nm bis 2250 nm erstellt. Der Vergleich der Transmissionsspektren zeigt, dass für beide Wellenlängen die Transmission mit steigender Partikelgröße und Schichtdicke abnimmt.



**Abb. 4.18: Transmission als Funktion der Schichtdicke von Pulvern mit unterschiedlicher Partikelgröße ( $D_{50}$  von 180 nm, 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ ) für zwei verschiedene Wellenlängen des einfallenden Lichtes: a) 2000 nm und b) 1000 nm**

Die abnehmende Strahlungsintensität der Datensätze in Abb. 4.18 können wie folgt angepasst werden:

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda)e^{(-\alpha(\lambda)x)} \quad , \quad (4.7)$$

wobei  $I_T$  die transmittierte Strahlungsintensität,  $I_0$  die Anfangsintensität des einfallenden Lichtes,  $x$  die Schichtdicke der Schichten ist und  $\alpha$  den Schwächungskoeffizient darstellt. Da die Schichtdicke äquivalent zur Eindringtiefe des Lichtes in den Grünkörper ist, spiegelt die Gleichung ( 4.7 ) das Lambert-Beersche Gesetz wieder. Dies beschreibt die logarithmische Schwächung der Lichtintensität beim Durchgang durch ein Material, mit  $\log \frac{I_T}{I_0}$  proportional zum Absorptionskoeffizienten bzw. Extinktionskoeffizienten des Materials  $\alpha$  und den Weg, welches das Licht durch ein Material zurücklegen kann. Das heißt, die mittlere Reichweite  $w$ , entsprechend der Extinktionsmessung aus Kapitel 4.1.1.

Vergleicht man die 6 Graphen aus Abb. 4.18, wird klar, dass  $\alpha$  von der Partikelgröße und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig sein muss. Das heißt, umso kleiner der Schwächungskoeffizient  $\alpha$  wird, desto mehr Strahlung kann die Schicht durchdringen. Bezugnehmend auf die Proportionalität aus der Gleichung ( 2.24 ) folgt:

$$\alpha(\lambda) = b \frac{d}{\lambda} \quad (4.8)$$

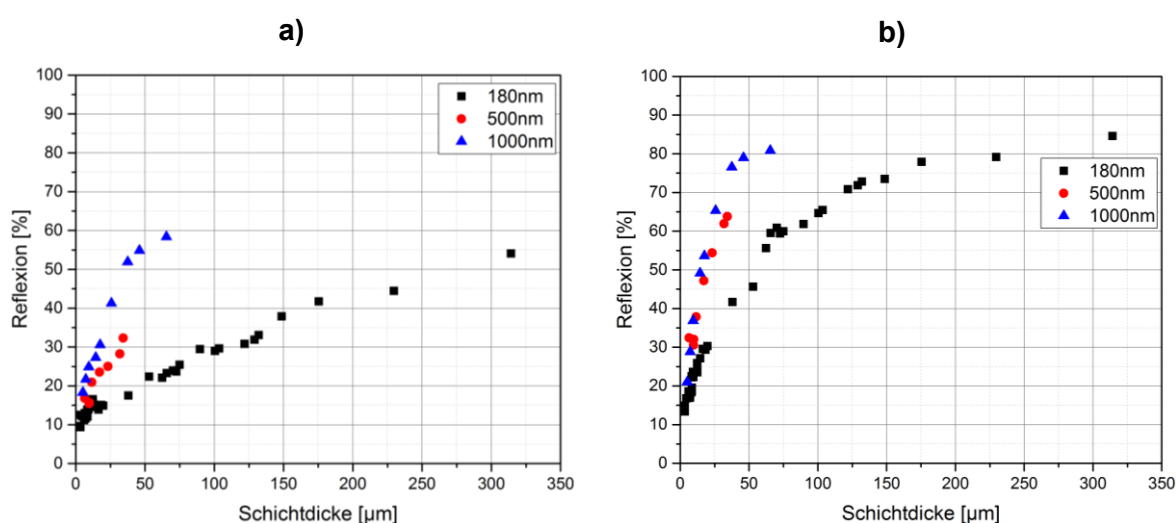
wobei  $d$  die mittlere Partikelgröße,  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichtes und  $b$  ein Proportionalitätsfaktor ist. Setzt man diese Beziehung in Gleichung ( 4.7 ) ein, ergibt sich für die transmittierte Strahlung folgender Ausdruck:

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda)e^{(-b\frac{d}{\lambda}x)} \quad (4.9)$$

Übertragen auf die reflektierte Strahlungsintensität  $I_R$ , führt das zu folgendem Ausdruck:

$$I_R(\lambda) = I_0(\lambda) \left[ 1 - e^{\left(-b \frac{d}{\lambda^x}\right)} \right] \quad (4.10)$$

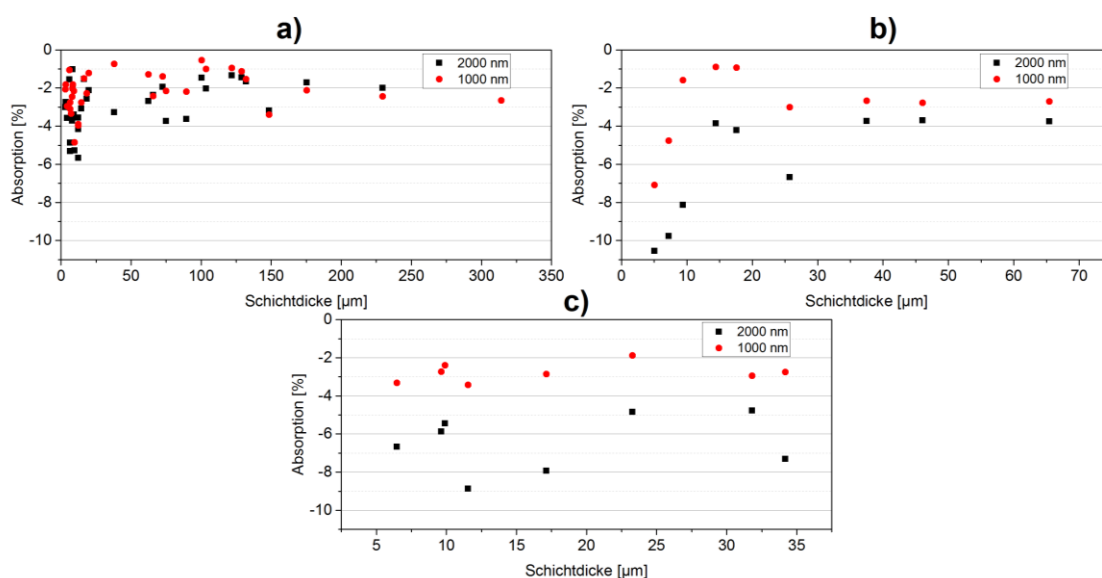
Um diese Beziehung zu validieren, können die Graphen in Abb. 4.19 wie folgt verglichen werden: Der Graph für das 0.5  $\mu\text{m}$  Pulver in Abb. 4.19 b) und der des 1  $\mu\text{m}$  Pulvers in Abb. 4.19 a).



**Abb. 4.19: Reflexion als Funktion der Schichtdicke von Pulvern mit unterschiedlicher Partikelgröße (D50 von 180 nm, 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ ) für zwei verschiedene Wellenlängen des einfallenden Lichtes: a) 2000 nm und b) 1000 nm**

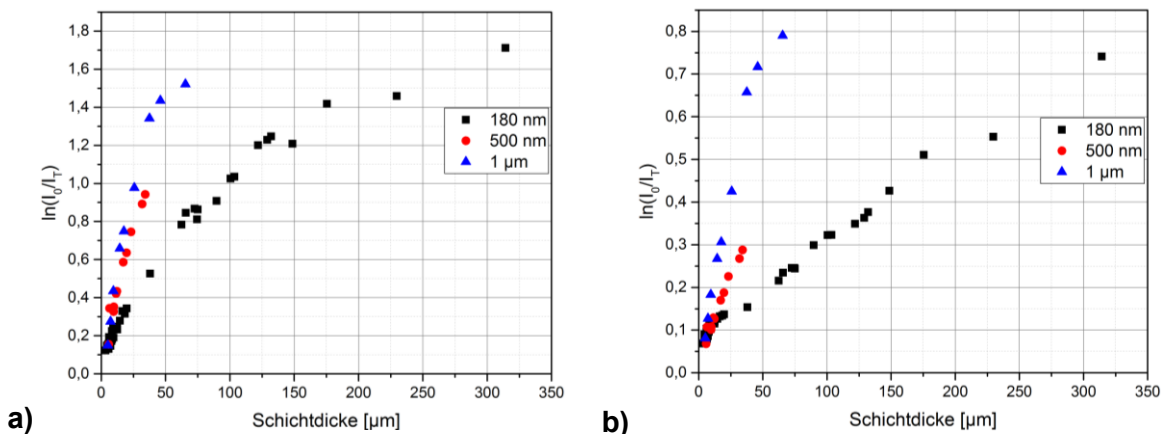
Für beide Graphen ist das Verhältnis zwischen Partikelgröße und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes nahezu gleich und liegt bei 0.5. Die gute Übereinstimmung der zwei Datensätze in Abb. 4.19 unterstützen den Gesichtspunkt, dass  $d/\lambda$  ein ausschlaggebender Parameter für die Lichttransmission in das Volumen eines Grünkörpers ist. Fittet man beide Datensätze liegen die Kurven zwar nicht exakt übereinander, haben jedoch einen ähnlichen Verlauf. Der Grund dafür ist u.a., dass die Breite der Partikelgrößenverteilung des 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Pulver nicht identisch ist und die Anteile der groben und feinen Partikel der Pulver im Mittel ein etwas abweichendes Reflexions- bzw. Transmissionsverhalten verursachen. Zur weiteren Fehlerabschätzung wurden die Absorption der Pulverschichten für alle Pulver bei den gewählten Wellenlängen 1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  berechnet. Da theoretisch

keine Absorption vorhanden sein sollte, müsste diese für alle Pulver bei jeder Wellenlänge und Schichtdicke bei null liegen. In Abb. 4.20 ist die Absorption als Funktion der Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  für die Siliciumdioxid – Pulver mit einer Partikelgröße a) 180 nm; b) 1  $\mu\text{m}$  und c) 0,5  $\mu\text{m}$  dargestellt. Alle Datenpunkte zeigen eine negative Absorption, was auf einen systematischen Fehler hinweist. Dieser kann zum Teil durch den gewählten Messaufbau und –ablauf bedingt sein. Auffällig ist, dass mit steigender Schichtdicke der Fehler kleiner wird. Das heißt, der Kieselglasobjektträger, sprich das Pulverschicht-Substratträger-Interface, hat bei dünnen Schichten einen großen Einfluss auf die Messgenauigkeit. Es wurde bereits die Intensitätszunahme bei Transmissions- und die Intensitätsabnahme der Interferenzen bei der Reflexionsmessung mit steigender Schichtdicke diskutiert. Dieser Effekt kann zu dem Fehler in der Absorptionsbestimmung führen.



**Abb. 4.20:** Absorption als Funktion der Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  für  $\text{SiO}_2$  – Pulver mit einer Partikelgröße von a) 180 nm; b) 1  $\mu\text{m}$  und c) 0,5  $\mu\text{m}$

Um die Extinktion für die Schichten zu bestimmen, wurde diese analog der der Siliciumdioxid-Grünkörper durchgeführt. Abb. 4.21 stellt den  $\ln(I_0/I_T)$  als einer Funktion der Schichtdicke für Siliciumdioxid-Pulver mit einem  $D_{50}$  180 nm, 500 nm und 1  $\mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von a) 1  $\mu\text{m}$  und b) 2  $\mu\text{m}$  dar. Der Anstieg der Funktionen beschreibt die Extinktionskonstante.



**Abb. 4.21:**  $\ln(I_0/I_T)$  als Funktion der Schichtdicke zur Bestimmung der mittleren Eindringtiefe der Laserstrahlung für  $\text{SiO}_2$  – Pulver mit einem  $D_{50}$  180 nm, 500 nm und 1  $\mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von a) 1  $\mu\text{m}$  und b) 2  $\mu\text{m}$

Die sich daraus ergebenden optischen Konstanten der Siliciumdioxid-Pulverschichten sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12:** Optische Konstanten Siliciumdioxid-Pulverschichten ( $D_{50} = 180 \text{ nm}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ )

Stoff	Wellenlänge $\lambda$ in nm	Extinktionskonstante $K$ in $\mu\text{m}^{-1}$	Mittlere Reichweite des Lichtes $w$	$k = \frac{1}{4\pi} * \frac{\lambda}{w}$
$\text{SiO}_2$ – Pulver $d_{50} = 180 \text{ nm}$	1000	0,00746	134,05 $\mu\text{m}$	$5,93 \cdot 10^{-4}$
$\text{SiO}_2$ – Pulver $d_{50} = 500 \text{ nm}$		0,02524	39,62 $\mu\text{m}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$
$\text{SiO}_2$ – Pulver $d_{50} = 1 \mu\text{m}$		0,0312	32,05 $\mu\text{m}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$
$\text{SiO}_2$ – Pulver $d_{50} = 180 \text{ nm}$	2000	0,00242	413,22 $\mu\text{m}$	$3,86 \cdot 10^{-4}$
$\text{SiO}_2$ – Pulver $d_{50} = 500 \text{ nm}$		0,00689	145,14 $\mu\text{m}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{SiO}_2$ – Pulver $d_{50} = 1 \mu\text{m}$		0,01323	75,59 $\mu\text{m}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Die in Tabelle 11 aufgeführte mittlere Reichweite für das 180 nm Siliciumdioxid-Pulver weicht signifikant von der mittleren Reichweite des gleichen Pulvers in Tabelle 12 ab. Das heißt, dass die Schwächung der einfallenden Strahlung beim Durchgang durch eine aufgetragene Schicht deutlich größer ist als durch einen gepressten Grünkörper. Die Grünkörper wurden vor der Messung oberflächlich

poliert, sodass die Streuung durch Oberflächenrauigkeiten reduziert werden konnte. Die Schichten wurden ohne weitere Aufbereitung vermessen. Eine ähnlich Oberflächenrauheit der Schichten ist beim lagenweisen Schichtaufbau mittels Lagenweiser Schlicker Deposition zu erwarten. Somit geben diese Ergebnisse einen Aufschluss über das Reflexions- bzw. Transmissionsverhalten für das Selektive Laser Sintern von reinen oxidkeramischen Werkstoffen in der generativen Fertigung. Es zeigt, dass durch die Variation der Partikelgröße zur Wellenlänge des Lasers, die Eindringtiefe in die Schicht gezielt anpasst werden kann. Die gepressten Grünkörper zeigen die Möglichkeit auf, die Energie der Laserstrahlung direkt ins Volumen zu transportieren und dort zu einer lokalen Sinterung zu führen.

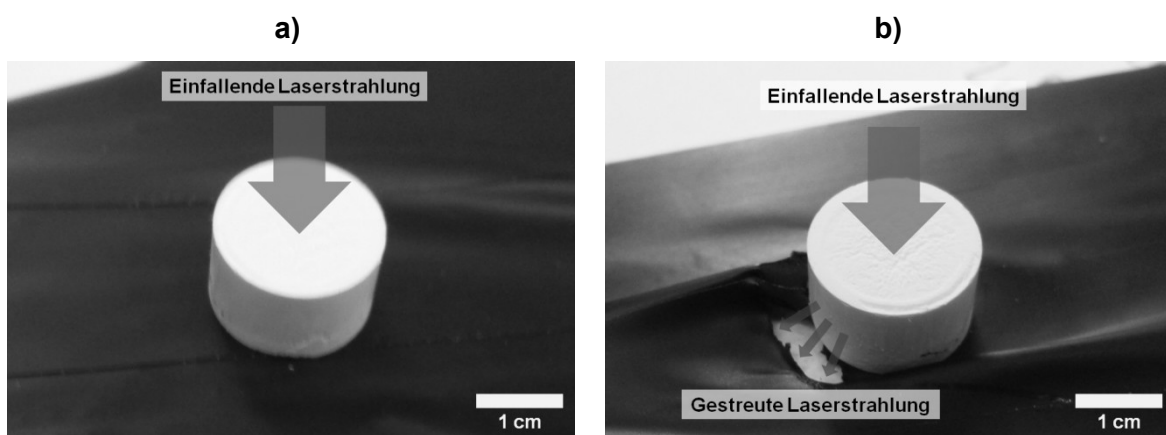
#### **4.1.3 Laserversuche an Siliciumdioxid-Grünkörpern**

Für die Laseruntersuchungen an Siliciumdioxid-Grünkörpern wurde nur die 180 nm Pulverfraktion verwendet, da die Grünkörper die geringste Streuung aufwiesen und somit die größte Eindringtiefe ins Volumen versprechen. Dabei wurden uniaxial und isostatisch gepresste Proben mit und ohne Absorber untersucht. Die  $\text{SiO}_2$  – Grünkörpern wurden mit 0 bis 5 Gew-% Polyethylenglycol (PEG) als laserstrahlabsorbierendes Material versetzt. Die Laserversuche wurden mit einem 50 W Faserlaser mit einer Wellenlänge von 2  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Der Laserstrahl wurde senkrecht von oben in die Probe fokussiert. Da die Laserstrahlung mittels einer F-Theta Optik fokussiert wird, ist dieser nicht mehr als paralleles Strahlenbündel zu betrachten. Das heißt, die Laserstrahlen treffen unter einem bestimmten Winkel auf die Probenoberfläche. Nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz wird die Laserstrahlung beim Übergang in optisch dichteres Medium, von Luft in den Grünkörper, zum Lot hin gebrochen. Der Brennfleck verlagert sich weiter ins Volumen des Grünkörpers. Für den Fall, dass die Laserstrahlung bei einer Brennweite von 260 mm 3 mm unterhalb der Grünkörperoberfläche fokussiert werden soll, wird auf Grund des Brechungsindex des Grünkörpers von  $n = 1,27$  bei einer Wellenlänge von 1950 nm der Brennfleck ca. 3,8 mm unterhalb der Probenoberfläche liegen. Bei Änderung der Brennweite



oder des Fokus im Grünkörper muss die Lage des Fokus im Grünkörper neu berechnet werden.

Abb. 4.22 a) zeigt einen absorberfreien uniaxial gepressten Siliciumdioxid-Grünkörper, welcher auf einer mit schwarzem Isolierband präparierten Unterlage positioniert ist. Der Laserstrahl wurde mittig der Probe und senkrecht zur Oberfläche in den Grünkörper eingekoppelt. Die Fokusebene lag auf der Unterseite der Probe. Das Isolierband diente als Indikator zur Bestimmung des Strahlungsaustritts der in der Probe gestreuten Strahlung. Nach den optischen Untersuchungen in Kapitel 4.1.1 an isostatisch gepressten Grünkörper konnte ein signifikanter Anteil der Strahlung die Probe gerichtet durchdringen. Erwartungsgemäß sollte ein gewisser Anteil der Laserstrahlung die Probe im Einfallslot durchqueren und das Isolierband direkt unter der Probe thermisch zersetzen. Abb. 4.22 b) zeigt jedoch, dass der Laserstrahl seitlich aus der Probe austrat. Da das Isolierband nur an einem bestimmten Punkt zersetzt wurde, ist davon auszugehen, dass die Strahlung zu einer Seite gerichtet den Grünkörper verließ.



**Abb. 4.22:** a) Siliciumdioxid-Grünkörpern auf einer mit schwarzem Isolierband präparierten Unterlage vor der Laserbehandlung b) Siliciumdioxid-Grünkörpern auf einer mit schwarzem Isolierband präparierten Unterlage nach der Laserbehandlung

Somit muss die Probe eine inhomogene Dichteverteilung bzw. Dichtegradienten im Volumen des Grünkörpers aufweisen. Da die Proben uniaxial gepresst wurden und um ein vielfaches dicker sind als die uniaxial gepressten Grünkörper für die spektroskopischen Untersuchungen, ist die Ursache bei der Probenpräparation zu suchen. Abb. 4.23 a) zeigt eine Prinzipskizze einer uniaxialen Presseinheit. Die Kräfte, die beim uniaxialen Pressen auf das Pulver ausgeübt werden, sind nur

durch den oberen und unteren Pressstempel bedingt, sodass die Presskraft nur von 2 Seiten auf das Pulver zur Generierung eines Grünkörpers wirken kann. Während des Pressens treten zwischen den Partikeln Reibungskräfte, die denen der Stempel entgegen wirkt. Besonders im Randbereich treten zwischen Partikeln und feststehender Matrice zusätzliche Reibungskräfte auf, die der Herstellung von Grünkörpern mit homogener Dichteverteilung entgegenwirken. Die typischen Dichtegradienten, welche beim uniaxialen Pressen entstehen, sind in Abb. 4.23 a) als isodense Linien dargestellt. Mit steigender Tablettenhöhe verstärkt sich dieser Effekt. Bei dünnen Proben treten zum einen nur geringe Dichtegradienten auf und zum anderen ist der Weg, den die Strahlung durch die Probe zurücklegt, geringer. Die Dichtegradienten im Grünkörper haben Auswirkungen auf den Brechungsindex im Volumen des Grünkörpers, da sich, bezogen auf das einzelne Volumenelement des Grünkörpers, das Verhältnis zwischen Luft- zu Partikelanteil ändert. Durch die Variation der Dichte und somit des Abstandes der Partikel zueinander ist auch die Porengröße über den Grünkörper nicht konstant, wodurch die Art und Anzahl der Streuzentren variiert. Die optische Dichte des Grünkörpers ändert sich demnach mit der Grünkörperdichte in den einzelnen Volumenelementen. Das heißt, dass die Laserstrahlung beim Durchqueren des Grünkörpers nach dem Snelliusschen Gesetz beim Übergang zu Volumenelementen unterschiedlicher Dichte stets gebrochen wird.

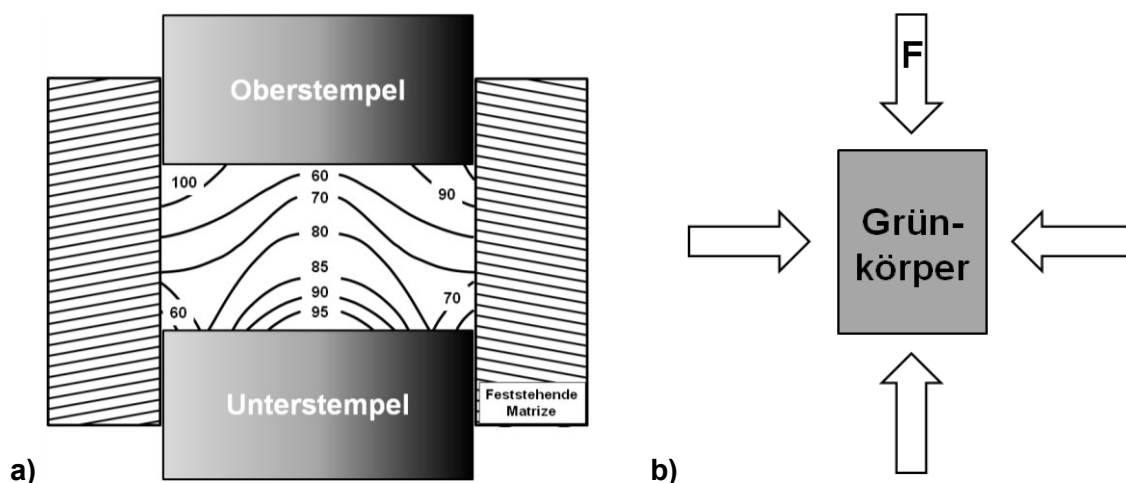
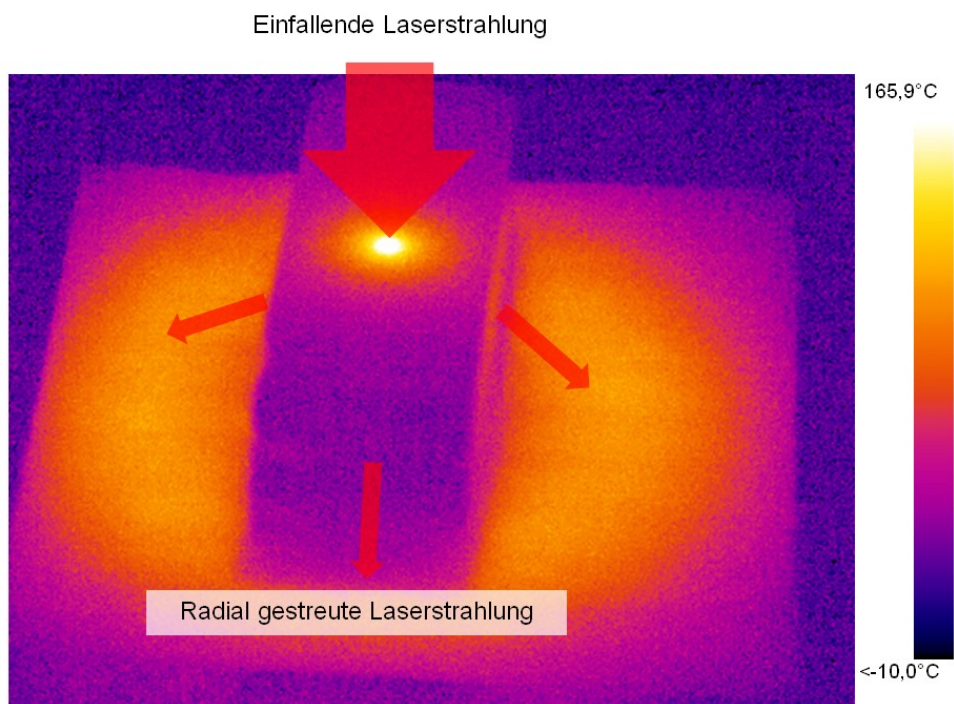


Abb. 4.23: a) Prinzipskizze uniaxiales Pressen mit Dichteverteilung des Grünkörpers nach dem Pressen [97]; b) Prinzip der Kraftentwicklung auf einen Grünkörper während des isostatischen Pressens

Dadurch wird die Laserstrahlung wie in Abb. 4.22 b) seitlich aus der Probe gebrochen. Um Dichtegradienten weitgehend zu vermeiden, wurden weitere Grünkörper mittels isostatischen Pressen hergestellt. Wie Abb. 4.23 b) zeigt, greift die Kraft auf das Pulver beim Pressen von allen Seiten an, welches die Herstellung isodenser Grünkörper ermöglicht.

Für die Laseruntersuchungen an isostatisch gepressten Grünkörpern wurde analog zu den an uniaxial gepressten Grünkörpern vorgegangen. Jedoch wurde anstelle des Isolierbandes eine Thermokamera zur Prozessüberwachung genutzt. Der Laserstrahl wurde senkrecht von oben in die Probe eingekoppelt und die Fokusebene liegt ca. 5 mm unterhalb der Probenoberfläche. Abb. 4.24 zeigt eine thermographische Aufnahme während der Laserbehandlung eines absorberfreien isostatisch gepressten Grünkörpers.

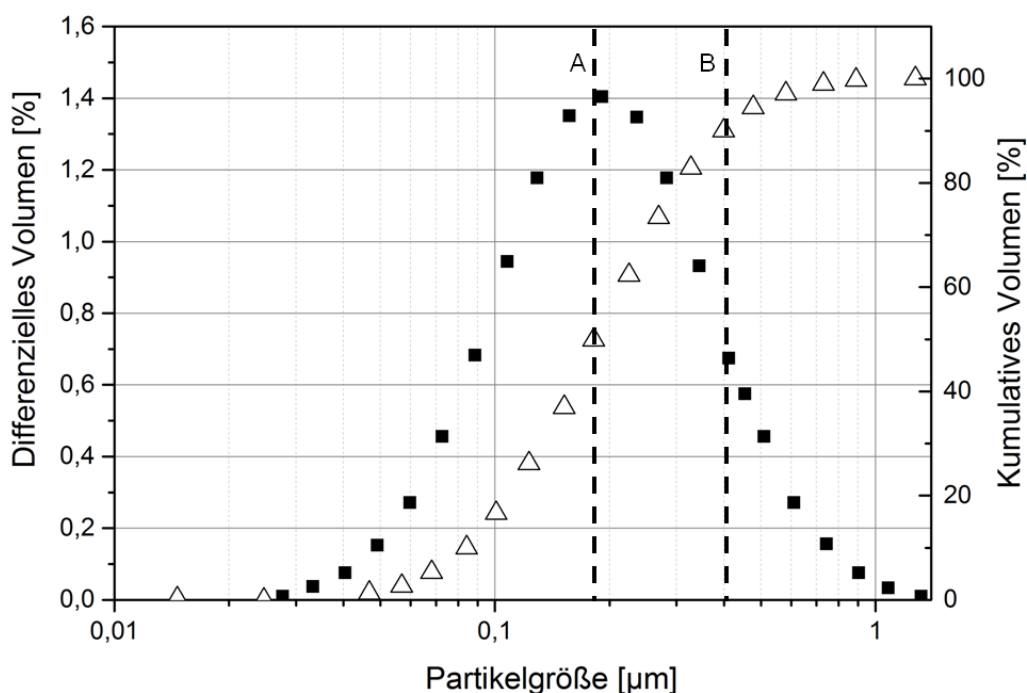


**Abb. 4.24: Thermographische Aufnahme während eines Laserversuches an isostatisch gepressten Grünkörpern**

An der Oberfläche der Probe ist zu erkennen, dass eine gewisse thermische Wechselwirkung zwischen Grünkörper und Laserstrahlung vorhanden ist. Ob der Laser direkt mit der Probenoberfläche interagiert, ist nicht zu sagen, da der Arbeitsbereich der Thermokamera bei 7  $\mu\text{m}$  bis 14  $\mu\text{m}$  und somit außerhalb des Transmissionsbereichs von Siliciumdioxid liegt. Diese Thermokamera ist somit nicht in der Lage, den thermischen Einfluss der Laserstrahlung im Volumen des

Grünkörpers aufzunehmen. Anzunehmen ist, dass es sich um Rückstreuung von Wärmestrahlung aus dem Volumen des Grünkörpers handelt, da der Laserstrahl in das Volumen des Grünkörpers fokussiert wurde.

Aus Abb. 4.24 ist zu erkennen, dass auch bei diesem Versuch ein Teil der Strahlung seitlich aus dem Grünkörper gestreut wird. Im Vergleich zu der uniaxial gepressten Probe, geschieht dies nicht gerichtet, sondern gleichmäßig radial um den in den Grünkörper fokussierten Brennpunkt herum. Die optische Dichte des Grünkörpers scheint folglich homogen zu sein. Der aus der Probe gestreute Anteil ist signifikant und verweist darauf, dass der Grünkörper über stark streuende Streuzentren verfügt. In Abb. 4.25 ist die Partikelverteilung des für die Grünkörperherstellung genutzten Siliciumdioxid-Pulver aufgeführt. Aus der Mie- und Rayleigh-Theorie ist bekannt, dass der Einfluss von Partikeln, welche ein Zehntel kleiner sind als die Wellenlänge, kaum Streuung aufweist.



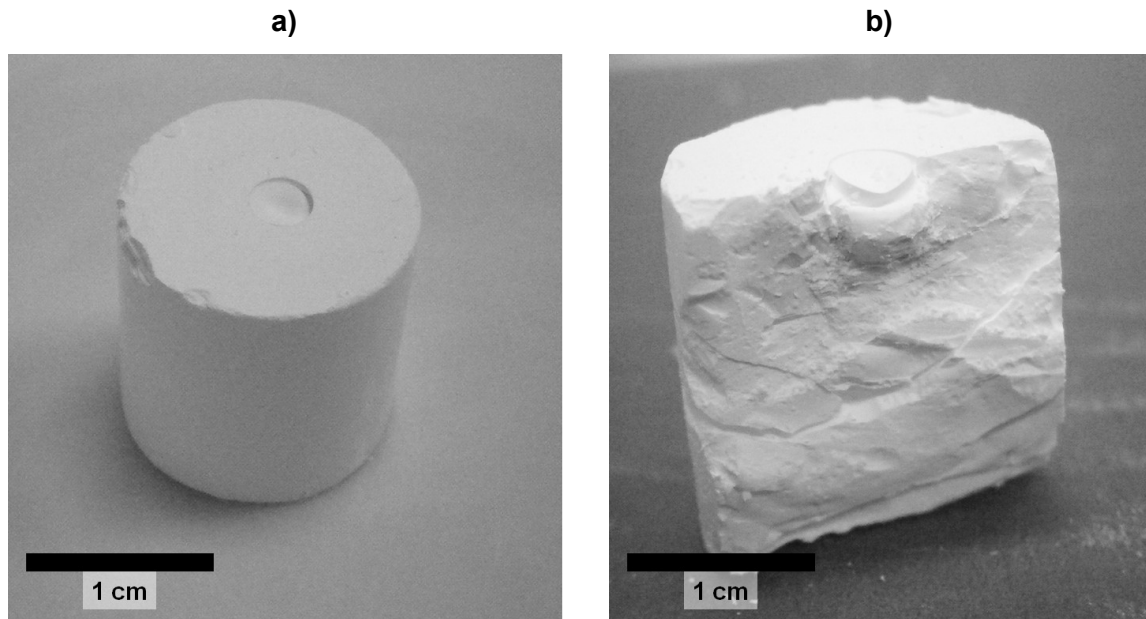
**Abb. 4.25:** Partikelgrößenverteilung des Siliciumdioxid-Pulvers mit einem  $D_{50}$  von 180 nm; Punkt A bei  $D_{50} = 180$  nm und Punkt B bei  $D_{90} = 310$  nm

Die Linie am Punkt A gibt den mittleren Partikeldurchmesser von 180 nm an. Bezogen auf die Partikelgröße liegt dieser unter einem Zehntel der Wellenlänge des Laserstrahls, wodurch kaum Streuung hervorgerufen wird. Die Linie am Punkt B stellt den  $D_{90}$  des Siliciumdioxid-Pulver dar, welcher bereits einen Partikeldurchmesser von ca. 310 µm hat und das Verhältnis von Partikelgröße zu

Wellenlänge auf 1 zu 6,5 verschiebt. Dies zeigt, dass schon ein geringer Anteil an potentiellen Streuzentren die Laserstrahlung beim Durchqueren des Grünkörpers stark beeinflusst. Durch die Separierung des Partikelanteils oberhalb von  $D_{50}$  könnten diese Streuzentren beseitigt werden. Idealerweise wird direkt ein Pulver mit einer schmalbandigen Partikelgrößenverteilung hergestellt [98].

Die Laseruntersuchungen ohne absorbierende Zusätze im Siliciumdioxid-Grüнкörper zeigen, dass die Laserstrahlung trotz auftretender Streuung in das Volumen des Grüнкörpers eingetragen werden kann. Um mit dem Laser eine Sinterung des Pulvers im Volumen des Grüнкörpers zu initialisieren, muss ein die Laserstrahlung absorbierender Zusatz in den Grüнкörper eingebracht werden.

Dazu diente das Presshilfsmittel Polyethylenglykol (PEG), welches zur Herstellung der Grüнкörper genutzt wurde. Es wurden Proben mit einem Anteil von 2,5 und 5 Gew-% untersucht. Die Laserstrahlung wurde mit maximaler Leistung von 50 W senkrecht von oben in den Grüнкörper eingekoppelt und unter Beachtung der Änderung der Brennweite beim Übergang von einem optisch dünneren zu einem optisch dichteren Medium und 3 mm unterhalb der Grüнкörperoberfläche fokussiert. Die Brennweite der genutzten Optik betrug 260 mm. Abb. 4.26 zeigt die Aufnahme eines laserbehandelten Grüнкörpers mit einem PEG-Anteil von 5 Gew-%. Obwohl der Laserstrahl ins Volumen fokussiert wurde, koppelte die Strahlung an der Oberfläche des Grüнкörpers an und sinterte lokal das Siliciumdioxid-Pulver oberflächlich. Gezeigt wird, dass der Laserstrahl gut an den Absorber ankoppelt und die thermische Umsetzung des Absorbers ausreichend für eine Versinterung der Siliciumdioxid-Partikel miteinander ist. Der lokal gesinterte Grüнкörper wurde so präpariert, dass die thermische Wirkung auf die umliegenden Partikel geprüft werden konnte, siehe Abb. 4.26 b). Der Durchmesser des Laserstrahls, an der Oberfläche, beträgt etwa 300  $\mu\text{m}$ . Der scheibenförmig gesinterte Bereich hat etwa einen Durchmesser von ca. 3 mm. Die Tiefe der Sinterung beträgt 1 mm. Dass der Sinterradius größer als der Laserstrahldurchmesser an der Probenoberfläche ist, ist durch die Wärmeleitung des Materials bedingt. Es ist ersichtlich, dass durch lokale Schwindung des Grüнкörpers sich der gesinterte Bereich von dem umliegenden Material abgetrennt hat und somit die Ausbreitung des Sinterprozesses durch Wärmeleitung gestoppt wurde. Unterhalb des scheibenförmig gesinterten Bereiches, wird teils durch Streuung und teils durch Wärmeleitung ein linsenförmiger Bereich thermisch vernetzt.

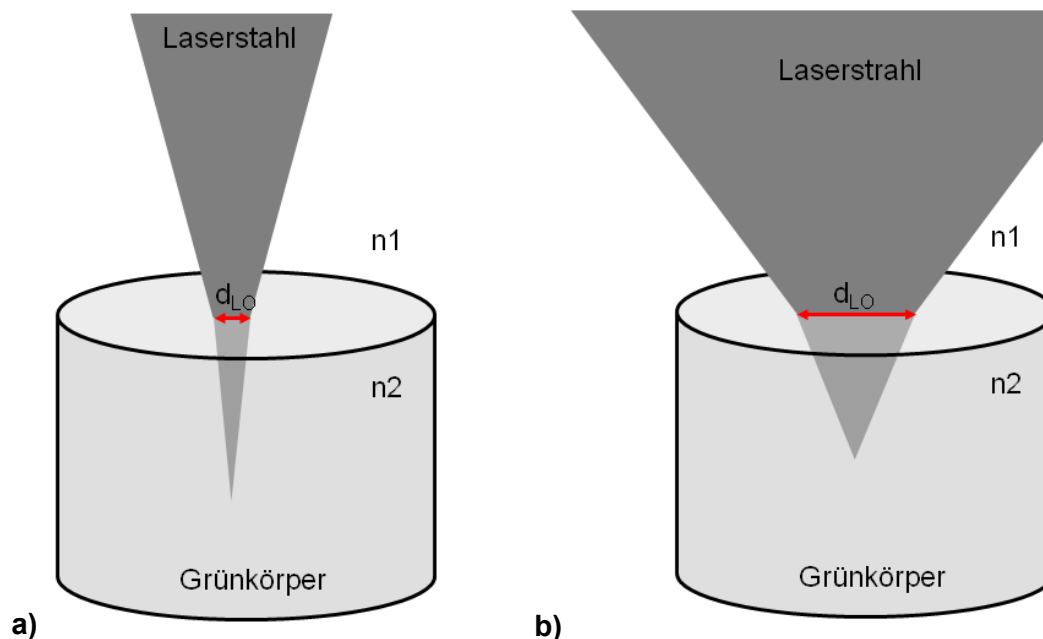


**Abb. 4.26:** a) Laserbehandelter Isostatisch gepresster Siliciumdioxid-Grünkörper; b) Schnitt der Grünkörperprobe aus a)

Für die Initiierung der thermischen Umsetzung des Absorbermaterials muss die eingekoppelte Laserstrahlung eine bestimmte Energiedichte erreichen. In jedem Volumenelement des Grünkörpers ist eine definierte Menge des Absorbers vorhanden. Es ist ein bestimmtes Verhältnis zwischen Absorber und Energiedichte der Laserstrahlung notwendig, um den Absorber thermisch umzusetzen. Für die Versuche mit 5 Gew-% PEG und einer Brennweite von 260 mm war die Energiedichte an der Oberfläche des Grünkörpers zu groß.

### **Selektives Volumen Sintern von Siliciumdioxid-Grünkörpern**

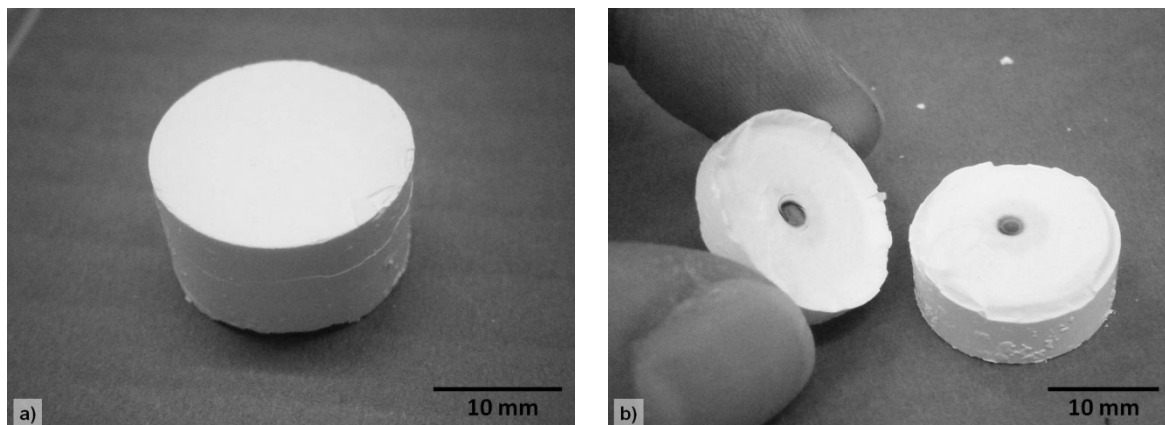
Um dieses Verhältnis zu ändern, kann der Absorberanteil oder die Energiedichte der Laserstrahlung reduziert werden. Die Energiedichte lässt sich durch Reduktion der vom Laser ausgestrahlten Leistung verringern oder durch Variation der Brennweite der Fokussieroptik. Durch Verkürzen der Brennweite wird die Energiedichte der Laserstrahlung im Brennfleck erhöht. Da der Fokus im Volumen des Grünkörpers liegt, wird gleichzeitig die Energiedichte an der Oberfläche reduziert. In Abb. 4.27 wird dies schematisch dargestellt.



**Abb. 4.27: Schematische Darstellung zum Vergleich des Laserstrahlquerschnittes beim Einkoppeln des Laserstrahls in das Volumen eines Grünkörpers a) mit langer Brennweite und b) mit kurzer Brennweite der Fokussieroptik**

Bei einer langen Brennweite ist der Strahldurchmesser des Laserstrahls an der Oberfläche trigonometrisch bedingt kleiner Abb. 4.27 a) als bei einer kürzeren Brennweite Abb. 4.27 b).

Für die weiteren Laserversuche wurde die Brennweite der Fokussieroptik von 260 mm auf 150 mm und der Absorberanteil der Grünkörperproben auf 2,5 Gew-% reduziert. Die Fokusebene von 3 mm unterhalb der Grünkörperoberfläche und die Laserleistung von 50 W wurden beibehalten. Abb. 4.28 a) zeigt eine Probe nach der Laserbehandlung. An der Oberfläche der Probe ist keine Veränderung oder Sinterung durch die Laserstrahleinwirkung erkennbar, während aus Abb. 4.28 b) deutlich hervorgeht, dass dieselbe Probe im Volumen des Grünkörpers eine Wärmebehandlung erfahren hat. Ca. 3 mm unterhalb der bestrahlten Grünkörperoberfläche hat sich während der Laserbehandlung im Laserfokus eine wärmebelastete Zone ausgebildet und die in diesem Volumenelement beinhaltenen Partikel zu einem kugelförmigen Körper von ca.  $1 \text{ mm}^3$  gesintert. Auch wenn die Auflösung von ca.  $1 \text{ mm}^3$  nicht ausreichend ist, um filigrane Strukturen zu generieren, kann durch dieses Experiment gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Struktur ins Volumeninnere eines isostatisch gepressten Grünkörpers zu schreiben.



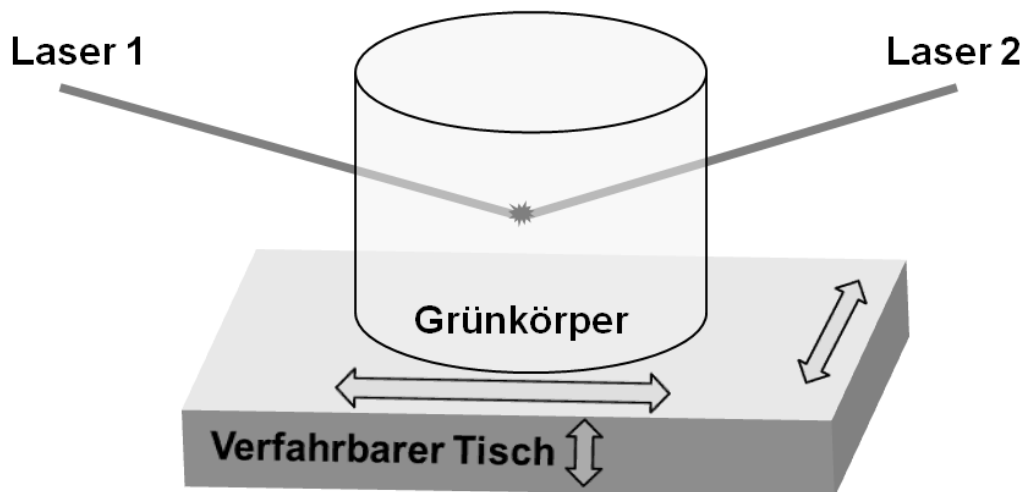
**Abb. 4.28: a) Grünkörper nach dem lokalen Volumensintern. b) Lokal versinterter Bereich im Volumen des Grünkörpers [99]**

Das Herauslösen des gesinterten Körpers aus der Probe gestaltet sich problemlos, da der ungesinterte Teil der Probe sich einfach im Ultraschallbad von dem gesinterten Bereich abtrennen lässt. Um die Abbildungsgenauigkeit bzw. die Auflösung der Laserstrahlung im Volumen des Grünkörpers zu erhöhen, muss die Laserenergie kontrolliert eingetragen und die Streuung der Laserstrahlung reduziert werden. Um die Temperatur im Inneren des Grünkörpers kontrollieren zu können, benötigt man eine Thermokamera, welche einen Messbereich im transparenten Fenster von Siliciumdioxid besitzt. Das heißt, die Kamera muss in der Lage sein, Wärmestrahlung im Bereich von  $2\ \mu\text{m}$  bis  $4\ \mu\text{m}$  detektieren zu können. Der Wellenlängenbereich der Laserstrahlung muss für die Kamera ausgeblendet sein, da die Laserstrahlung in die Kamera gestreut werden kann und die hohe Laserstrahlungsdichte den empfindlichen Detektor der Kamera zerstört.

Das Ergebnis aus Abb. 4.28 öffnet ein Prozessfenster für die Präparation keramischer Grünkörper, welche lokal im Volumen mittels Licht manipuliert werden können. Hierbei agiert PEG nicht nur als Binder, sondern wechselwirkt gleichzeitig mit der Laserstrahlung und ermöglicht somit das Ankoppeln des Lasers im Volumen des Grünkörpers. Ein Teil der Laserenergie wird vom PEG absorbiert und in Wärme umgewandelt. Wird der Laserstrahl ins Volumen des Grünkörpers fokussiert, kann selektiv ein Volumenelement erwärmt und die sich in diesem Volumenelement befindlichen Partikel miteinander versintert werden. Für zukünftige Versuche zeigt Abb. 4.29 einen möglichen Aufbau zur lokalen Laser Sinterung im Volumen eines Grünkörpers. Kreuzt man zwei Laserstrahlen, welche parallele Strahlenbündel besitzen und senkrecht auf die Oberfläche des



Grünkörpers treffen, tritt die Beugung der Strahlung nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz an Grenzflächen nicht auf. Weiterhin kann die Absorption des Grünkörpers so manipuliert werden, dass die Energiedichte der Laserstrahlung an der Oberfläche nicht zu einer oberflächlichen Sinterung, aber jedoch beim Aufeinandertreffen der Laserstrahlung, durch die damit verbundene Erhöhung der Laserenergiedichte, im Volumen imitiert werden [100].



DE 10 2013 114 003.3

**Abb. 4.29: Schematische Darstellung eines Aufbaus zum Selektiven Volumen Sintern mit 2 Lasern [100]**

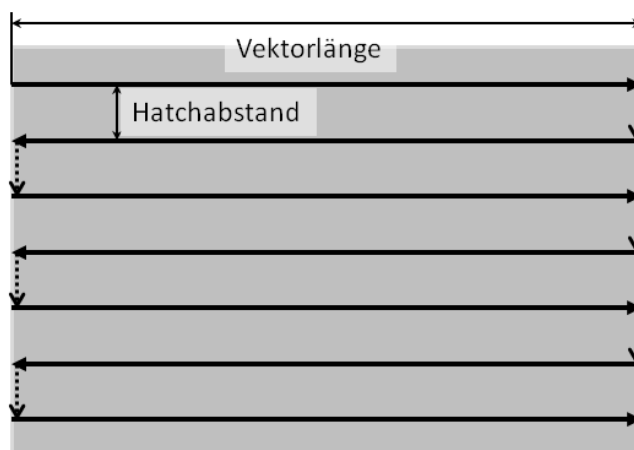
Vorstellbar ist dieses Verfahren für den Aufbau kleiner dreidimensionaler Strukturen. Eine mögliche Anwendung wäre z.B. in der Zahntechnologie zur Generierung von Zahnkronen oder vollständigen Zähnen aus Zirkondioxid.

## 4.2 Laserenergieeintrag über die Oberfläche eines Grünkörpers

Wie beim Laserenergieeintrag ins Volumen eines Grünkörpers soll auch hier Wärmeenergie homogen in einen Grünkörper eingetragen werden. Im Gegensatz zu reinen Oxidkeramiken absorbieren die meisten keramischen Rohstoffgemische wie zum Beispiel Porzellane oder Sanitärkeramiken das Licht. Somit ist ein direkter Laserenergieeintrag ins Volumen dieser Materialien nicht möglich. Die Wärmeenergie soll homogen mittels Selektivem Laser Sintern schichtweise über Oberflächenabsorption in den Grünkörper eingetragen werden. Zum Schichtauftrag dient die Lagenweise Schlicker Deposition (LSD).

Bei der additiven Fertigung mittels Selektivem Lasersintern wird eine Fläche, die den Querschnitt eines Bauteils in einer beliebigen Schnittebene darstellt, mit einem kleinen Laserspot flächendeckend sequentiell abgescannt. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn der Laserpunkt direkt benachbarte Flächenelemente nacheinander abfährt, um die Zeit für das Springen des Laserspots zwischen nicht direkt angrenzenden Flächenelementen zu reduzieren. Das Springen des Laserspots wird durch Ausschalten des Laserstrahls, Anfahren des gewünschten Flächenelements und Anschalten des Laserstrahls auf dem gewünschten Flächenelement realisiert. Das Springen des Laserspots ist im Prozess des Abrasterns teilweise notwendig, um thermisch induzierte Effekte im Werkstoff zu kontrollieren. Vorzugsweise wird aber auf ein Springen verzichtet, um in möglichst kurzer Zeit möglichst viel Energie zum lokalen Lasersintern in das zu bestrahlende Pulverbett einzubringen und möglichst viel Fläche abzurastern. Diese Randbedingungen führen zu bestimmten Strategien zum Verfahren des Laserspots auf der Fläche des Pulverbetts, sogenannten Scanstrategien.

Üblich ist ein Abrastern der Oberfläche in Form aufeinander folgender Linien, siehe Abb. 4.30, die abgefahren werden. Diese Strategie wird als Hatchen bezeichnet und das Raster aus Linien, welches die Oberfläche abdeckt, als Hatch. Der Abstand nebeneinander liegender Linien, die abgefahren wurden, wird Hatchabstand genannt. Die einzelnen Linien werden als Vektor und deren Länge als Vektorlänge bezeichnet.



**Abb. 4.30: Schematische Darstellung eines Hatchmusters und Vektorlänge**

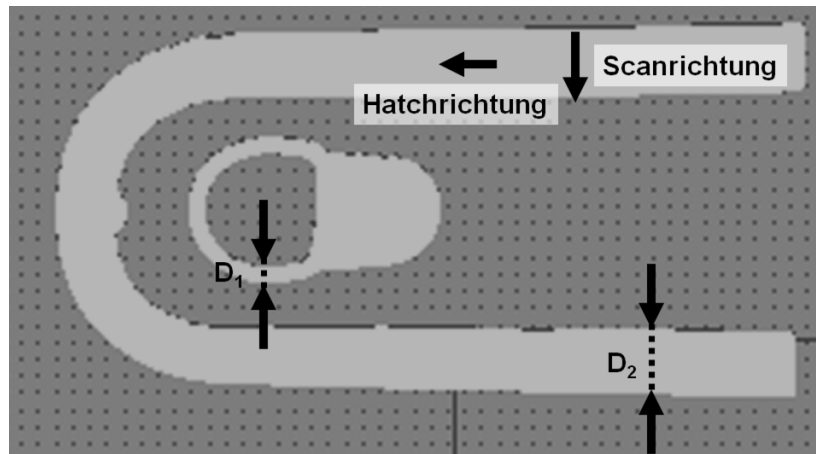
Die abzurasternde Fläche ergibt sich somit aus der Vektorlänge  $V_L$ , des Hatchabstand  $h$  und der Anzahl der Vektoren  $n_V$ . Bei konstanter Vektorlänge folgt:

$$A_{Scan} = V_L \cdot h \cdot n_V \quad . \quad (4.11)$$

Der Sinterfortschritt eines pulverförmigen Werkstoffs im Hinblick auf seine Konsolidierung im selektiven Lasersinterprozess hängt davon ab, wie schnell und wie lange der Werkstoff auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wird. Hierbei verläuft der Temperaturanstieg bzw. – abfall nicht linear zur Zeit.

Desweiteren ist die Absorption des Laserstrahls vom Werkstoff sowie der Wellenlänge des Lasers abhängig [101]. Die Sinteraktivität eines keramischen Werkstoffes ist des Weiteren von dessen Partikelgröße und Rohstoffzusammensetzung beeinflusst. Daher ist für jedes neue Material eine Laserparameteruntersuchung notwendig. Hierbei wird für gewöhnlich eine Fläche mit bestimmter Größe, meist 1 cm x 1 cm, abgerastert und die Laseranlagenparameter variiert. Zu den variablen Parametern gehören die Scangeschwindigkeit  $v_{Scan}$ , der Hatchabstand und die Laserleistung  $P_{Laser}$  [45; 48–51; 56; 57; 102–105]. Desweiteren kann die Schichtdicke der Pulverschicht variiert werden, jedoch ist diese meist eine feste Größe. Aus diesem Parameterfeld lassen sich die optimalen Laseranlageneinstellungen ermitteln und werden für den Aufbau 3-dimensionaler Geometrien übertragen. Betrachtet man in Abb. 4.31 den

Querschnitt eines Bauteils, wird offensichtlich, dass die Wandstärken unterschiedliche Dicken besitzen. Die Dicke der Wandstärke entspricht in dieser Abbildung der Scanvekturlänge. Die mit  $D_1$  und  $D_2$  markierten Wandstärken verdeutlichen, dass die Scanvekturlänge in solch einem Muster sehr variabel sein kann. Die Hatchrichtung gibt an, wie die Scanvektoren nacheinander abgerastert werden, und die Scanrichtung, in welche Richtung der Scanvektor zeigt.



**Abb. 4.31: Querschnitt eines WC Modells zur Veranschaulichung der Wandstärkevariationen im gesamten Modellaufbau**

Mit der oben genannten Strategie zur Optimierung der Laseranlagenparameter wird die Variation der Scanvekturlänge beim Aufbau eines dreidimensionalen Modells nicht mit berücksichtigt. Die Geschwindigkeit, wie schnell die Vektoren in Hatchrichtung abgerastert werden, wird somit ebenfalls vernachlässigt. Jedoch ist diese nicht nur von der Scangeschwindigkeit, sondern ebenso von der Scanvekturlänge und auch vom Hatchabstand abhängig.

#### **4.2.1 Modellbildung zur Scanvekturlängenabhängigkeit beim Selektiven Laser Sintern**

Um den Laserenergieeintrag beim Selektiven Laser Sintern zu bestimmen, werden aus der Literatur für gewöhnlich folgende Gleichungen herangezogen:

Die Bestimmung der Laserenergiedichte für den Oberflächenenergieeintrag

$$E_{Laser\ OF} = \frac{P_{Laser}}{d_f \cdot v_{Scan}} \quad , \quad (4.12)$$

mit  $E_{Laser\ OF}$  der Laserenergiedichte an der Oberfläche,  $P_{Laser}$  Laserleistung,  $d_f$  Laserspotdurchmesser im Fokus und  $v_{Scan}$  Scangeschwindigkeit [56; 106]. Für den Energieeintrag beim Selektiven Laserschmelzen wird oftmals die Schichtdicke mit in Betracht gezogen, daraus ergibt sich der Laserenergieeintrag ins Volumen [107; 108]:

$$E_{Laser\ OF} = \frac{P_{Laser}}{h \cdot v_{Scan} \cdot d_{Schicht}} \quad , \quad (4.13)$$

mit  $d_{Schicht}$  der Schichtdicke,  $h$  dem Hatchabstand.

Wie Gleichung ( 2.7 ) zeigt hängt der Fokusbereich  $d_f$  zwar von vielen Parametern der Laseranlage ab, wird jedoch nach Installation einer Laseranlage zu einer Konstanten, insofern die Optik und somit die Brennweite nicht verändert wird. Für die Betrachtung einer Versuchsreihe ist  $d_f$  als konstant anzusehen. Der Hatchabstand  $h$  ist eine Variable, aber abhängig von  $d_f$  und kann somit sinnvoll nur in einem bestimmten Bereich variiert werden. Unter der Annahme, dass der Hatchabstand und die Schichtdicke beim Aufbau dreidimensionaler Körper nicht verändert werden, ergibt sich aus Gleichung ( 4.12 ) und ( 4.13 ) folgende Proportionalität [109]:

$$E_{Laser\ OF} \sim \frac{P_{Laser}}{v_{Scan}} \quad . \quad (4.14)$$

D.h. die Energiedichte ist für beliebige Laserleistungen solange konstant, wie das Verhältnis zwischen Laserleistung und Scangeschwindigkeit konstant bleibt. Jedoch zeigen Untersuchungen, dass diese Proportionalität nur in gewissen Grenzen vergleichbare Sinterergebnisse erzeugt [51]. Es bedarf immer einer

Mindestlaserleistung, um mit dem Material wechselwirken zu können. Um die Laser-Material-Wechselwirkung sowie die Temperaturentwicklung auf der Oberfläche beim Abrastern eines Hatches zu verstehen, wird an dieser Stelle die Laser-Material-Wechselwirkung statisch betrachtet, d.h. der Laserspot wird nicht verfahren, sondern auf einen Punkt fokussiert und bestrahlt für eine bestimmte Zeit das Material. Der prinzipielle Temperaturverlauf ist in Abb. 4.32 dargestellt [110]. Die Laserstrahlung führt dem Material in kurzer Zeit viel Energie zu, welche in Wärme umgewandelt wird, zugeführte Wärme  $Q_{zu}$ . Nach Beendigung der Bestrahlung wird die Wärme wieder an die Umgebung abgegeben, abgeführte Wärme  $Q_{Ab}$ . Nach dem Grundgesetz des Wärmeaustausches gilt  $Q_{zu} = |Q_{Ab}|$  [111]. Die Aufheizrate ist hauptsächlich durch die zugeführte Energie des Lasers und die Abkühlrate durch den Wärmestrom ins Material und den das Material umgebene Medium bestimmt.

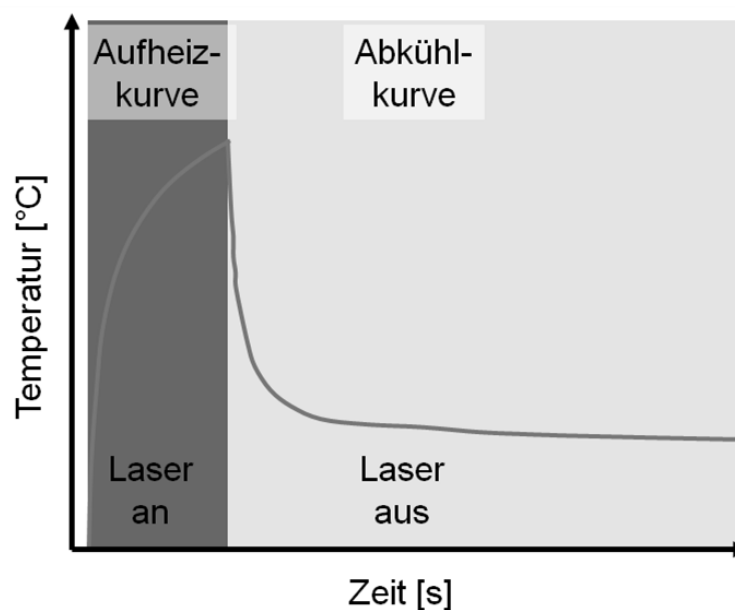


Abb. 4.32: Prinzipielle Materialaufheiz- und Abkühlkurve durch Laserbestrahlung [110]

Als Wärmestrom wird der Wärmetransport einer bestimmten Wärmemenge in einem definierten Zeitintervall bezeichnet.

Beim Wärmetransport zwischen zwei Stoffen unterschiedlicher Temperatur treten Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung gemeinsam auf [112] und bilden den Gesamtwärmeverlust:

$$\phi_{ges} = \phi_K + \phi_S + \phi_{WL} \quad , \quad (4.15)$$

mit  $\phi_K$  Konvektion,  $\phi_S$  Wärmestrahlung und  $\phi_{WL}$  Wärmeleitung.

Die Konvektion ist die Wärmeleitung in Flüssigkeiten oder Gasen, d.h. im Fall der Lasermaterialbearbeitung unter normaler Atmosphäre, sodass die Wärmeenergieabgabe durch das Strömen des Umgebungsgases getrieben ist. Es gilt:

$$\phi_K = -\frac{dQ}{dt} = m \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha_K \cdot A \cdot (T_{Laser} - T_U) \quad , \quad (4.16)$$

mit  $t$  der Zeit,  $\alpha_K$  dem Wärmeübergangskoeffizienten für Konvektion,  $m$  der Masse,  $c$  der spezifischen Wärmekapazität,  $T_{Laser}$  der Temperatur im Laserspot,  $T_U$  der Umgebungstemperatur sowie  $A$  der Kontaktfläche zwischen den sich wärmeaustauschenden Stoffen.

Der Anteil der Wärmestrahlung hat bei hohen Temperaturdifferenzen zwischen Umgebungsmedium und aufgeheiztem Material einen sehr großen Anteil an der Wärmeenergieabgabe, da die Temperaturdifferenz mit  $T^4$  eingeht:

$$\phi_S = -\frac{dQ}{dt} = m \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_{Laser}^4 - T_U^4) \quad , \quad (4.17)$$

mit  $\varepsilon$  dem Gesamtemissionswert,  $\sigma$  der Stefan-Boltzmann Konstante.

Als Wärmeleitung wird der Wärmetransport in nicht bewegten Stoffen bezeichnet, z.B. in ruhenden Gasen und Flüssigkeiten oder in Festkörpern. Der Anteil der Wärmeleitung am Gesamtwärmeenergieverlust ist unter normalen

atmosphärischen Bedingung geringer als die Konvektion, da der Energietransport über Stöße zwischen Molekülen oder Atomen stattfindet.

$$\phi_{Wl} = -\frac{dQ}{dt} = m \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{(T_{Laser}-T_U)}{R_W} , \quad (4.18)$$

mit  $R_W$  dem Wärmewiderstand.

Setzt man die Gleichungen ( 4.16 ) bis ( 4.18 ) in ( 4.15 ) ergibt sich der Gesamtenergieverlust zu:

$$\phi_{ges} = m \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} = \quad (4.19)$$

$$\alpha \cdot A \cdot (T_{Laser} - T_U) + \varepsilon \cdot 6 \cdot A \cdot (T_{Laser}^4 - T_U^4) + \frac{(T_{Laser}-T_U)}{R_W} .$$

Mit  $\frac{dT}{dt}$  lässt sich somit für jeden Zeitpunkt während der Abkühlung die Temperatur bestimmen. Die Gleichung ( 4.19 ) zeigt, dass der Anteil der Wärmeverluste durch die Wärmeleitung und die Konvektion für die Temperatur linear und der Anteil der Wärmestrahlung mit  $\Delta T^4$  in den Gesamtwärmestrom eingehen.

Da es sich dabei um einen diffusionsgetriebenen Prozess handelt, folgt der zeitliche Verlauf bei einer Abkühlung durch einen Wärmeübergang einem exponentiellen Verlauf. Bei hohen Temperaturunterschieden ist der Wärmeverlust stark durch den Strahlungsverlust beeinflusst.

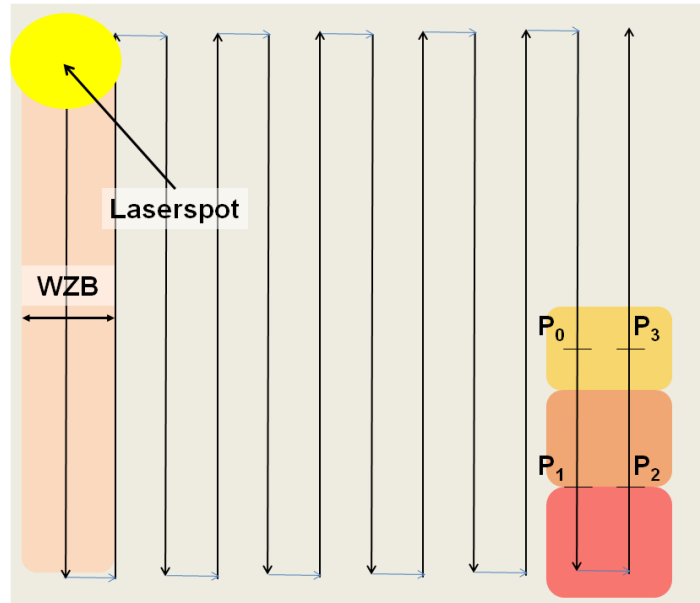
Wird der Laserspot beim Selektiven Lasersintern mit konstanter Geschwindigkeit und Leistung auf der Materialoberfläche in Form einer Linie verfahren, entspricht der Temperaturverlauf beim Überfahren eines Punktes, dem in Abb. 4.32, da der Laser das Material nur für eine bestimmte Zeit erwärmt. Dabei wird die Oberflächentemperatur im Laserspot, durch Energiezufuhr mittels Laserstrahlung,



von der Ausgangstemperatur  $T_0$  um ein  $\Delta T$  auf die Temperatur  $T_1$  angehoben, welche der Temperatur im Laserspot  $T_{Laser}$  entspricht.

$$\Delta T = (T_1 - T_0) \quad (4.20)$$

Die Temperatur im Laserspot bleibt beim Abfahren der Linie konstant. Aufgrund von Wärmeleitung ist der Wärmeeintrag des Lasers ins Material nicht auf den Fokusbereich des Laserspots beschränkt. Durch die Ausbildung einer Wärmebelasteten Zone (WBZ) wird mittels Wärmeleitung Wärme ins umliegende Material, im Falle des LSD-Verfahrens ins umliegende Pulverbett, transportiert. Beim Hatchen eines Scanmusters erhitzt der Laserspot beim Überfahren des zweiten Scanvektor zwangsweise einen bereits vorgewärmten Bereich, dessen Temperatur  $T_{WBZ}$  größer als die Ausgangstemperatur  $T_0$  ist, dies setzt sich für alle folgenden Scanvektoren ebenso fort. Da der Laser nach den Gleichungen ( 4.11 ) bis ( 4.14 ) dem Material konstant Energie zuführt und somit die Oberflächentemperatur um  $\Delta T$  erhöht, ist die Temperatur im Laserspot  $T_{Laser}$  beim Überfahren des zweiten Scanvektors höher als  $T_1$ . Unter Vernachlässigung jeglicher Wärmeverluste, wie steigender Konvektion und Strahlungsverlusten bei zunehmender Temperatur, erhöht sich die Temperatur im Laserspot auf  $T_{WBZ} + \Delta T = T_{Laser}$ . Dass die Temperatur im Laserspot an unterschiedlichen Punkten im Hatch nicht konstant ist und wie sich das zeitliche Verhalten der Temperaturverteilung darstellt, wird am Beispiel in Abb. 4.33 diskutiert. In Abb. 4.33 wird ein mäanderförmiges Scanmuster mittels Laser abgerastert. Die erste Linie ist einfarbig dargestellt und soll veranschaulichen, dass Temperatur im Laserspot  $T_{Laser}$  beim Abfahren des ersten Scanvektor konstant ist. Das Augenmerk liegt in Abb. 4.33 auf den Umkehrpunkten des Laserspots beim Abfahren zweier aufeinanderfolgender Scanvektoren, die bei diesem Scanmuster in entgegengesetzte Richtung zeigen. Die Punkte  $P_0$  bis  $P_3$  werden nacheinander vom Laserspot überfahren.  $P_0$  und  $P_3$  liegen auf der halben Scanvektorlänge,  $P_1$  und  $P_2$  kurz vor dem Wendepunkt.



**Abb. 4.33: Scanmuster mit schematischer Darstellung der Wärmebelastung durch den Laser beim Hatching**

Da der Laserspot sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, können die Zeiten zwischen  $P_0$  und  $P_3$  wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta t_{0/3} = \frac{V_{Scan}}{v_{Scan}} = t_3(P_3) - t_0(P_3) \quad (4.21)$$

und für  $P_1$  und  $P_2$  mit:

$$\Delta t_{1/2} = t_2(P_2) - t_1(P_1) . \quad (4.22)$$

Die Zeit zwischen  $P_0$  und  $P_3$  entspricht der Zeit, die der Laserspot benötigt um einen Scanvektor abzufahren, siehe Gleichung ( 4.21 ). Desweiteren geht aus Abb. 4.33 hervor, dass der Weg  $\overline{P_1P_2}$  deutlich kürzer als  $\overline{P_0P_3}$  ist und somit  $\Delta t_{0/3} \gg \Delta t_{1/2}$  ist. Aus den Gleichungen ( 4.16 ) bis ( 4.18 ) geht hervor, dass der Wärmeverlust  $Q_{AB}$  proportional der Zeit  $t$  ist, d.h. je größer  $\Delta t$  desto größer der Wärmeverlust  $Q_{AB}$ .

Wenn der Laserspot nicht unendlich langsam verfahren wird oder die Zeit zwischen dem Überfahren der Punkte gegen unendlich geht, was beim Selektiven

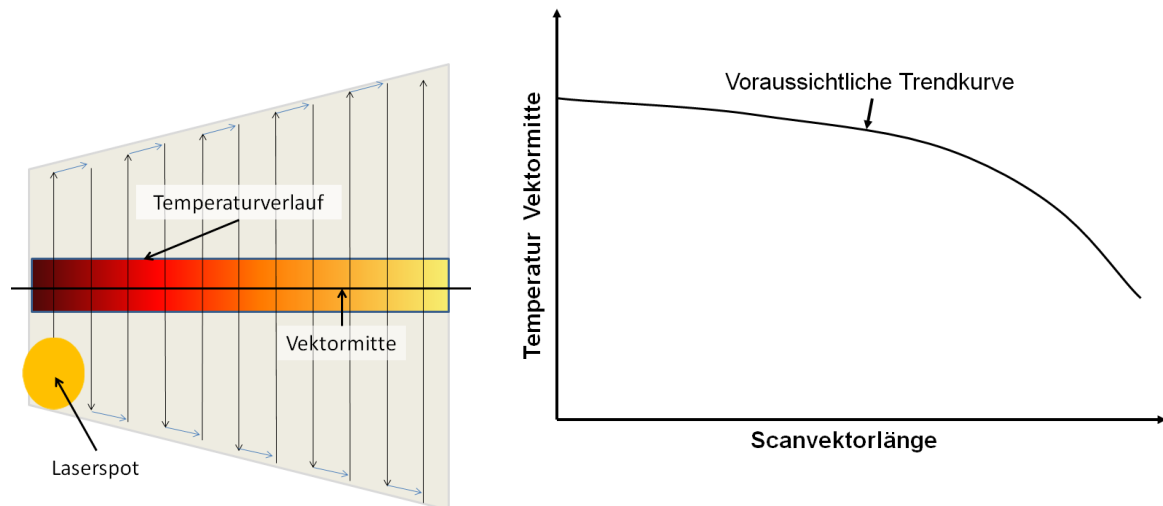
Lasersintern praktisch nie der Fall ist, können folgende Thesen aus diesen Betrachtungen getroffen werden:

1. Die Temperatur an den Umkehrpunkten ist auf Grund der kürzeren Wiederüberfahrzeit des Lasers höher als in der Mitte des Scanvektoren.
2. Da die Wiederüberfahrzeit für die Punkte  $P_0$  und  $P_3$  nach Gleichung ( 4.21 ) bei konstanter Scangeschwindigkeit direkt von der Vektorlänge abhängig ist, muss die Temperatur an der Oberfläche bei konstanter Laserleistung mit zunehmender Vektorlänge abnehmen. D.h. im Umkehrschluss, bei zunehmender Vektorlänge muss die Laserleistung erhöht werden, um die Temperatur an der Oberfläche konstant halten zu können.
3. Für die Umkehrpunkte lässt sich dies aus (2) übertragen, da die Zeit, um z.B.  $P_2$ , Abb. 4.33, ein weiteres Mal zu überfahren, ebenso von der Vektorlänge abhängt. So sollten die Temperaturen an den Wendepunkten mit zunehmender Vektorlänge sinken.
4. Der Laser erzeugt beim Abfahren eines Vektors quasi eine Wärmefront, d.h. eine heiße Linie, deren Länge durch die Vektorlänge bestimmt ist. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Linie bzw. der Scanvektor in Hatchrichtung fortpflanzt, ist ebenso vektorlängenabhängig. Die Hatchgeschwindigkeit, siehe Gleichung ( 4.23 ), ergibt sich aus dem Hatchabstand  $h$ , der Scangeschwindigkeit  $v_{scan}$  und der Scanvektorlänge  $V_{scan}$  zu:

$$v_{Hatch} = \frac{v_{scan} \cdot h}{V_{scan}} \dots \quad ( 4.23 )$$

Daraus folgt, dass die Hatchgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Scanvektorlänge ist und mit abnehmender Scanvektorlänge steigt.

Stellt man sich eine trapezförmige Fläche wie in Abb. 4.34 links) vor, die selektiv mit dem Laser abgerastert werden soll, dann ist unter Berücksichtigung der Annahmen (1) bis (4) ein etwaiger Temperaturverlauf beim Überfahren der Vektormitte mittels Laserspot wie in Abb. 4.34 rechts) zu erwarten.



**Abb. 4.34: Links: Mäanderförmiges Scanmuster einer trapezförmigen Fläche; Rechts: Die Temperatur in der Scanvektormitte als Funktion der Scanvektorenlänge mit voraussichtlicher Trendkurve**

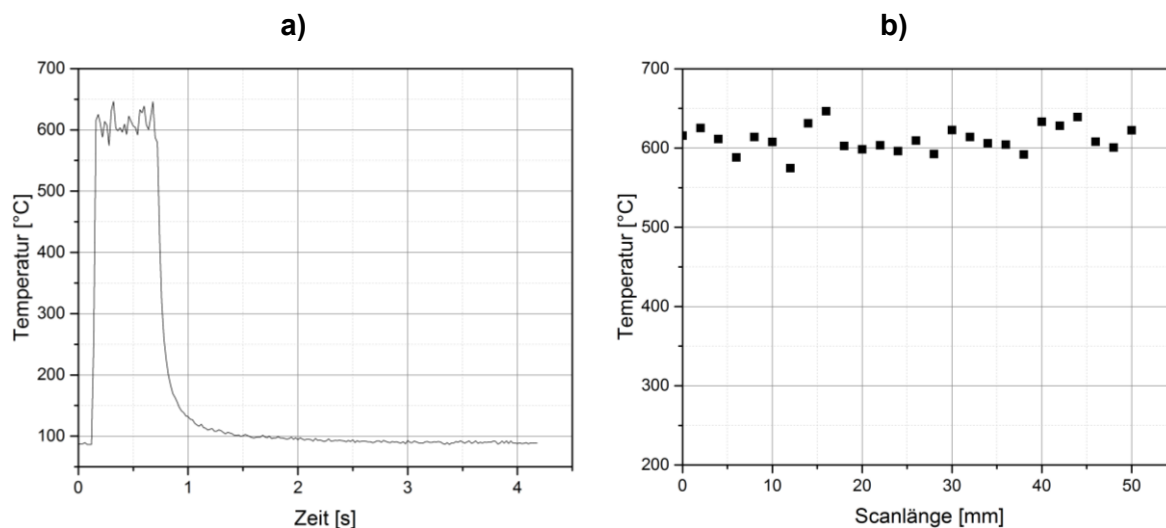
Da die Abkühlung auf der Oberfläche, nach der Erwärmung durch den Laser nicht linear ist, ist davon auszugehen, dass das Abfallen der Temperatur im Laserspot beim Überfahren der Vektormitte bei linear steigender Vektorenlänge nicht linear ist [77].

#### 4.2.2 Thermographische Untersuchung der Laserleistung-Scanvektorenlängenabhängigkeit

Typischerweise wird beim Selektiven Laser Sintern eines Musters zuerst die Kontur, das heißt die Umrisslinien des Musters, vom Laser abgefahren und danach das Muster flächig gehatcht. Die Kontur umschließt das Muster und unabhängig der Form kann das Abfahren der Kontur, dem einer einzelnen Linie gleichgesetzt werden.

In Abb. 4.35 a) ist die Temperatur als Funktion über die Zeit für das Abfahren einer Linie mittels Laser mit einer Leistung von 21,8 W aufgetragen. Der Laserspot erzeugt an der Pulverbettoberfläche eine Temperatur von ca. 600 °C, welche

direkt beim Ankoppeln des Lasers an das Material erreicht wird. Der Temperaturverlauf über die Zeit ist nahezu konstant. Die Scanlänge betrug 50 mm und ist in Abb. 4.35 b) mit der Temperatur als Funktion über die Scanlänge aufgetragen.

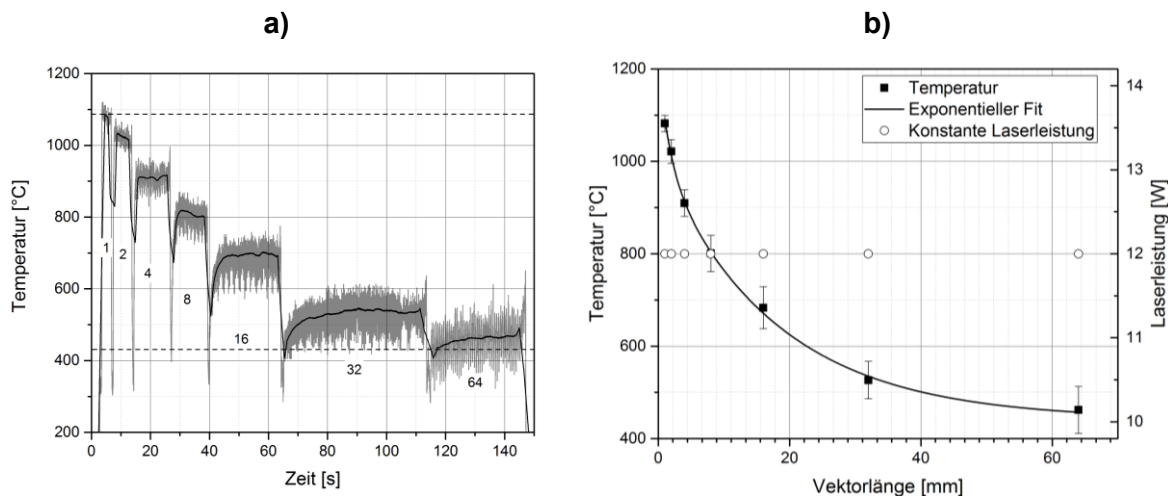


**Abb. 4.35:** Thermographische Aufnahme einer mit 21,8 W lasergescannten Line a) Temperatur über die Zeit b) Temperatur über die Scanlänge

Die Temperaturschwankungen sind durch eine laseranlage-seitige Leistungsvarianz und Oberflächenrauigkeit der Schicht, welche das Ankoppelverhalten der Laserstrahlung beeinflusst, begründet. Der konstante Temperaturverlauf über die Linie zeigt, dass eine musterumschließende Kontur mit gleichbleibender Temperatur abgefahren werden kann. Die Temperatur der Kontur kann mittels Variation der Laserleistung angepasst werden. Die Strahlleistungsdichte muss so angepasst werden, dass die Temperatur an der Oberfläche nicht die Schmelz- oder Verdampfungstemperatur des Werkstoffes überschreitet, da es zumindest oberflächlich zu Veränderungen in der Werkstoff- und Gefügezusammensetzung kommt.

Nach These 2) aus Kapitel 4.2.1 sollte die Temperatur an der Oberfläche bei konstanter Leistung mit zunehmender Scanvektorenlänge abnehmen. In Abb. 4.36 a) ist die Temperatur als Funktion über die Zeit für Scanvektorenlängen von 1 mm bis 64 mm aufgetragen. Thermographisch kann gezeigt werden, dass die Temperatur mit zunehmender Scanvektorenlänge bei konstanter Laserleistung abnimmt und somit die These 2) direkt bestätigen. Desweiteren ist zu erkennen, dass im

Gegensatz zum Abfahren einer Linie beim Hatchen der Fläche des Musters die Temperatur über die Zeit nicht konstant ist.



**Abb. 4.36: Thermographische Aufnahme für verschiedene Vektorlängen bei konstanter Laserleistung von 12 W a) Rohdatensatz für die Temperatur als Funktion über die Zeit b) Aufgearbeiteter Datensatz für die Temperatur als Funktion über die Scanvektorlänge**

In Abb. 4.36 a) sind die Rohdaten und die mittels FFT Filter (*Fast Fourier Transformation*) geglätteten Daten abgebildet. Die Rohdaten weisen starke Schwankungen der Temperatur auf, welche sich mit zunehmender Scanvektorlänge verstärken. Dies ist auf die unterschiedlichen Wiederüberfahrzeiten des Laserspots zurückzuführen und unterstützt die These 1) und 3) nach Kapitel 4.2.1. Die geglätteten Daten lassen erkennen, dass auch die mittlere Temperatur für die verschiedenen Scanvektorlängen nicht konstant ist. Die mittlere Temperatur an der Oberfläche ist für einen Scanvektor von 1 mm ca. 1100°C und fällt auf ca. 450 °C für eine Scanvektorlänge von 64 mm ab. These 4) nach Kapitel 4.2.1 betrachtet den Scanvektor als eine Wärmefront, welche sich nach Gleichung ( 4.23 ) mit der Hatchgeschwindigkeit ausbreitet und umgekehrt proportional zur Scanvektorlänge ist. Je länger ein Scanvektor, desto geringer die Hatchgeschwindigkeit. Die mittlere Temperatur für die Scanvektorlängen von 1 mm und 2 mm sind in Abb. 4.36 a) über die Zeit bzw. den Weg in Hatchrichtung abfallend. Beim Ankoppeln des Lasers wird das Pulverbett oberflächlich auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes einzelner Rohstoffkomponenten erhitzt. Durch die Bildung von Schmelzanteilen im laserbehandelten Bereich wird eine endotherme Reaktion ausgelöst, welche dem weiteren Aufheizen des Werkstoffes entgegenwirkt und die gemessene Temperatur an der Oberfläche

über die Zeit wieder verringert. Für die Scanvektorklängen von 4 mm und 8 mm bleibt die mittlere Temperatur nahezu konstant über die Zeit. Bei den Scanvektorklängen von 16 mm bis 64 mm ist zu erkennen, dass die mittlere Temperatur über die Zeit bis zu einem bestimmten Punkt ansteigt und dann einen nahezu konstanten Verlauf hat. Dies ist ebenso mit den größer werdenden Wiederüberfahrzeiten des Laserspots zu erklären, da sich dadurch die Zeit zum Abkühlen des laserbehandelten Bereichs durch Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung erhöht.

In Abb. 4.36 b) ist die für denselben Versuch die Temperatur und die Laserleistung als Funktion der Vektorlänge aufgetragen. Die Laserleistung ist konstant und die Temperatur zeigt einen exponentiellen Abfall über die Vektorlänge. Mittels dieser Beziehung sollte es möglich sein, die Laserleistung so an die Scanvektorklänge anzupassen, dass zumindest eine nahezu konstante mittlere Temperatur über die verschiedenen Scanvektorklängen einzustellen ist. Um die mit steigender Vektorlänge zunehmenden Temperaturschwankungen zu reduzieren, wurden zwei verschiedene Hatchmuster untersucht. Hierfür wurde ein scanvektorrichtungsalternierendes Hatchmuster Abb. 4.37 a) mit einem Hatchmuster Abb. 4.37 b), bei dem die Scanvektoren immer in die gleiche Richtung zeigen, verglichen. Da es beim Selektiven Laser Sinter eines alternierenden Hatchmusters an den Umkehrpunkten zwangsweise zu Temperaturüberhöhungen kommt, sollte im Vergleich der beiden Muster die auftretende Temperaturdifferenz beim Hatchmuster B geringer sein.

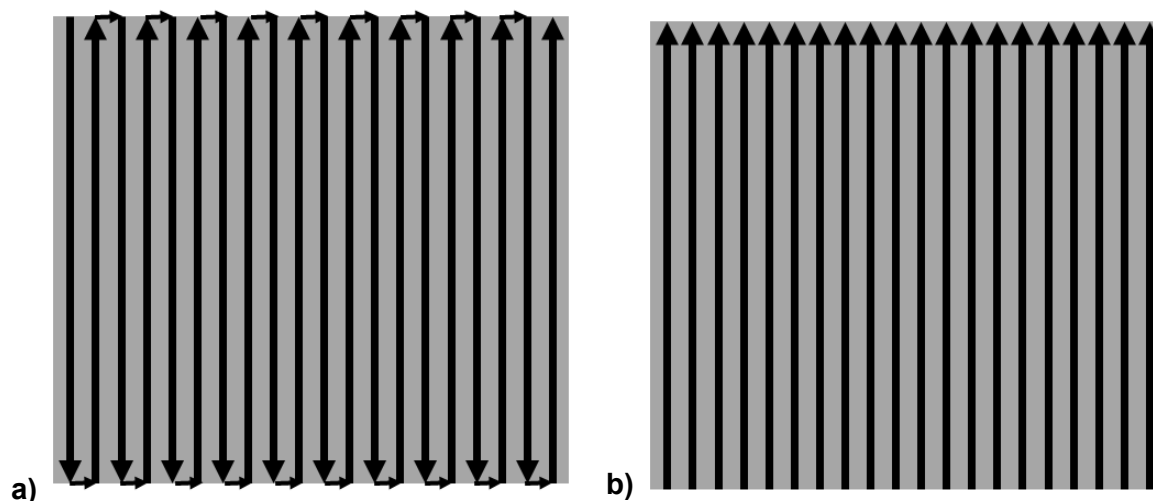
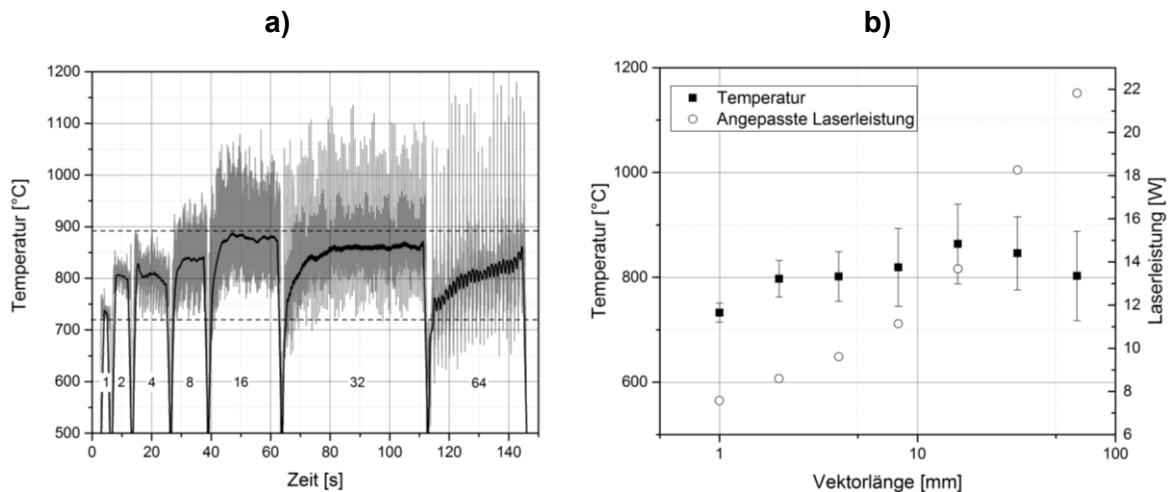


Abb. 4.37: a) Scanvektorrichtung für alternierendes Hatchmuster (Hatchmuster A); b) Scanvektorrichtung für gleichgerichtetes Hatchmuster (Hatchmuster B)

In Abb. 4.38 a) ist die Temperatur als Funktion über die Zeit mit steigender Laserleistung über die Vektorlänge für das Hatchmuster A dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 4.36 a) konnte die Differenz der mittleren Temperatur über die verschiedenen Scanvektorklängen durch eine Laserleistungsanpassung von 630 °C auf 130 °C reduziert werden. Für die Scanvektorklängen von 1 mm bis 4 mm ist die mittlere Temperatur über die Zeit nahezu konstant. Für die Scanvektorklängen ab 8 mm ist der typische Anstieg wie in Abb. 4.36 a) zu erkennen. Die mittlere Temperatur des 64 mm Scanvektors ist sogar über das gesamte Scanmuster ansteigend, das heißt das Maximum der mittleren Temperatur konnte nicht erreicht werden. In Abb. 4.38 b) wurde die Temperatur und die Laserleistung als Funktion der Scanvektorklänge aufgetragen. Die Achse der Vektorlänge wurde logarithmisch dargestellt. Wenn die Laserleistung über eine reine logarithmische Funktion so angepasst werden könnte, dass die mittlere Temperatur an der Oberfläche über die verschiedenen Scanvektorklängen konstant bleibt, müsste man durch die aufgetragenen Laserleistungen über die Vektorlänge eine monoton steigende Gerade legen können. Dies ist nach der Anpassung der Laserleistung über die Scanvektorklänge nach Abb. 4.38 b) nicht der Fall.



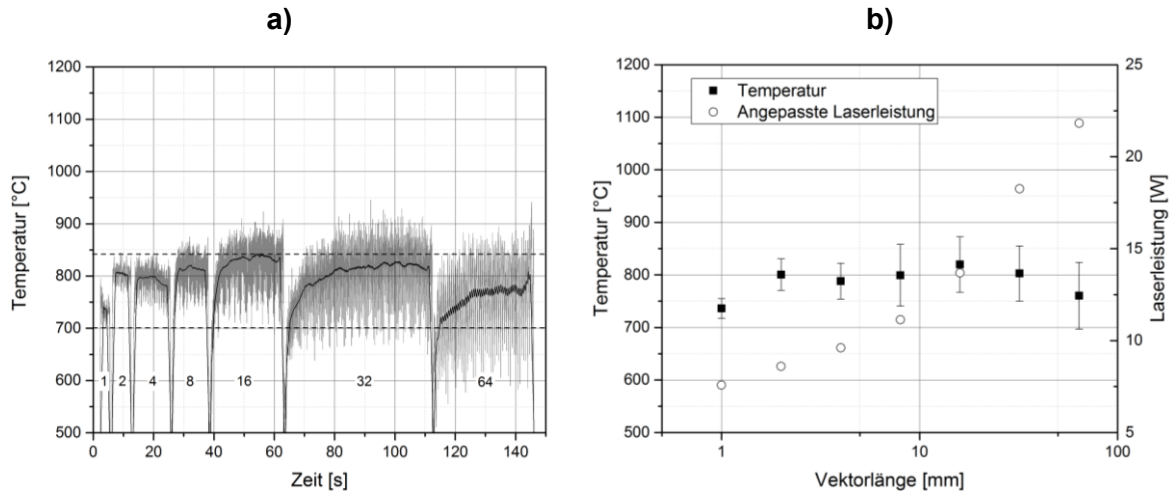
**Abb. 4.38: Thermographische Aufnahme für verschiedene Vektorlängen bei angepasster Laserleistung für Hatchmuster A a) Rohdatensatz für die Temperatur als Funktion über die Zeit b) Aufgearbeiteter Datensatz für die Temperatur als Funktion über die Scanvektorklänge**

An dieser Stelle soll kurz auf das Auflösungsvermögen der zur Temperaturüberwachung genutzten Infrarot-Kamera eingegangen werden. Der Laserspot im Fokus ist ca. 0,1 mm groß. In diesem Bereich erzeugt er die größte Temperatur. Die Kamera ist auf Grund ihrer Pixel-Auflösung nicht in der Lage,



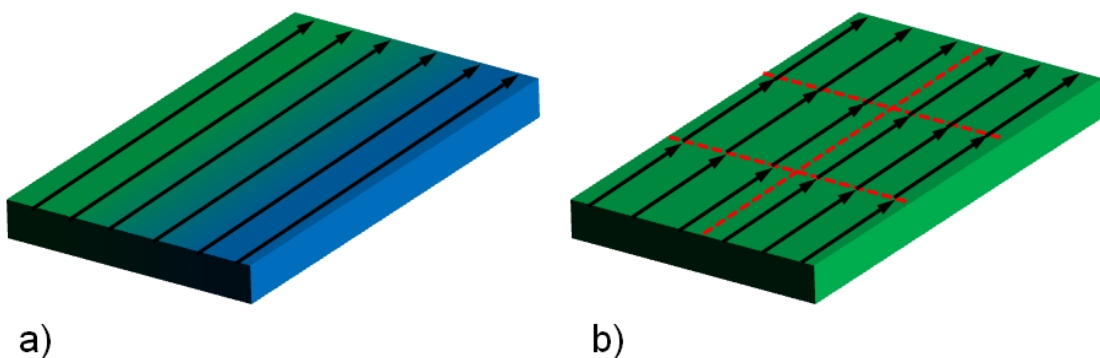
exakt diesem Punkt aufzulösen, integriert über mehrere Pixel und bildet einen Mittelwert. Wenn der Laser, wie bei kurzen Scanvektoren das Material aus Sicht der IR-Kamera großflächig aufheizen kann, ist die Temperatur im Laserspot gleichzusetzen mit der gemessenen Temperatur. Fährt der Laser eine Linie über einen vergleichsweise kalten Bereich des Pulverbettes, integriert die Kamera die Temperatur über den Laserspot und einen gewissen Anteil des noch kalten umliegenden Materials. Das heißt nicht, dass die aufgenommenen Temperaturen nicht verwertbar sind, jedoch in ihrer Gesamtheit betrachtet werden müssen. Wirft man einen Blick auf die Temperatur während des Hatchen des 64 mm Scanvektors in Abb. 4.38 a), ist offensichtlich, dass diese stark schwanken. Da zum einen der Gesamtenergieeintrag des Lasers an den Wendepunkten sehr hoch ist und zum anderen sich die erhitzte Fläche kurzzeitig vergrößert und somit näher am Auflösungsbereich der Kamera liegt. Deutlich wird durch diese Messungen, dass es für Scanmuster mit langen Scanvektoren schwierig ist, eine konstante Temperatur an der Pulverbettoberfläche über die Zeit bzw. den Scanweg und somit über die gesamte zu scannende Fläche zu generieren. Für kurze Vektorlängen von 1 mm bis 4 mm sind die Temperaturschwankungen relativ gering. Die mittlere Temperatur kann über die Scanfläche konstant gehalten werden. Abb. 4.38 b) zeigt für diese Vektorlängen einen logarithmischer Anstieg der Laserleistung.

In Abb. 4.39 a) ist die Temperatur als Funktion der Zeit mit steigender Laserleistung über die Vektorlänge für das Hatchmuster B dargestellt. Die Laserleistung zu den einzelnen Vektorlängen entspricht denen aus Abb. 4.38 a). Direkt offensichtlich ist, dass die Temperaturschwankung über die Scanmuster bei allen Scanvektoren für das Hatchmuster B geringer ist als für das Hatchmuster A. Auch die Differenz zwischen den mittleren Temperaturen über alle Scanvektorlängen ist kleiner und liegt bei 85 °C. Für die Scanvektoren 2 mm bis 32 mm sind die mittleren Temperaturen sogar fast identisch. Auch im Vergleich der Standardabweichungen zwischen Abb. 4.38 b) und Abb. 4.39 b) wird deutlich, dass das Hatchmuster B auf Grund der nicht vorhandenen Temperaturüberhöhungen an den Scanwendepunkten einen homogeneren Laserenergieeintrag in das Pulverbett liefert.



**Abb. 4.39:** Thermographische Aufnahme für verschiedene Vektorlängen bei angepasster Laserleistung für Hatchmuster B a) Rohdatensatz für die Temperatur als Funktion über die Zeit b) Aufgearbeiteter Datensatz für die Temperatur als Funktion über die Scanvektorlänge

Für lange Scanvektoren bleibt jedoch der Temperaturanstieg über die Zeit bestehen. Das heißt, dass die Temperatur über den Weg in Hatchrichtung ansteigt und somit unterschiedliche Sinterstadien über den Querschnitt der abzuscannenden Fläche generiert werden, in Abb. 4.40 a) farblich dargestellt (entsprechend Modellbildung in Abb. 4.48). Die einfachste Möglichkeit wäre, die abzuscannende Fläche in Sektoren einzuteilen, deren Länge dem längsten Scanvektor entspricht, bei dem die Oberflächentemperatur über die Zeit konstant ist, siehe Abb. 4.40 b).



**Abb. 4.40:** a) ansteigende Temperatur in Hatchrichtung mit Hatchmuster B bei Scan über gesamte Breite der Scanfläche; b) ) konstante Temperatur in Hatchrichtung mit Hatchmuster B bei Aufteilung Scans in Sektoren über die Scanfläche

Eine weitere Möglichkeit ist, die Scangeschwindigkeit zu erhöhen und im Gegenzug den Hatchabstand zu verringern. Somit wird automatisch die

Wiederüberfahrzeit des Lasers über einen bereits erwärmten Punkt verkürzt und die Oberflächentemperatur sollte sich für lange Scanvektoren ebenfalls schneller auf einen Wert stabilisieren. Ändert man diese Parameter muss gleichzeitig die Laserleistung erneut an die Scanvektorenlänge angepasst werden.

#### **4.2.3 Mikrostrukturelle Untersuchung der Laserleistungs-Scanvektorabhängigkeit**

Ein gesinterter keramischer Körper besteht aus vielen kleinen Kristallen, eventuellen Poren, vor allem Porzellanen aus mehreren chemischen Verbindungen und Glas, welches durch Erstarren einer Schmelze verbleibt. Die Art und Menge des Gemischs dieser Substanzen wird als Gefüge oder Mikrostruktur bezeichnet [19]. Beim Sintern von keramischen Grünkörpern gibt es viele Faktoren, welche das Gefüge eines keramischen Körpers beeinflussen. Hauptsächlich sind jedoch die maximale Sintertemperatur und die Sinterkurve für das Voranschreiten des Sinterprozesses und die Gefügeentwicklung verantwortlich. Folglich ist auch die Sintertemperatur beim Selektiven Laser Sintern ausschlaggebend für die Gefügeentwicklung. Idealerweise erwärmt der Laserspot mit immer gleich bleibender Temperatur die Oberfläche des zu sinternden Materials, jedoch führt der Laserstrahl lediglich konstant Energie zu, wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt. Es ist dementsprechend zu erwarten, dass ein aus einem Pulverbett mittels Selektiven Lasersintern, bei konstanter Laserleistung, additiv gefertigtes dreidimensionales Bauteil eine Gefügeinhomogenität differenziell über das gesamte Volumen des Körpers besitzt. Um dies zu untersuchen, wurde mittels Lagenweiser Schlicker Deposition Porzellan schichtweise zu einem Pulverbett gestapelt und mit unterschiedlicher Laserleistung selektiv Probekörper mit unterschiedlichen Wandstärken bzw. Scanvektorenlängen aufgebaut, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Die Proben wurden je einer Vektorenlänge und Laserleistung zugeordnet, Scangeschwindigkeit und Hatchabstand waren stets konstant. Anschließend wurden die Probekörper auf halber Scanvektorenlänge geteilt, angeschliffen und das Gefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert und verglichen. Bevor die Proben

untersucht werden konnten, wurden sie zerstörungsfrei mittels Lösungsmittel, in diesem Fall Wasser, aus dem Pulverbett herausgelöst.

### **Herauslösen der Proben aus dem Pulverbett**

Zur Bestimmung und Untergliederung der Lasersinterergebnisse wurden diese in einer Vorauswahl in drei Kategorien eingeteilt und jede Probe einer Kategorie zugewiesen. Diese Vorauswahl beschränkt sich auf die Schichtprüfung der Proben während und nach dem Herauslösen aus dem Pulverbett. Die Kategorien werden im Folgenden kurz beschrieben:

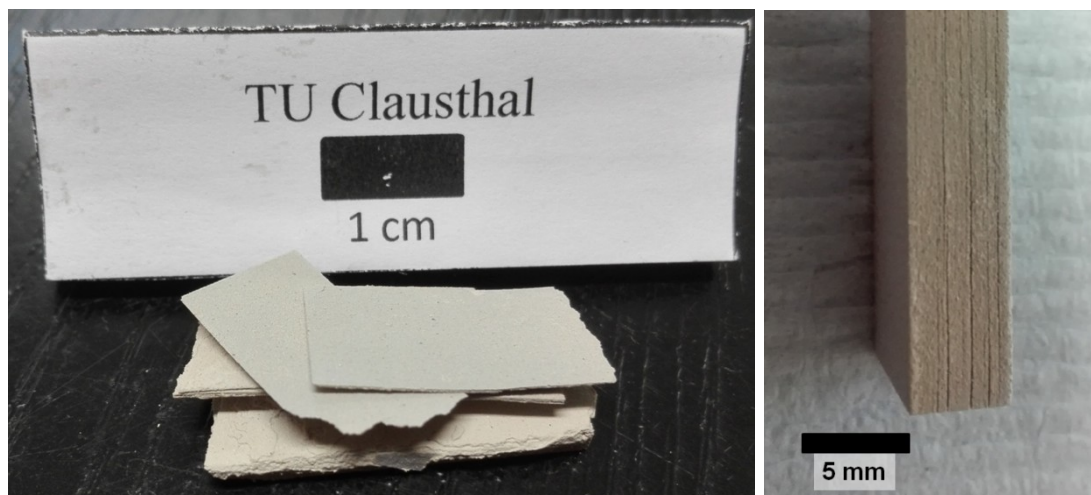
Kategorie 1: a) Delamination der Schichten während des Herauslösens (Abb. 4.41).

b) Delaminationserscheinungen, d.h. die Schichten haben sich nicht direkt beim Herauslösen von einander abgelöst, sind jedoch augenscheinlich nicht vollständig verbunden, siehe Abb. 4.42.

Kategorie 2: Probe ließ sich gut herauslösen und die Schichten weisen keine Delamination auf.

Kategorie 3: a) Probe ließ sich herauslösen, weist jedoch Überhitzungserscheinungen und/oder Poren auf.

b) Probe ist beim Herauslösen in Aufbaurichtung gebrochen.



**Abb. 4.41:** Probe der Kategorie 1 a) beim Herauslösen aus dem Pulverbett vollständig delaminiert

**Abb. 4.42:** Probe der Kategorie 1 b) leichte Delamination

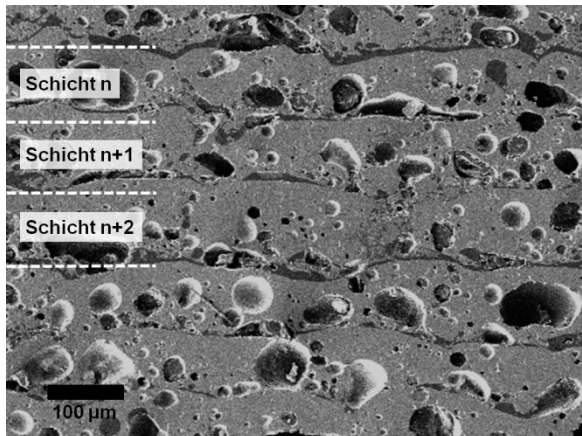
Für die Gefügeanalyse mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden nur Proben der Kategorie 2 untersucht. Kategorie 1 und 3 sind Parameterbereiche, die für einen erfolgreichen Aufbau eines dreidimensionalen keramischen Körpers definitiv nicht geeignet sind.

### **Bestimmung der Sinterergebnisse mittels Rasterelektronenmikroskopie**

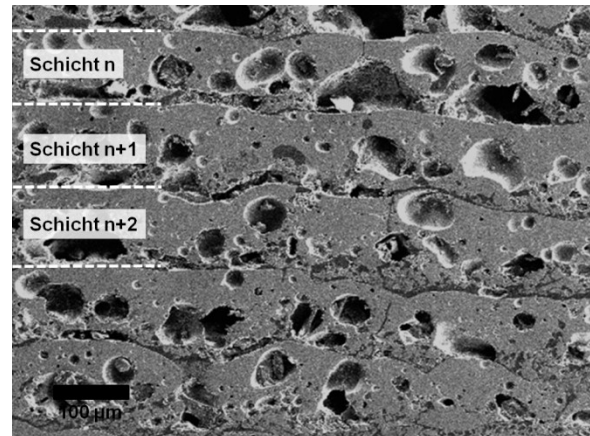
Die Ergebnisse der Gefügeanalyse belegen die Annahme des Einflusses der Laserleistung-Scanvektorabhängigkeit. Alle Aufnahmen zeigen einen deutlichen Anstieg in Bezug auf den Anteil an Glasphase und Poren im Gefüge mit steigender Laserleistung. Es sind auf Grund der Übersichtlichkeit nicht alle REM-Aufnahmen in der Arbeit aufgeführt. Es soll jedoch an Beispielen gezielt verdeutlicht werden, wie sich das Verhältnis Laserleistung-Scanvektorlänge auf die Mikrostruktur auswirkt. Die Abb. 4.43 bis Abb. 4.46 zeigen REM Aufnahmen lasergesinterter Proben des Porz01 mit unterschiedlichen Parametereinstellungen. Es handelt sich hierbei um Gefügaufnahmen an quer zur Aufbaurichtung angeschliffenen Probekörpern. Der Anschliff erfolgte in der Probenmitte, sodass die Gefügeentwicklung auf der Hälfte der Scanvektorlänge betrachtet werden kann.

In Abb. 4.43 ist der Anschliff eines Probekörpers mit 8 mm Scanvektorlänge und in Abb. 4.44 eines Probekörpers mit 2 mm Scanvektorlänge abgebildet. Der

Vergleich von Abb. 4.43 und Abb. 4.44 zeigt ähnlich ausgebildete Gefüge nach der Laserbehandlung. Die durch die Laserbehandlung entstandenen Poren haben im Vergleich der Proben im Mittel gleiche Größe und Form. Die Schichten sind bei beiden Proben miteinander verbunden bzw. versintert und es gibt keine Risse in den bzw. zwischen den Schichten.

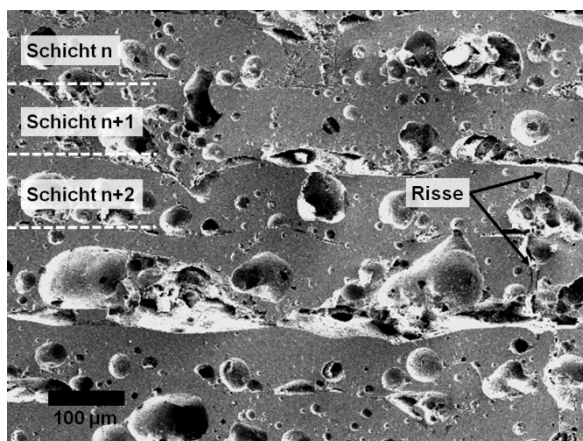


**Abb. 4.43:** Gefügeentwicklung (Porz01) für eine Scanvektorenlänge von 8 mm bei 13,67 W Laserleistung (REM, Querschliff, geschliffen und poliert)

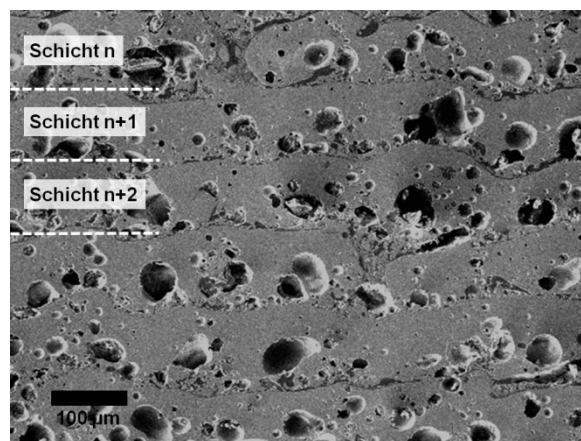


**Abb. 4.44:** Gefügeentwicklung (Porz01) für eine Scanvektorenlänge von 2 mm bei 11,6 W Laserleistung (REM, Querschliff, geschliffen und poliert)

Da beide Gefügeaufnahmen ein ähnliches Ergebnis aufweisen, ist davon auszugehen, dass das Material eine annähernd gleiche thermische und zeitliche Behandlung erfahren hat. D.h. der Gesamtwärmeeintrag in jedem Punkt ist bei beiden Proben vergleichbar, wobei der zugeführte Laserenergieeintrag für die Proben unterschiedlich war. Dieses Ergebnis bekräftigt die in Kapitel 4.2.1 aufgestellte 2. These. Dem entsprechend wurde in Abb. 4.45 und Abb. 4.46 eine Probe mit dem kürzesten und eine Probe längstens Scanvektor verglichen. Abb. 4.45 zeigt einen Anschliff einer lasergesinterten Probe mit einer Scanvektorenlänge von 1 mm und Abb. 4.46 einen Anschliff einer lasergesinterten Probe mit einer Scanvektorenlänge von 64 mm.



**Abb. 4.45:** Gefügeentwicklung (Porz01) für eine Scanvektordlänge von 1 mm bei 15,71 W Laserleistung (REM, Querschliff, geschliffen und poliert)



**Abb. 4.46:** Gefügeentwicklung (Porz01) für eine Scanvektordlänge von 64 mm bei 17,75 W Laserleistung (REM, Querschliff, geschliffen und poliert)

Es kann kein direkter Vergleich beider Scanvektordlängen bei gleicher Laserleistung angestellt werden, da die Proben für höhere Leistung bei 1 mm Scanvektordlänge beim Herauslösen gebrochen sind und die Proben bei niedrigerer Leistung bei einer Scanvektordlänge von 64 mm beim Herauslösen delaminierten. Dies zeigt, ohne eine REM-Aufnahme zu betrachten, dass es für Bauteile mit sehr großen Scanvektordlängenunterschieden keine Möglichkeit gibt, diese mit konstanter Laserleistung über alle Scanvektordlängen aufzubauen. Obwohl die Laserleistung für die Probe mit 1 mm Scanvektordlänge in Abb. 4.45 kleiner ist als die für die Probe in Abb. 4.46 mit 64 mm Scanvektordlänge, sind typische Zeichen für eine starke Überhitzung des Materials zu erkennen.

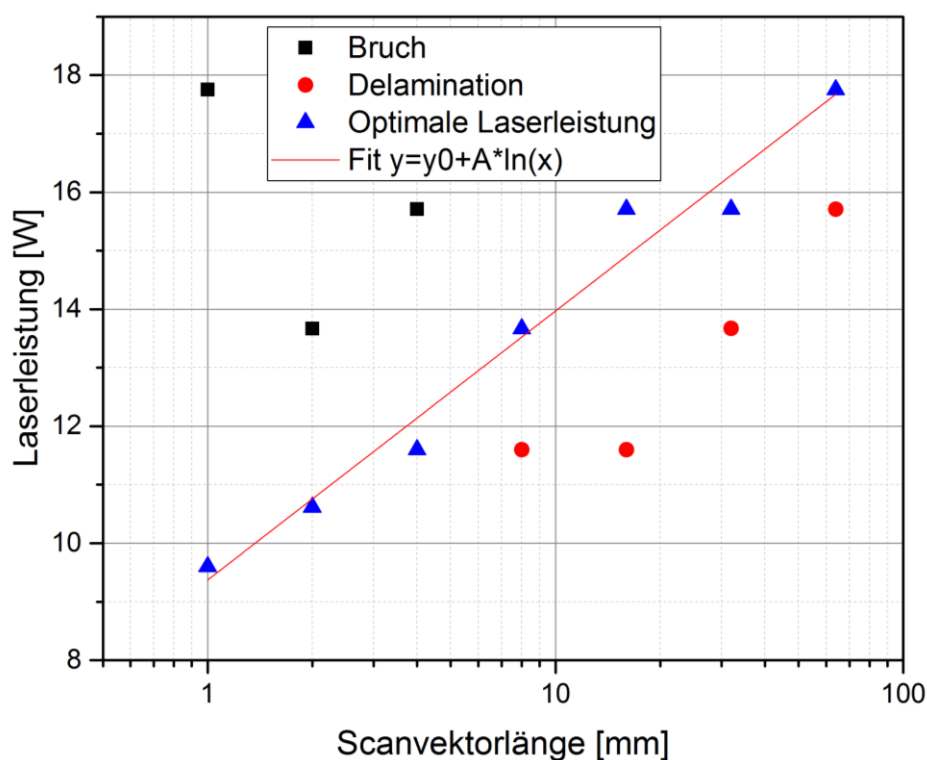
Der Übergang zwischen den Schichten ist nur noch durch die Position der Poren zu erkennen, da das Material vollständig aufgeschmolzen wurde und sich über alle Schichten eine Glasphase ausgebildet hat. Desweiteren sind die Poren bzw. die in der Glasphase beim Aufschmelzen entstandenen Gasblasen sehr groß und erstrecken sich teilweise über mehrere Schichten. Dies lässt darauf schließen, dass die Wirtiefe des Laserstrahls über mehrere Schichten geht und somit nicht nur die neu aufgetragene Schicht, sondern auch die unterliegenden Schichten wieder aufgeschmolzen wurden. Da beim Selektiven Lasersintern die Wechselwirkungszeiten in jedem mit dem Laser abefahrenen Punkt sehr kurz sind, führen hohe thermische Wechsel zu zusätzlichen Spannungen und schließlich zu Rissen in den Schichten, siehe Abb. 4.45. Das Gefüge des Anschliffs in Abb. 4.46 entspricht in etwa denen in Abb. 4.43 und Abb. 4.44.

Nach der Auswertung der Gefügeaufnahmen von Porz01 konnte jeder Scanvektorlänge eine optimale Laserleistung zugeordnet werden. Hierbei wurden für diesen Laserprozess Gefüge, die denen wie in Abb. 4.43 und Abb. 4.44 entsprachen, als optimiert angesehen. In Abb. 4.47 ist die Laserleistung als Funktion über die Scanvektorlänge beim Selektiven Lasersintern an Porz01 dargestellt. Die Scanvektorlänge ist logarithmisch aufgetragen. Ebenfalls werden die Bereiche, in denen es zum Bruch der Bauteile und zur Delamination der Schichten beim Herauslösen aus dem Pulverbett kam, mit aufgetragen. Das Diagramm zeigt, dass es offensichtlich für eine Scanvektorlänge von 1 mm erst bei höheren Laserleistungen zum Bruch kommt als bei einer Scanvektorlänge von 2 bis 4 mm. Die Aufbauhöhe und die Länge der Bauteile für 1 mm bis 4 mm sind zwar gleich, jedoch sind die Stegbreiten aufgrund der unterschiedlichen Scanvektorlängen unterschiedlich. Um Bauteile aus dem kompakten Pulverbett herauszulösen, muss der ungesinterte Bereich mit Wasser ausgelöst werden. D.h. das Pulverbett nimmt das Wasser auf, der Abstand zwischen den Partikeln im Pulverbett wird größer und es wird ein gewisser Druck auf die Bauteile ausgeübt. Im oberen Bereich, in Aufbaurichtung betrachtet, ist der Druck auf die Bauteile gering, da das angelöste Pulver permanent weggespült wird. Jedoch saugt sich das Pulverbett allmählich vollständig mit Wasser voll und im unteren Bereich erhöht sich der Druck auf die Bauteile. Der Druck ist die Kraft, die auf eine Fläche wirkt. D.h. für Bauteile mit kleiner Fläche ist die Kraftwirkung geringer. Der Bruch von Bauteilen ist somit auch davon abhängig wie sie im Pulverbett aufgebaut und wie sie anschließend herausgelöst werden. Auch wenn die Bauteile für 1 mm Scanvektorlänge bei gleichen Laserleistungen wie für 2 mm und 4 mm nicht beim Herauslösen zerbrachen, zeigt Abb. 4.45, dass die Proben zumindest stark überhitzt wurden. Die aufgetragenen Leistungen, bei denen die Schichten der Bauteile delaminierten, können als Mindestlaserleistungen für die dementsprechenden Scanvektorlängen angesehen werden, da alle Proben unterhalb dieser Laserleistungen ebenfalls delaminierten. Da die Laserleistung für jede Scanvektorlänge in 2 W Schritten variiert wurde, ist diese Untergrenze nicht als absolut anzusehen. Doch zeigt sie einen deutlichen Trend, der in etwa parallel, mit der Laserleistung zu geringerer Leistung verschoben, zur als optimal bestimmten Laserleistung verläuft. Um den Trend für den Laserleistungsbereich für den Bruch der Bauteile direkt zu bestätigen, stehen zu wenige Ergebnisse zur



Verfügung. Jedoch lässt sich durch die Gefügeanalyse ein überhitzter Bereich erkennen, der ebenfalls einen deutlichen Trend parallel zur als optimal bestimmten Laserleistung zu höheren Leistungen aufweist.

Die aus der Gefügeanalyse ermittelte optimale Laserleistung-Scanvektorstärkenfunktion bezieht sich nur auf den Gefügevergleich der Proben in der Mitte der Scanvektorstärke. Die Randbereiche wurden nicht betrachtet, da diese eine wie in These 1 und 3 Kapitel 4.2.1 unterschiedliche Temperaturen zur Vektormitte und zusätzlich unterschiedliche Temperaturen im Randbereich mit steigender Vektorstärke aufweisen sollten.



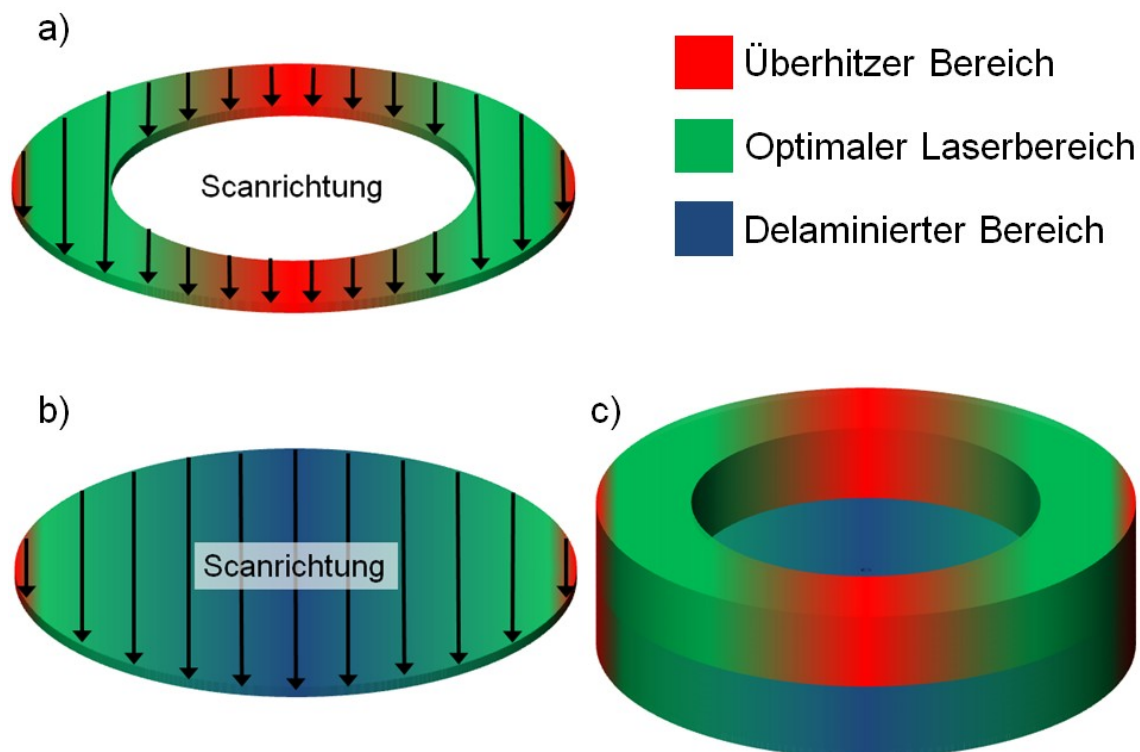
**Abb. 4.47:** Graphische Darstellung der Laserleistung als Funktion über die Scanvektorstärke für das Selektive Lasersintern an Porz01. Darstellung des optimalen Sinterbereichs, sowie Bruch und Delamination

Die in Abb. 4.47 aufgezeigten Parameter für die optimale Laserleistung für die jeweiligen Scanvektorstärken lassen sich über eine einfache logarithmische Funktion fitten, siehe Gleichung ( 4.24 ):

$$y = y_0 + A \cdot \ln(x) \quad . \quad (4.24)$$

Für den Schnittpunkt bei  $y_0 = 9,372$  mit einer *Standardabweichung*:  $\pm 0,35677$  und für Anstieg  $A = 1,996$  mit einer *Standardabweichung*:  $\pm 0,14276$ . Über diesen Fit lässt sich bei gleichem Material, Hatchabstand und Scangeschwindigkeit für jede beliebige Scanvektorlänge die optimale Laserleistung berechnen. Um nicht für jedes Material oder für jede Parameteränderung aufwendige Voruntersuchen durchführen zu müssen, ist es möglich die optimale Laserleistung nur für die kürzeste und längste Scanvektorlänge zu ermitteln. Setzt man die Gewichtung der ermittelten Ergebnisse ausschließlich auf die Scanvektorlänge von 1 mm und 64 mm, dann erhält man für  $y_0 = 9,6$  und für  $A = 1,95966$ . Die Fitergebnisse liegen sehr nah beieinander und schränken zumindest den Parameterbereich ein, der für die restlichen Scanvektorklängen untersucht werden muss.

Bei den untersuchten Bauteilen handelte es sich ausschließlich um schichtweise übereinander gelegte Rechtecke. Bauteile dieser Art haben für gewöhnlich nur eine Scanvektorlänge, der eine Laserleistung zugewiesen werden muss. Dies ist prozesstechnisch relativ einfach zu lösen. Bei vermeintlich einfachen Geometrien, wie der Schnittfläche eines Zylinders (Kreis) oder der Schnittfläche eines Hohlzylinders („Hohlkreis“), ändert sich die Scanvektorlänge während des Hatchen über die Fläche permanent. Abb. 4.48 stellt schematisch die unterschiedlichen Sinterbereiche bei konstanter Laserleistung dar. Die Farben unterteilen die Sinterbereiche in drei Kategorien: mit blau *Kategorie 1* Delamination, grün *Kategorie 2* optimaler Sinterbereich und rot *Kategorie 3* Überhitzung und Porenbildung.



**Abb. 4.48:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Sinterbereiche bei konstanter Laserleistung: a) beim Scannen eines Kreisringes; b) beim Scannen einer Kreisfläche; c) kombinierter Aufbau von a) und b)

In Abb. 4.48 a) ist der Scan eines Kreisringes dargestellt. Die Pfeile stellen die Scanvektorrichtung sowie -länge dar. Die Hatchrichtung verläuft senkrecht zur Scanvektorrichtung in der Scanebene. Von links nach rechts betrachtet sind am Rand die Vektorlängen kurz und werden auf Grund der Kreisform länger bis sie auf den inneren Kreis treffen, welcher nicht gesintert wird. Von diesem Punkt aus werden die Scanvektoren auf dem Weg zur Mitte kürzer und nach Überfahren der Mitte ist der Verlauf umgekehrt. Bei gleichbleibender Laserleistung entstehen somit am Rand und in der Mitte überhitzte Bereiche, wenn die Laserleistung auf die mittlere Scanvektorlänge angepasst ist. In Abb. 4.48 b) ist, bei gleicher Laserleistung wie in a) und angenommen gleicher Außenkreisgröße, der linke und rechte Randbereich ebenfalls überhitzt. Da die Vektorlängen auf dem Weg zur Mitte stetig zunehmen, wird dieser den geringsten Gesamtenergieeintrag erfahren. Angenommen die Bauteile lassen sich defektfrei aus dem Pulverbett lösen, haben beide Bauteile in sich unterschiedliche Sinterzustände. Das heißt unter anderem, dass die Sinteraktivität der Bauteile in ihrer Struktur unterschiedlich ist und diese im Nachbrand nicht homogen schwinden werden. Die noch verbliebene Sinteraktivität kann den Kategorien zugeordnet werden, wobei die Kategorie 1 die

höchste und Kategorie 3 die niedrigste Sinteraktivität hat. Demzufolge werden die Bauteile lateral unterschiedliche Schwindungsbereiche aufweisen. Beim Aufbau eines Bechers mit flachem Boden, vereinfachte Darstellung in Abb. 4.48 c), treten, von rechts nach links betrachtet, beim Schichtübergang zwischen der Kreisfläche und des Kreisringes im mittleren Bereich zusätzliche Unstetigkeiten auf, welche einen direkten Übergang zwischen überhitztem Bereich und Delaminationsbereich aufweisen. Der Kreisring wird im mittleren Bereich kaum schwinden, wobei die unterliegende Kreisfläche eine deutlich höhere Schwindung hat. Dies führt im Nachbrand zu Spannungen und kann zur Zerstörung des Bauteils führen.

An einem komplexen realen Bauteil, wie in Abb. 4.49 dargestellt, kommt es für lange Scanvektoren, siehe Boden, zu Delaminationen und für kurze Scanvektoren, siehe oben, zu Überhitzungen.



**Abb. 4.49: Lasergesinterter Becher komplexer Geometrie aus Porz01 mit konstanter Laserleistung. Bodenbereich weist Delamination auf; im oberen Bereich sind Überhitzungserscheinungen wie Poren zu erkennen**

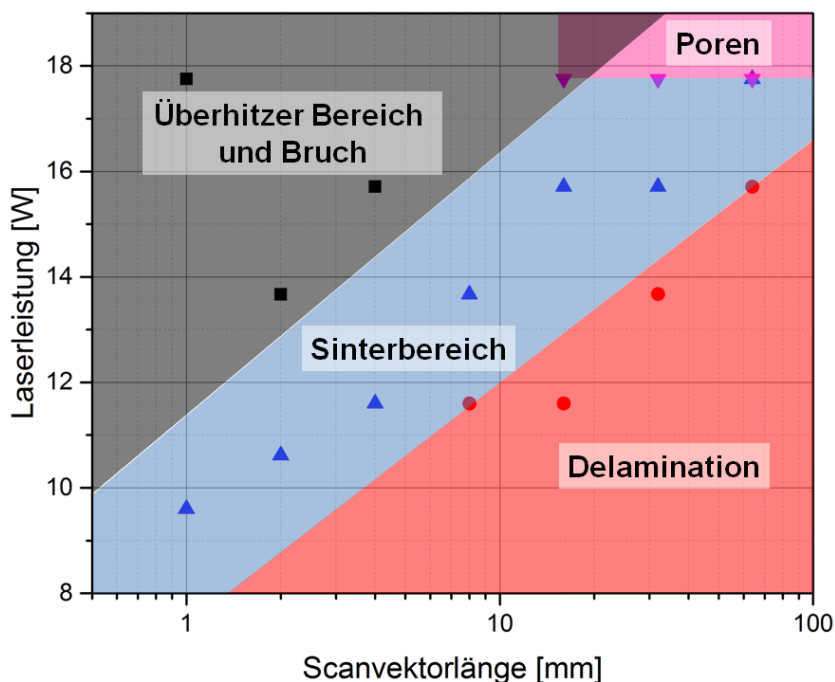
Somit muss jedem einzelnen Scanvektor eine Laserleistung zugewiesen werden, um ein homogenes Gefüge über das gesamte Bauteil zu erhalten. Folglich ist die

---

Schwindung im Nachbrand über die Geometrie in jedem Punkt konstant und es entstehen keine zusätzlichen Spannungen, welche das Bauteil zerstören könnte.

### **Schichtauftrag und Porenbildung, Benetzung, Saugverhalten des Pulverbettes**

Der bereits beschriebene Vorteil des lagenweisen Schlickerauftrags ist die Saugfähigkeit des unterliegenden Pulverbettes und die daraus resultierende hohe Packungsdichte der Partikel im Pulverbett. Durch Laserbehandlung wird, wie in den Versuchen gezeigt, der gesinterte Bereich teilweise aufgeschmolzen und es bildet sich eine Glasphase. Dies hat zur Folge, dass gerade bei hohen Laserleistungen die gesinterten Bereiche oberflächlich teilweise verschlossen werden und somit sich das Saugverhalten der Schicht in diesem Bereich verändert. Wird die Oberfläche teilweise oder vollständig verglast, wird die Kapillarwirkung dieses Bereiches reduziert, und ist nicht mehr in der Lage, das Wasser aus der neu aufgetragenen Schicht zu saugen. An diesen Stellen findet somit keine Scherbenbildung durch ein schlickergussähnliches Verhalten statt. Der aufgetragene Schlicker kann in verglasten Bereichen nur noch eine geschlossene Schicht erzeugen, wenn er diese Bereiche vollständig benetzen kann. Ist dies nicht der Fall, bilden sich in der aufgetragenen Schicht Poren, welche zurzeit von Hand mit zusätzlichem Schlicker aufgefüllt werden müssen. In Abb. 4.50 sind alle Parameterbereiche, wie Delamination, Bruch bzw. überhitzter Bereich, Porenbildung und optimaler Lasersinterbereich aufgezeigt.



**Abb. 4.50: Schematische Auswertung der Laserleistung-Scanvektorstärken-Parameterstudie an Porz01**

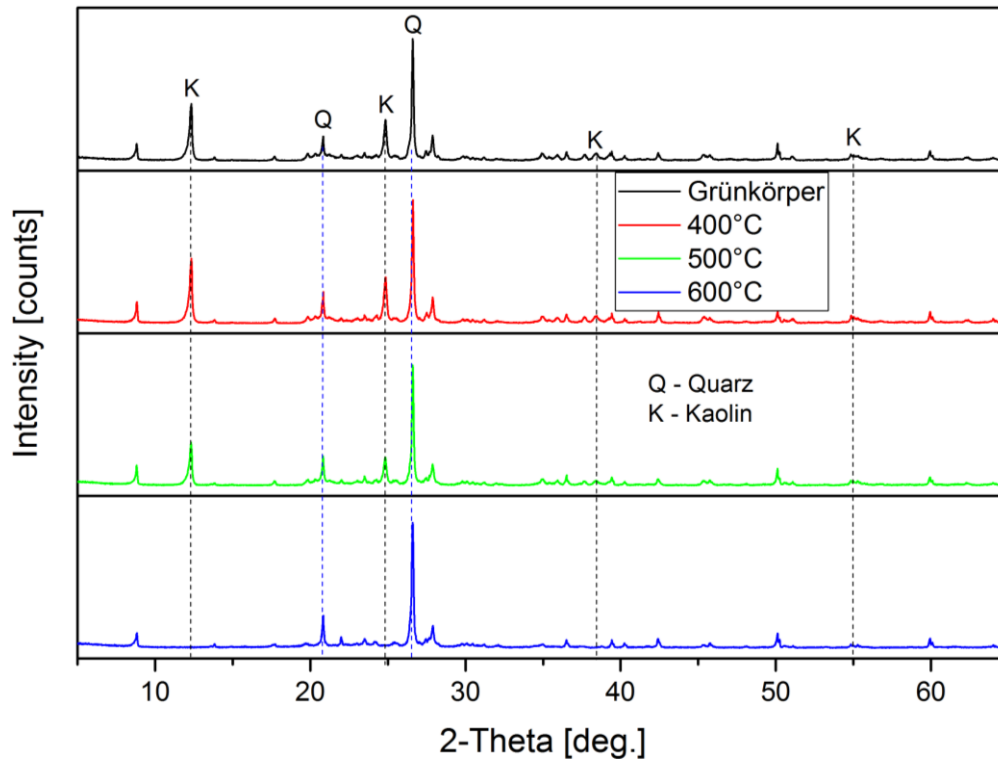
Die Ausbildung von Poren wurde hauptsächlich in Bereichen mit großen Vektorstärken beobachtet. Dies liegt unter anderem daran, dass sich eine große Fläche schlechter benetzen lässt als eine kleine. Zusätzlich ist der Übergang zwischen gesintertem und nicht gesintertem Bereich saugfähig und hilft bei kleinen Wandstärken die Porenbildung zu vermeiden. Abb. 4.50 zeigt weiterhin, dass sich einige Bereiche überlappen, wie die Porenbildung mit dem überhitzten Bereich für eine Scanvektorstärke von 16 mm. Für eine Scanvektorstärke von 64 mm überlappt der Bereich der Porenbildung bereits den optimalen Sinterbereich. Der optimale Sinterbereich wurde auf Grund der Gefügeanalyse ermittelt und getrennt von der Porenbildung betrachtet.

Die Anpassung der Prozessparameter durch die Laserleistung an die Scanvektorstärke und die Wahl der passenden Scanstrategie ermöglichen den Aufbau beliebiger Geometrien für porzellanbasierte Systeme und stellen eine Weiterentwicklung dar. Jedoch wird aufgrund des hohen Energieeintrags des Lasers die Glasphase in den einzelnen Porzellanschichten gebildet, welche sich beim Überfahren des Lasers schlagartig aufheizt und anschließend schockartig abkühlt. Die Mikrostruktur ist somit weiterhin in den Schichten inhomogen und die Sinteraktivität des Porzellans für den anschließenden Nachbrand reduziert. Die

durch das Lasersintern in der Glasphase entstehenden Poren sind trotz des Nachbrandes weiterhin vorhanden und die Dichte des finalen additiv gefertigten Bauteils ist nicht mit der eines konventionell hergestellten keramischen Bauteils vergleichbar [48; 72]. Der Vorteil der hohen Partikelpackungsdichte des LSD-Pulverbettes, welche es ermöglichen sollte, Grünkörper im Brand dicht zu sintern, wird somit durch die Laserbehandlung relativiert, da das lasergesinterte Bauteil weder einem keramischen Grün- noch Schrühkörper entspricht. Der für diesen Abschnitt gewählte Ansatz ist, eine Möglichkeit zu finden, mittels Laserbehandlung eine ausreichende Sinteraktivität des generierten Bauteils zu erhalten, es anschließend defektfrei aus dem Pulverbett herauslösen und im anschließenden Nachbrand dicht sintern zu können. Das mittels LSD-Verfahren generierte Pulverbett ist für sich gesehen bereits ein Grünkörper, welcher sich im Wasser wieder auflösen lässt. Wenn mittels Selektiven Laser Sintern das Pulverbett thermisch so behandelt wird, dass sich die vom thermisch unbehandelten Pulverbett eingeschlossene lasergescannte Geometrie nach dem generativen Aufbau nicht mehr mit Wasser auflösen lässt und auch keine Glasphase in den Schichten bildet, dann sollte es möglich sein, additiv gefertigte keramische Körper zu erzeugen, welche nach dem Nachbrand eine Dichte vergleichbar zu konventionell gefertigten Körpern haben.

### **Verfestigungstemperatur des LSD-Pulverbettes**

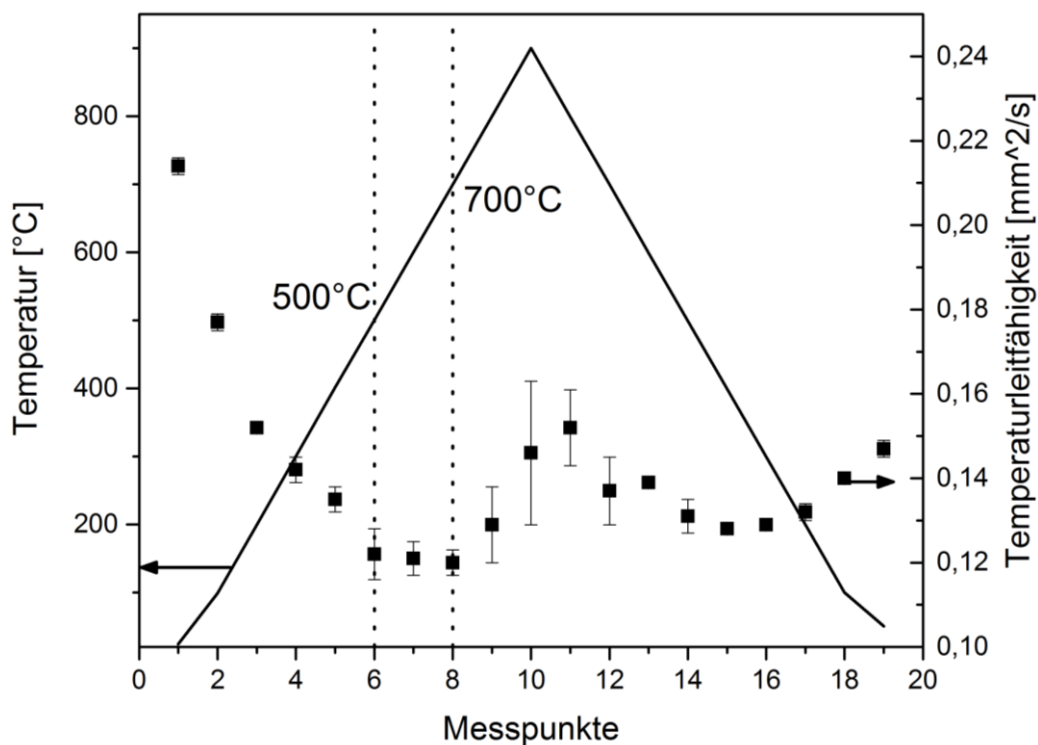
Der temperaturbehandelte und auf die Klinkerplatten aufgetragene Porz02 Schlicker zeigte schon bei Temperaturen ab 500°C eine gute Verfestigung des Pulverbettes. Das heißt, das Pulverbett ließ sich unter fließendem Wasser nicht wieder auflösen. Bei den Proben, die bis 300 °C und 400 °C aufgeheizt wurden, konnte das Pulver des Pulverbettes durch leichtes Kratzen an der Oberfläche entfernt und unter fließendem Wasser abgespült werden. Die Pulverbetten der Proben ab 500 °C konnten ebenso im Ultraschallbad nicht wieder aufgelöst werden. Mittels Röntgenbeugungsanalyse in Abb. 4.51 wurden die bei 400, 500 und 600 °C temperaturbehandelten Pulverbetten von Porz02 mit dem Porz02 Pulverbett im Grünzustand verglichen.



**Abb. 4.51: Vergleich von temperaturbehandelten Porz02 Pulverbetten bei 400, 500 und 600 °C mit Porz02 Pulverbett im Grünzustand mittels Röntgenbeugungsanalyse**

Die Auswirkungen der Temperaturbehandlung auf das Pulverbett lässt sich gut am Zerfall des Kaolins nachweisen. Der Vergleich zeigt, dass bei einer Temperatur von 400 °C das Pulverbett noch die gleichen Eigenschaften wie der Grünkörper besitzt. Bei einer Temperatur von 500 °C ist deutlich der Rückgang des Kaolinanteils zu erkennen und bei 600 °C lässt sich bereits kein Kaolin im Pulverbett mehr nachweisen. Es ist zu vermuten, dass bei einer Temperatur von 500 °C die ersten Sinterprozesse und somit eine Vernetzung zumindest der feinen Kornfraktion des Pulver erfolgt. Um dieser Annahme zu folgen, wurde das Porz02 Pulver mittels Laserflashanalyse (LFA 427 Laserflash, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Deutschland) untersucht. In Abb. 4.52 ist die entsprechende Laserflashanalyse des Porz02 Pulver graphisch dargestellt. Für gewöhnlich wird die Temperaturleitfähigkeit als eine Funktion der Temperatur aufgetragen. Da die Aufheiz- und Abkühlkurve in einem Diagramm gezeigt wird, wurde zur besseren Übersicht die Temperatur und die Temperaturleitfähigkeit über die gemittelten Messpunkte aufgetragen.





**Abb. 4.52: Temperaturleitfähigkeit des Porz02 Pulvers**

Die Temperaturleitfähigkeit einer Keramik sinkt mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten ist auch bis ca. 500 °C aus Abb. 4.52 zu lesen ist. Wenn bei keramischen Grünkörpern die ersten Sinterprozesse ausgelöst werden, vernetzen sich die losen jedoch aneinander liegenden Partikel des Grünkörpers diffusionsgetrieben schwindungsfrei miteinander. Diese Diffusionsprozesse sorgen für die erste Verfestigung des Grünkörpers und können mittels Laserflashanalyse detektiert werden. Es zeigt sich in Abb. 4.52, dass beim Erreichen einer Temperatur von 500 °C die Temperaturleitfähigkeit des Porz02 Grünkörpers nicht weiter sinkt. Demzufolge setzen bei dieser Temperatur Diffusionsprozesse ein und durch die Vergrößerung der Kontaktflächen zwischen den Partikeln steigt die Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers an. Das erklärt, dass sich der Porz02 Grünkörper nach einer Temperaturbehandlung ab 500 °C nicht mehr mit Wasser wieder auflösen lässt.

## Schwindungsverhalten des LSD Pulverbettes

Das Hauptaugenmerk lag in der Richtungsabhängigkeit des Schwindungsverhaltens der mit dem LSD-Verfahren aufgebauten Pulverbetten. Dazu wurden die Grünkörper aus dem Porz02 und Porz03 Pulverbetten ausgeschnitten und die Aufbaurichtung markiert. Diese wurden mittels Hochtemperaturdilatometer (Typ 802, Bähr Gerätebau GmbH, Deutschland) auf ihr richtungsabhängiges Schwindungsverhalten untersucht. Hierfür wurde zwischen der x-y-Richtung und der z-Richtung unterschieden. Die x-y-Richtung stellt die Auftragsfläche dar und die z-Richtung die Aufbaurichtung, siehe Abb. 4.53.

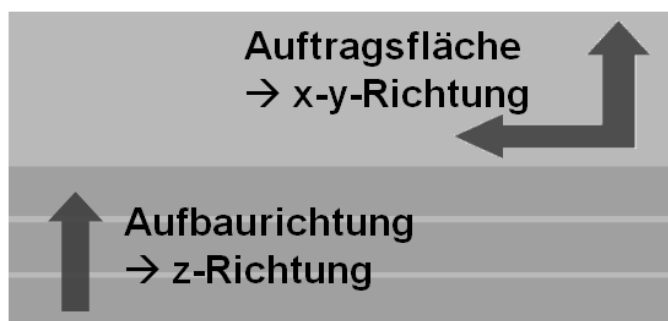


Abb. 4.53: Richtungsangabe LSD Pulverbett

In Abb. 4.54 ist die Temperatur und die relative Schwindung als Funktion über die Zeit für a) das Porz02 Pulverbett und b) das Porz03 Pulverbett aufgetragen. Die Proben wurden mit  $10\text{ K/min}$  auf eine Temperatur von  $1300\text{ °C}$  aufgeheizt.

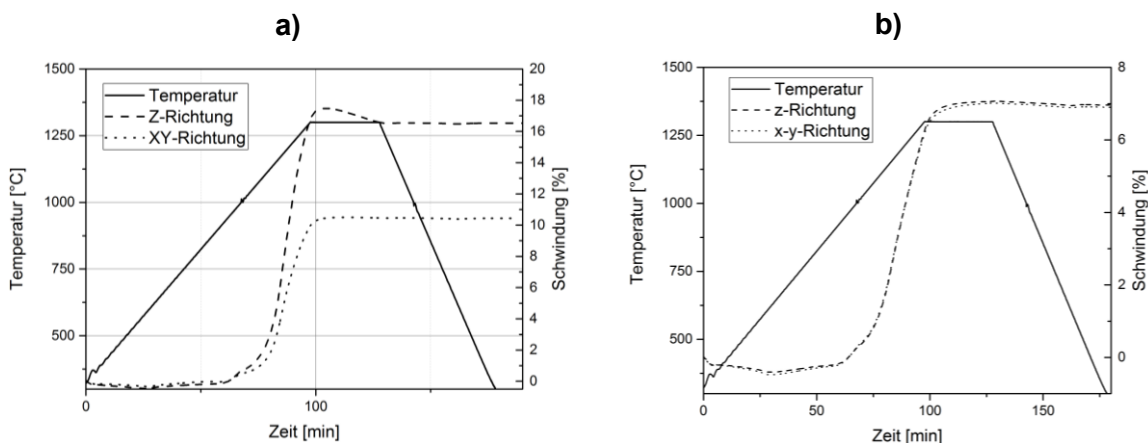
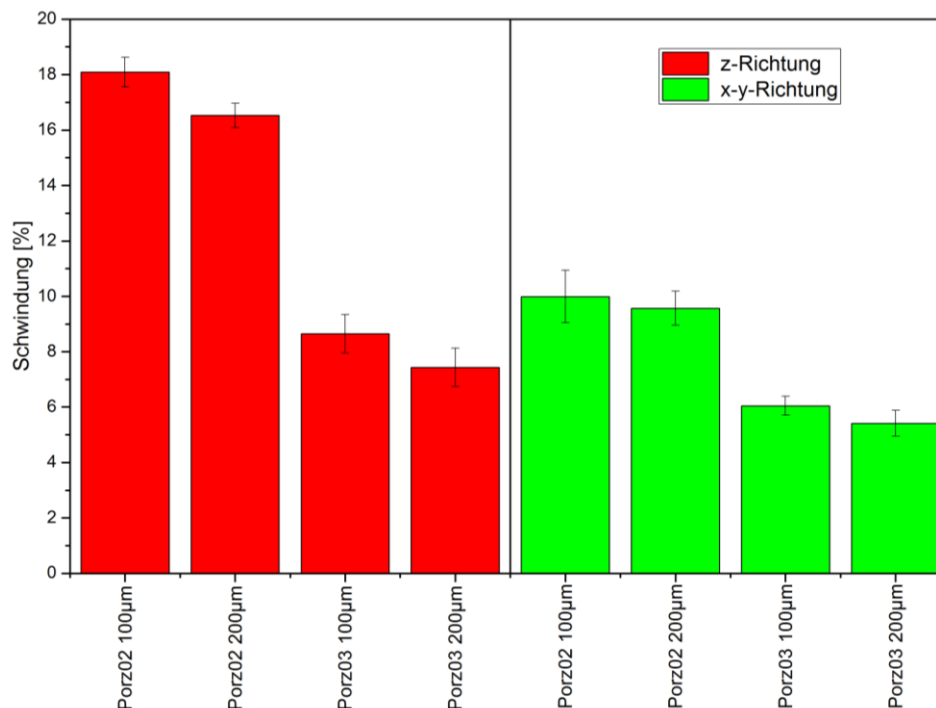


Abb. 4.54: Richtungsabhängige Schwindung von Pulverbetten mit  $200\text{ }\mu\text{m}$  dicken Schichten a) Porz02-Pulverbett; b) Porz03-Pulverbett

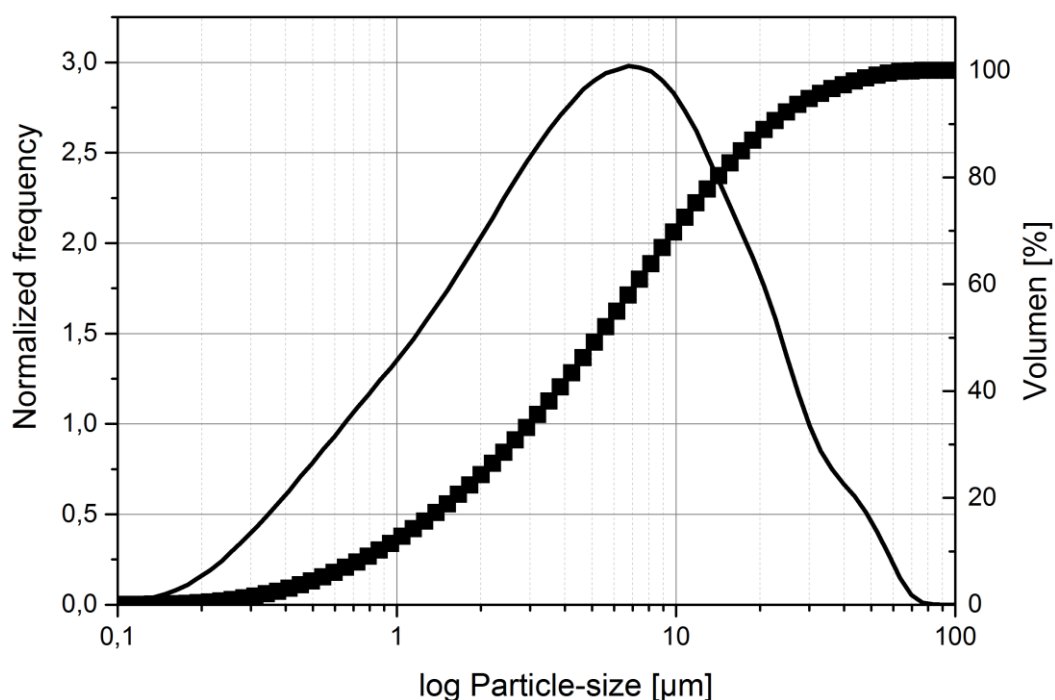
Das Pulverbett des Porz03 weist nach der Dilatometermessung kaum eine richtungsabhängige Schwindung auf, das heißt die z- und x-y-Richtung schwindet über die Zeit und die Temperatur mit nahezu gleichem Verlauf. Die relative Schwindung beträgt 7 % in jede Richtung. Das in Abb. 4.54 a) bestimmte Schwindungsverhalten des Porz02 Pulverbettes weist jedoch deutliche Schwindungsunterschiede in z- und x-y-Richtung auf. In z-Orientierung beträgt die relative Schwindung 16,5 % und in x-y-Orientierung 10,5 %. Dass die Schwindung für das Porz03 kleiner ist als für Porz02 war anzunehmen, da ein Feinfeuerton auf Grund seiner Zusammensetzung weniger sinteraktiv ist als eine Vitrious China Masse. Dies erklärt jedoch die richtungsabhängige Schwindung des Porz02 Pulverbettes noch nicht. Eine Ursache für die richtungsabhängige Schwindung könnte im Auftragsverfahren zu finden sein. Der Schlicker wird mittels Rakel über das darunter liegende Pulverbett glatt gezogen. Durch diese gerichtete mechanische Kraffteinwirkung auf die im Schlicker enthaltenen Partikel ist es möglich, dass ein Teil der Partikel in Verfahrerrichtung ausrichtet wird. Porzellan enthält unter anderem Tonplättchen. Sind diese und andere nicht kugelförmige Partikel in eine Vorzugsrichtung orientiert, kommt es zu richtungsabhängigen Dichtegradienten. Daher ist anzunehmen, dass die Dichte der Schicht in x-y-Richtung durch den Schichtauftrag größer ist in z-Richtung. Das Pulverbett des Porz03 Schlickers wurde gleich dem Porz02 Schlicker generiert, weist jedoch keine Schwindungsdifferenzen zwischen Auftragsebene und Aufbaurichtung auf. Die Feinfeuerton-Masse enthält einen hohen Grobanteil an aufgemahlenem bereits gebrannten Scherben. Betrachtet man die bimodale Partikelgrößenverteilung des Porz03, zeigt sich, dass ca. 30 Vol-% Grobanteil mit Partikeln größer 100 µm im Schlicker enthalten sind. Die aufgemahlenen Partikel sind zwar nicht sphärisch, jedoch weisen sie auch keine Scheibenform wie Tonplättchen auf. Dadurch wird die Ausrichtung des Feinanteils im Porz03 Schlicker während des Schichtauftrags gehemmt.

Um dies weiter zu verfolgen, wurden weitere Grünkörperwürfel aus Porz02 und Porz03 Pulverbetten, welche mit Schichtdicken von 100 µm und 200 µm aufgetragen wurden, gefertigt. Die wurden vermessen, anschließend gebrannt und nachgemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.55 als Blockdiagramm zusammengefasst.



**Abb. 4.55: Abhängigkeit des Schwindungsverhaltens von Richtung und Schichtdicke der LSD-Pulverbetten für Porz02 und Porz03**

Abb. 4.55 zeigt, dass mit zunehmender Schichtdicke die Schwindung in z-Richtung für beide Pulver geringer wird. Für den Porz02 Schlicker ist dies dadurch bedingt, dass die Kraftwirkung der Rakel auf die einzelnen Partikel mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Dies gilt zwar auch für den Porz03 Schlicker, jedoch kommt hier ein weiterer Effekt zum Tragen. Der Partikeldurchmesser des Grobanteils ist zu einem gewissen Anteil größer als die Schichtdicke beim Auftragen. Daher werden die großen Partikel nicht mit in die Schicht eingebaut (Abb. 4.56: Partikelgrößenverteilung des Porz03 Pulverbettes aufgebaut mit 100 µm Schichtdicke) und können ebenso die Ausrichtung in eine Vorzugsrichtung des Feinanteils nicht hemmen. Desweiteren ist ersichtlich, dass auch das Porz03 Pulverbett eine geringe Richtungsabhängigkeit aufweist, wobei die Fehlerabweichung der Messung im Bereich der Dilatometer-Messung liegt.



**Abb. 4.56: Partikelgrößenverteilung des Porz03 Pulverbettes aufgebaut mit 100 µm Schichtdicke**

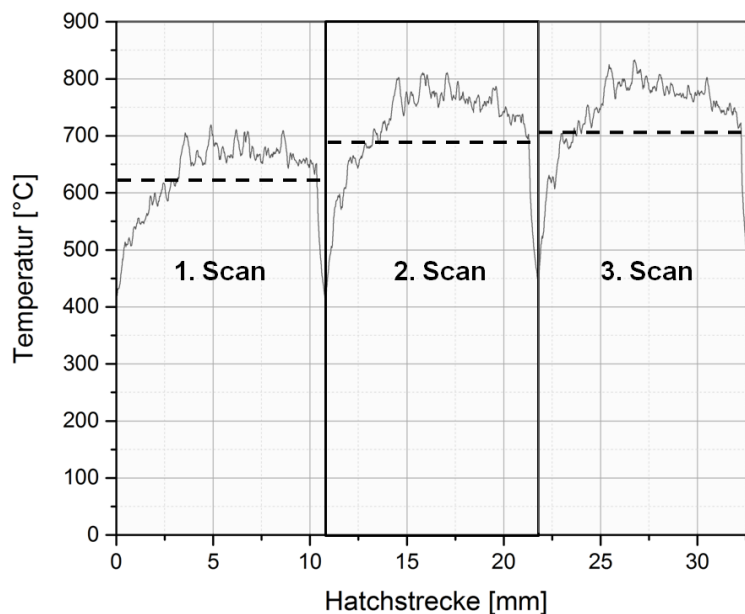
Die Charaktisierung des LSD-Pulverbettes hat gezeigt, dass dies sich schon bei Temperaturen ab ca. 500 °C so verfestigen lässt, dass es mit Wasser nicht wieder auflösbar ist. Die Schwindung der untersuchten Pulverbetten von Porz02 und Porz03 zeigten Unterschiede der Schwindung von Aufbaurichtung und Auftragsrichtung. Die richtungsabhängige Schwindung ist für das Porz03-Pulverbett deutlich kleiner als für Porz02. Daher wurde sich für die folgenden Versuche auf das Porz03 beschränkt.

### **Thermographische Anpassung der Laserleistung-Scanvektorenlänge auf die Verfestigungstemperatur des Pulverbettes**

Die Untersuchung wurde an der LSD-Anlage der BAM in Berlin durchgeführt. Das Scanmuster wurde auf ein 10 mm x 10 mm großes Quadrat beschränkt, um die Temperatur an der Oberfläche und somit die Laserleistung nur an eine Vektorenlänge anzupassen. Die Quadrate wurden mit einer Laserleistung von 18,5 W und 25 W jeweils dreimal direkt nacheinander abgescannt, um die Temperatur an der Oberfläche kontinuierlich auf 700 °C (18,5 W) und 900 °C (25 W) zu erhöhen. In diesen Temperaturbereichen erfährt das Porz03 noch keine

Schwindung, jedoch setzen die ersten schwindungsfreien Sinterprozesse ein. Die lasergesinterten Bereiche des Pulverbettes weisen keine Vertiefungen auf. Beim Selektiven Laser Sintern mit Oberflächentemperaturen über 1000 °C, ähnlich Kapitel 4.2.3, erfährt der lasergesinterte Bereich jeder einzelnen Schicht Schwindung, welche durch Vertiefungen im Pulverbett während des Prozesses sichtbar sind.

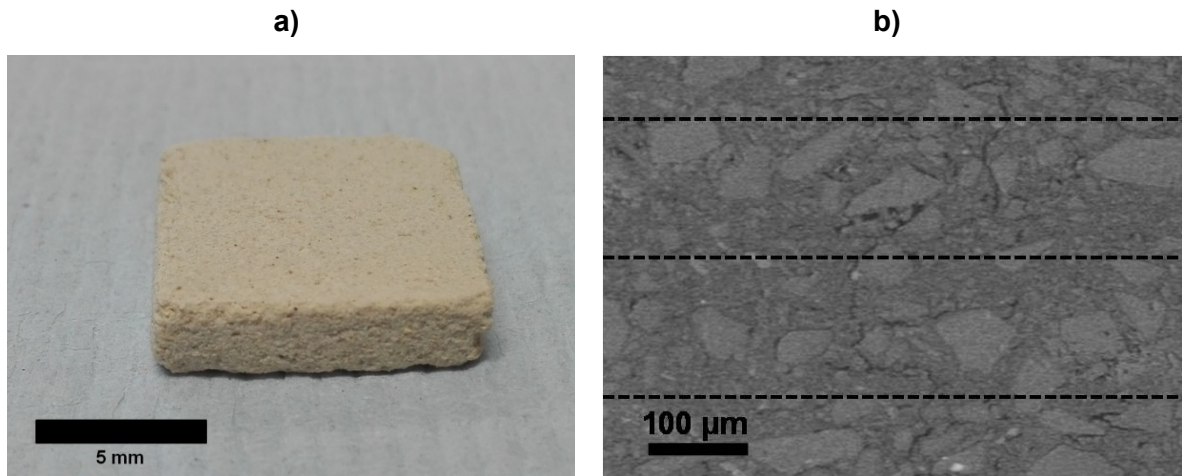
Um die Temperatur im Scanvektor relativ konstant zu halten und somit eine homogene Wärmefront zu erzeugen, welche sich in Hatchrichtung ausbreitet, wurde der Laserspot mit hoher Geschwindigkeit (1000 mm/s) über dem Pulverbett verfahren. Der Hatchabstand wurde dabei auf 0,01 mm verkürzt. Somit bewegt sich die Wärmefront mit 1 mm/s über das Pulverbett. Durch diese Anpassung kann die an der Oberfläche erzeugte Wärme mittels Wärmeleitung in die 200 µm dicke Schicht übertragen werden und die zur Verfestigung des Pulverbettes notwendigen Sinterprozesse auslösen. In Abb. 4.57 ist die Temperatur als Funktion über die Hatchstrecke aufgetragen. Die Abbildung stellt die Rohdaten und keine gemittelten Werte dar. Durch die Erhöhung der Scangeschwindigkeit und des gleichzeitigen Verringerens des Hatchabstandes kann gezeigt werden, dass die Temperaturschwankungen im Vergleich zu Kapitel 4.2.2 deutlich reduziert werden. Der Temperaturanstieg über die Hatchstrecke bleibt nach wie vor bestehen. Nach einer Hatchstrecke von etwa 3 mm bleibt die Oberflächentemperatur nahezu konstant. Um die Oberflächentemperatur von Beginn an konstant zu halten, müsste entweder die Linie des ersten Scanvektors mehrfach überfahren werden ohne dass diese sich in Hatchrichtung bewegt oder der Laserleistung müsste eine Funktion zugewiesen werden, welche über den Hatchweg abnimmt. Abb. 4.57 zeigt weiterhin, dass beim ersten Scan über die Quadrate die Temperatur geringer ist als bei den Folgenden.



**Abb. 4.57: Thermographische Aufnahme der Temperatur über den Weg der Hatchfront für eine Probe von 1 cm x 1 cm mit einer Laserleistung von 18,5 W**

Vor dem ersten Scan hat das Pulverbett eine Temperatur von ca. 80 °C. Durch die Laserbehandlung wird dieses lokal aufgeheizt. Da der zweite und dritte Scan über den bereits gesinterten Bereich zeitlich nur kurz versetzt ist, ist die noch vorhandene Wärmemenge größer als vor dem ersten Scan.

Entscheidend für den Prozess ist, dass sich die einzelnen Schichten durch diese Art und Weise der Laser-Material-Behandlung im abgescannten Bereich über alle Lagen miteinander vernetzen und der so generierte Körper defektfrei aus dem Pulverbett gelöst werden kann. Abb. 4.58 a) zeigt einen aus Porz03 aufgebauten Körper, welcher mittels Ultraschallbad defekt- und delaminationsfrei aus dem Pulverbett herausgelöst wurde. Die Gefüge der Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Das Bauteil wurde mit einer Laserleistung von 18,5 W, dies entspricht einer mittleren Temperatur von 700 °C an der Oberfläche, gesintert. Abb. 4.58 b) zeigt den Queranschliff senkrecht zur Aufbaurichtung der in Abb. 4.58 a) abgebildeten Probe. Die Gefüge-Aufnahme zeigt, dass sich durch die Laserbehandlung offensichtlich keine Glasphase gebildet hat. Die gestrichelten Linien stellen symbolisch die einzelnen Schichten von 200 µm dar. Diese sind trotz Laserbehandlung nicht erkennbar. Offenbar konnte in und zwischen den einzelnen Schichten ein homogenes und noch sinterfähiges Gefüge eingestellt werden.

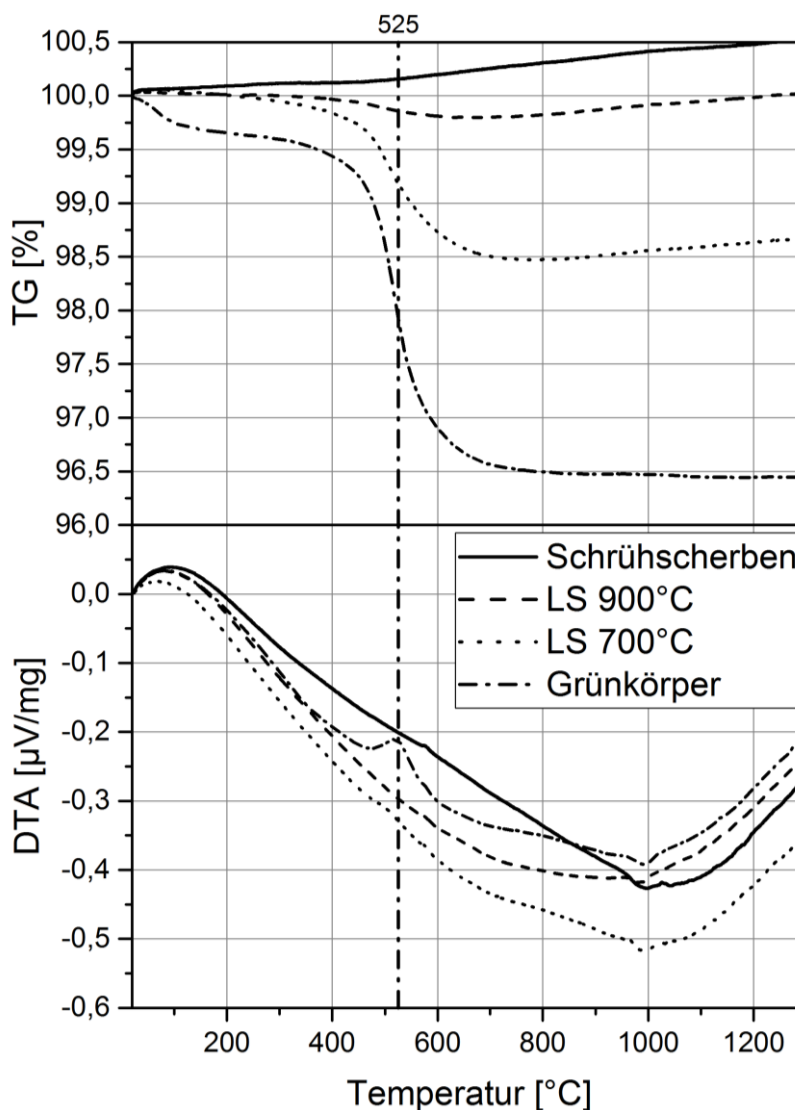


**Abb. 4.58:** a) Lasergesinterter Körper; b) REM-Gefügeaufnahme des lasergesinterter Körpers aus a)

Die mit 25 W gesinterten Bauteile konnten ebenfalls delaminationsfrei aus dem Pulverbett herausgelöst werden und lassen ebenfalls keine Schichten erkennen.

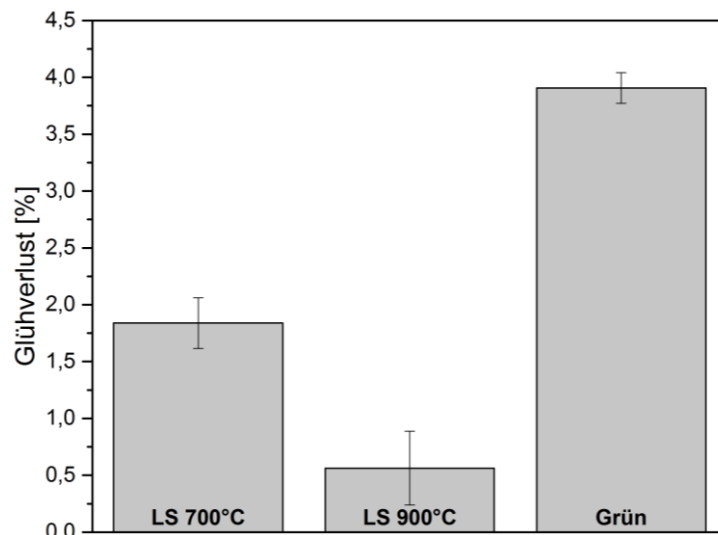
Um einen Aufschluss über den Sinterzustand der laserbehandelten Bauteile zu erhalten, wurden diese mittels Differenz Thermoanalyse (DTA) (DSC404, Netzsch Thermische Analyse, Deutschland) mit Grünkörpern und Schrüscherben des laserunbehandelten Pulverbettes verglichen. Schrüscherben werden bereits gebrannte Grünkörper genannt. Die Schrühstemperatur lag bei 900 °C. Die lasergesinterten Proben werden mit LS 900°C und LS 700°C kurzbezeichnet. In Abb. 4.59 ist der relative Gewichtsverlust (TG) und die Temperaturdifferenz (DTA) als Funktion über die Temperatur aufgetragen.





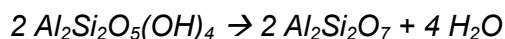
**Abb. 4.59: TG und DTA Ergebnisse unterschiedlicher Porzellanproben**

Das geschrühte Porz03 und der Porz03 Grünkörper werden als Vergleichsproben für die lasergesinterten Proben LS 900°C und LS 700°C genutzt. Der Weißkörper unterliegt, wie es für geschrühtes Porzellan typisch ist, keiner Gewichtsänderung. Der Glühverlust des Grünkörpers liegt bei ca. 3,5 %, die LS 700°C Probe bei ca. 1,5 % und die LS 900°C Probe bei ca. 0,5 %. Die TG Analyse zeigt einen leichten Shift in der Datenaufnahme. Diese Ergebnisse konnten jedoch mit einem Gewichtsvergleich der Proben vor und nach dem Schrühen in einem konventionellen Kammerofen bestätigt werden, siehe Abb. 4.60. Die Proben wurden bei 900 °C mit einer Heizkurve von 5 K/min geschrüht.

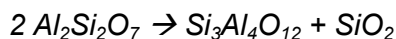


**Abb. 4.60: Vergleich des Glühverlusts von lasergesinterten Proben und LSD-Grünkörpern von Porz03**

Die DTA-Kurve in Abb. 4.59 lässt für den Grünkörper eine endotherme Reaktion mit einem Maxima bei 525 °C erkennen, welcher in diesem Temperaturbereich bei Porzellan typischerweise für das Freiwerden von in der Kristallstruktur eingebautem Wasser spricht. Hierbei wandelt sich das Kaolin in Metakaolin um [113–115]:

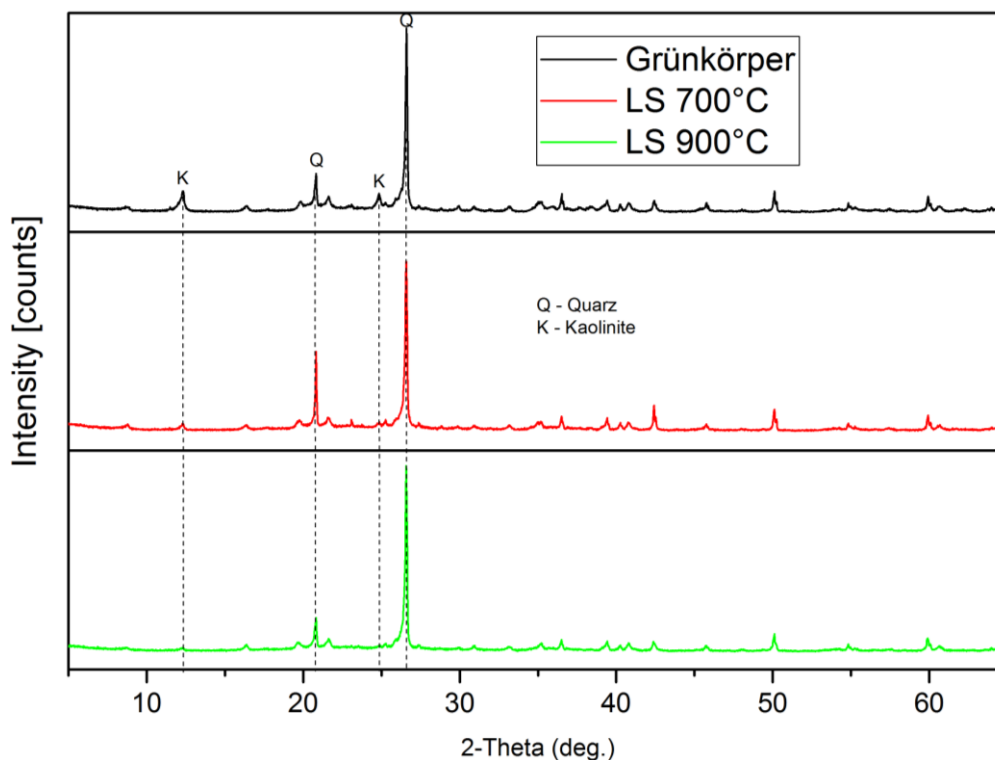


Für LS 700°C und LS 900°C ist die endotherme Reaktion an dieser Stelle deutlich kleiner, aber vorhanden. Der Glühverlust und die endotherme Reaktion bei ca. 525 °C sprechen dafür, dass die Diffusionsprozesse des Schrühens des Porz03 während der Laserbehandlung weder für das LS 700°C noch für das LS 900°C vollständig abgeschlossen wurden. Alle Proben weisen in der DTA-Kurve bei ca. 1000 °C eine exotherme Reaktion auf, welche auf eine Phasenumwandlung des Metakaolins in eine Spinell-Struktur des Aluminium-Silizium-Spinell hindeutet [113; 115]:



Die Temperaturdifferenz ist für alle Proben nahezu gleich. Das lässt vermuten, dass beide laserbehandelten Proben noch vollständige Sinteraktivität für den Nachbrand besitzen und es durch die Laserbehandlung zu keiner Phasenumwandlung kam. Mittels Röntgenbeugungsanalyse der Proben LS 700 °C und LS 900 °C im Vergleich zum grünen Pulverbett, zeigt sich, dass für

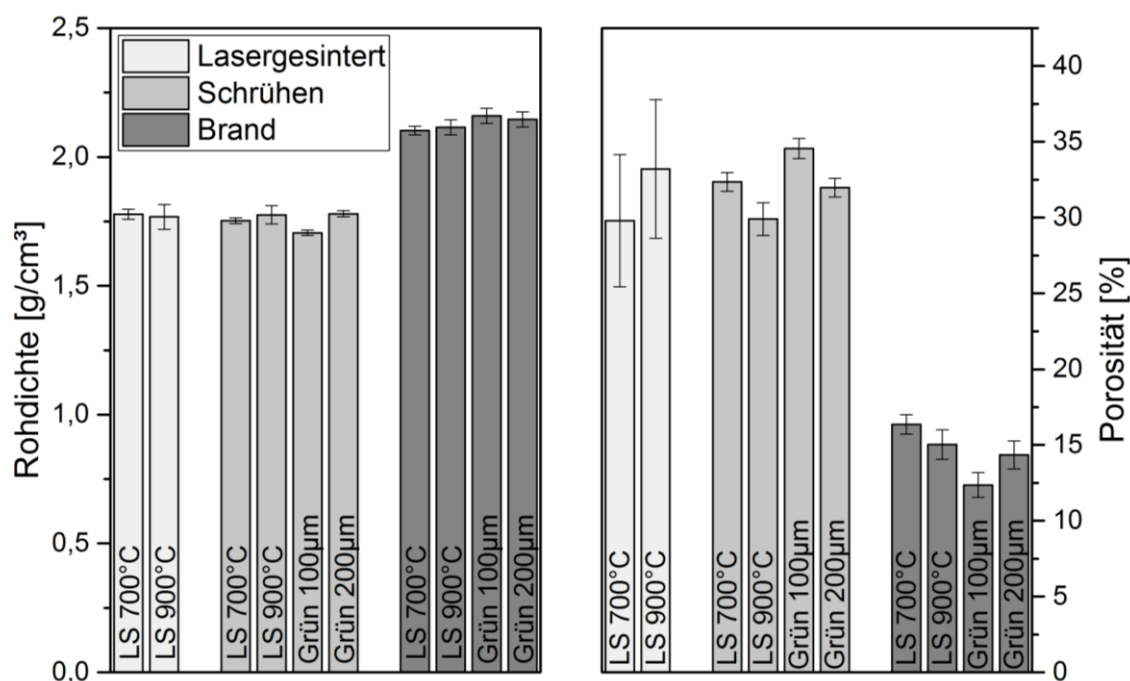
beide Proben Kaolin in Metakaolin umgesetzt wurde, jedoch noch ein Rest Kaolin nachweisbar ist. Desweiteren zeigt die RBA, dass die lasergesinterten Proben keinen zusätzlichen amorphen Anteil im Vergleich zum Grünkörper, wie es bislang für lasergesinterte Proben typisch war [48; 56; 116], haben.



**Abb. 4.61: RBA; Vergleich von Pulverbett-Grünkörper mit lasergesinterten Proben bei einer durch den Laser auf der Pulverbettfläche generierten Temperatur von 700 °C und 900 °C**

Dies entspricht des Queranschliffs der REM-Aufnahme in Abb. 4.58 b) der lasergesinterten Probe, deren Gefüge offensichtlich keine Bildung einer Glasphase aufweist. Vergleicht man lasergesinterte Bauteile mit konventionell gefertigten, dann unterscheiden diese sich bislang signifikant in Dichte, Porosität und Schwindungsverhalten. Daher wurden die Proben LS 700 °C, LS 900°C und die Pulverbetten mit 100 µm und 200 µm Schichtdicke auf diese Eigenschaften untersucht. Für Proben wurde die Dichte nach dem Schrüh- und Nachbrand mittels Archimedes-Methode (Din EN ISO 1183) bestimmt. Die lasergesinterten Proben wurden zusätzlich zum Vergleich ungebrannt auf ihre Dichte untersucht. Das mit 100 µm dicken Schichten generierte Pulverbett wurde zum Vergleich hinzugezogen, da sich sein Schwindungsverhalten vom den mit 200 µm dicken Schichten unterschied. Die Porosität wurde rechnerisch ermittelt. In Abb. 4.62 sind alle Proben zum Vergleich auf ihre Rohdichte und Porosität nach den einzelnen

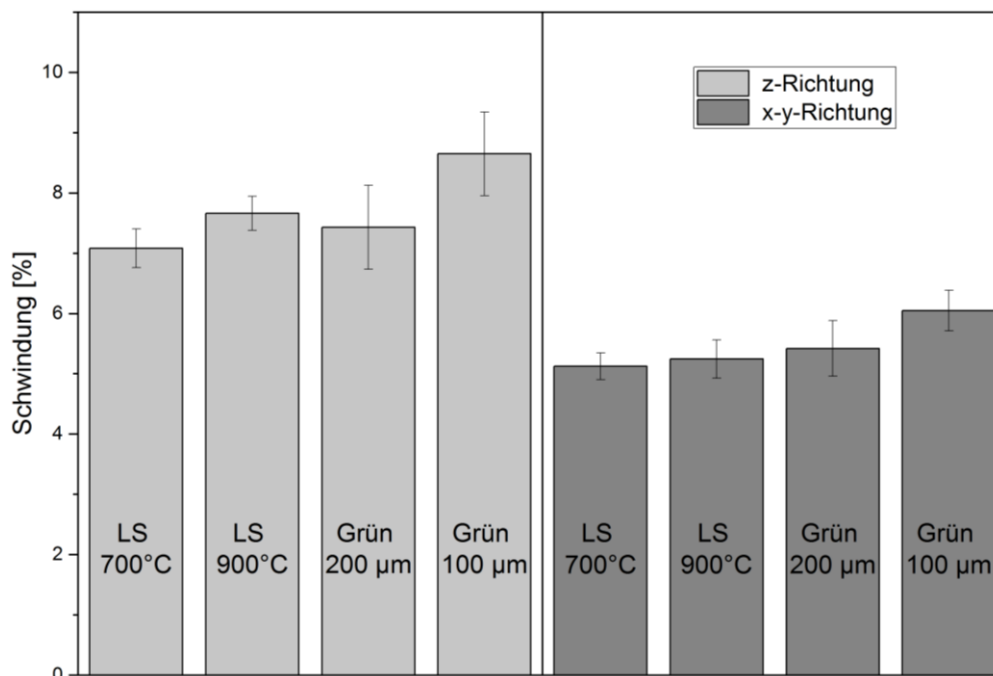
thermischen Behandlungen in einem Blockdiagramm dargestellt. Bezugnehmend auf die Rohdichte ist zu erkennen, dass es zwischen den laserbehandelten, den geschrühten laserbehandelten und den geschrühten Pulverbettproben (mit Grün 100  $\mu\text{m}$  und Grün 200  $\mu\text{m}$  bezeichnet) keine signifikanten Abweichungen gibt. Auch nach dem Brand sind die Rohdichten nahezu identisch. Die geringen Abweichungen liegen im Fehlerbereich. Beim Blick auf die Porosität der Proben gibt es für die laserbehandelten Proben ohne thermische Nachbehandlung eine Differenz von etwa 4 %, aber auch hier liegt diese im Bereich der Standardabweichung. Alle Proben haben nach dem Schrüh- und Nachbrand nahezu die gleiche Porosität.



**Abb. 4.62: Dichte-Vergleich von lasergesinterten Proben und LSD-Pulverbett-Grünkörpern von Porz03**

In Abb. 4.63 ist die Schwindung der Proben nach dem Sintern aufgetragen. Das linke Blockdiagramm vergleicht die Proben auf ihre Schwindung in z-Richtung (Aufbaurichtung) und rechts auf ihre Schwindung in x-y-Richtung (Aufbaufläche). Aus den Ergebnissen der Pulverbettcharakterisierung ging bereits eine richtungsabhängige Schwindung der Pulverbetten hervor, wobei die Schwindung in Aufbaurichtung signifikant größer als die in der x-y-Ebene ist. Beim Vergleich der lasergesinterten Proben LS 700 °C und LS 900 °C ist ebenfalls zwischen der Aufbaurichtung und x-y-Richtung diese Tendenz zu beobachten. Bei allen Proben,

die mit gleicher Schichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  additiv aufgebaut wurden, ist die Schwindung in die jeweilige Richtung bis auf geringe Varianz gleich. Die größere Schwindung des mit 100  $\mu\text{m}$  Schichten generierten Pulverbettes ist auf Grund des geringeren Grobanteil größer.



**Abb. 4.63: Schwindung der lasergesinterten Proben und LSD-Pulverbett-Grünkörpern von Porz03 unterteilt in links Schwindung in z-Richtung und rechts Schwindung in x-y-Richtung**

Diese Resultate zeigen, dass es möglich ist, mittels der Laserleistung-Scanvektor-Anpassung auf einen gleichmäßigen Laserenergieeintrag ins Pulverbett und gleichzeitig eines entsprechenden Belichtungszeit- und Temperaturverhältnisses auf der Pulverbettoberfläche, selektiv das Pulverbett so zu vernetzen, dass die mittels Selektiven Laser Sintern generierten Bauteile mit konventionell gebrannten Grünkörpern des entsprechenden Pulverbettes vergleichbar sind.

Die Modellbildung und die zugehörigen Untersuchungen zeigen, dass für die Einstellung eines homogenen Gefüges in jeder Schicht und jeder Schicht zueinander in der additiven Fertigung mittels Selektiven Laser Sintern grundsätzlich die gleichen Gesetze gelten, wie für den konventionellen Brand von keramischen Grünkörpern. Das Sintern ist ein Temperatur-Zeitabhängiger Prozess. Somit ist es zwar von Bedeutung, die Laserenergiedichte zu bestimmen, jedoch ist diese keine konstante Größe. Eine gut regelbare Größe während des Prozesses ist die Laserleistung, welche proportional zur Laserenergiedichte ist.

## 5. Fazit

Ob additive Fertigung oder konventionelle Formgebungsverfahren, zur Herstellung dichter Keramiken ist immer ein Grünkörper mit hoher Partikelpackungsdichte die Grundvoraussetzung. Im Gegensatz zum trockenen Pulverauftrag generiert die lagenweise Schlicker Deposition (LSD) bereits ein Pulverbett mit hoher Partikelpackungsdichte, welche mit der eines konventionell hergestellten Grünkörpers vergleichbar ist.

Durch den hohen lokalen Energieeintrag des Selektiven Laser Sinterns wurde das Gefüge bislang stark verändert, sodass das additiv gefertigte Bauteil weder mit einem Grünkörper noch einem Schrüscherben vergleichbar war. Die Herstellung einer dichten defektfreien Keramik, war somit nicht möglich.

Der Anspruch, ein homogenes und mit einem Grünkörper vergleichbares Gefüge mittels Selektiven Laser Sintern keramischer Werkstoffe zu erzeugen, entspricht in etwa der Fragestellung, ob man gezielt und homogen thermische Energie in das Volumen eines Grünkörpers eintragen kann. Durch die detaillierte Untersuchung der Laser-Materie-Wechselwirkung keramischer Werkstoffe konnte gezeigt werden, dass es möglich, ist die Laserstrahlung und somit thermische Energie gezielt im Volumen eines Grünkörpers bzw. im Volumen einer Schicht einzutragen.

Es konnte bei der lagenweisen Schlickerdeposition der Laserenergieeintrag über die Schichtoberfläche so angepasst werden, dass eine zeitlich optimierte und gleichmäßige Durchwärmung der einzelnen Schicht des Pulverbettes erreicht wurde. Durch diese Anpassung wurde dem Material Zeit für Diffusionsprozesse gegeben. Somit konnte das Pulverbett lokal vernetzt werden, ohne dabei das Gefüge so zu verändern, dass die Laserbehandlung einen negativen Einfluss auf die Sinterfähigkeit des Materials nimmt.

Durch das Zusammenspiel der hohen Partikelpackungsdichte des Pulverbettes, welche das LSD-Verfahren ermöglicht, und des optimierten lokalen Energieeintrages in das Pulverbett können silikatkeramische Bauteile mit hoher Dichte generiert werden. Abb. 5.1 zeigt einen mittels laserbasiertem LSD-

Verfahren gefertigten Becher, dessen Herstellung durch konventionelle Formgebung nicht bzw. nur bedingt möglich ist.

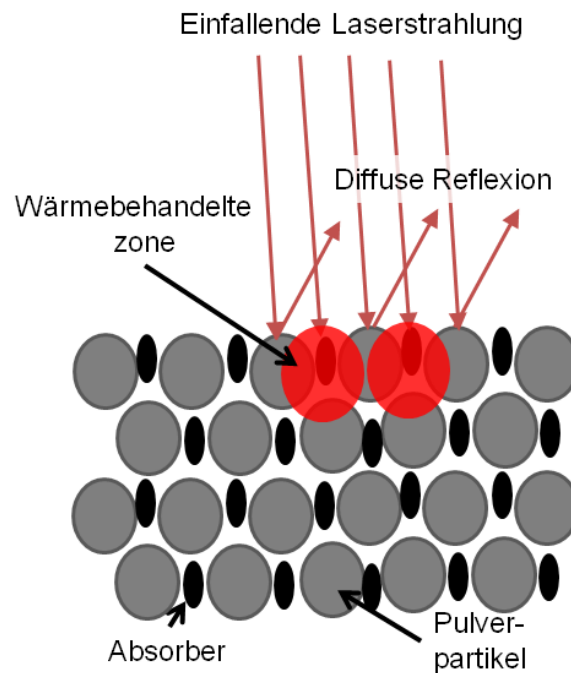


**Abb. 5.1: Mittels laserbasiertem LSD-Verfahren gefertigter Becher (Design: Daniel Becker)**

Desweiteren konnte gezeigt werden, dass durch die gezielte Abstimmung zwischen der Laserwellenlänge und der Partikelgröße keramischer Pulvern die optischen Eigenschaften wie Reflexion, Transmission und Absorption von Siliciumdioxid-Grünkörper eingestellt werden können. Somit kann die Laserenergie direkt im Volumen eines Grünkörpers mit dem Material wechselwirken und sich die Wärme aus dem Volumen heraus ausbreiten. Ziel der Untersuchung war es unter anderem die Reflexion einer reinen Oxidkeramik auf ein Minimum zu reduzieren, um einen möglichst großen Freiraum für den Licht- bzw. Wärmeeintrag direkt im Volumen einer Schicht bzw. eines Grünkörpers zu generieren.

Diese Untersuchungen offenbaren ein weiteres Arbeitsfenster, in dem die Oberflächen- und die Volumenabsorption ineinander übergehen, und bilden einen neuen Ansatz für die zukünftige Arbeit. Die Eindringtiefe der Laserstrahlung kann über das Reflexionsverhalten des Materials eingestellt werden. Das heißt, variiert

man die Partikelgröße oder die Wellenlänge der Laserstrahlung, ändert sich die Eindringtiefe bzw. die mittlere Reichweite der Strahlung. Gibt man einem Pulver einen gut mit der Laserstrahlung wechselwirkenden Absorber hinzu, welcher sich im Temperaturbereich des schwindungsfreien Sinterstadiums des Materials vollständig verdampfen lässt, ließe sich ein selbsthemmender Lasersinterprozess generieren, Abb. 5.2.



**Abb. 5.2: Selbsthemmender Lasersinterprozess**

Die Laserstrahlung wechselwirkt direkt an der Oberfläche mit dem Absorber. Dieser wird verbrannt und bildet eine wärmebelastete Zone. Die in der wärmebelasteten Zone liegenden keramischen Partikel vernetzen sich z.B. über den Verdampfungs-Kondensationsprozess. Somit werden die optischen Eigenschaften des oxidkeramischen Pulvers ohne Absorber nicht verändert. Der Absorber wird verdampft und das Material wird immer stärker reflektierend bis auf Grund der Reflexion die Strahlung nicht tiefer ins Material eindringen kann. Da die Strahlung nur noch reflektiert wird, ist der Sinterprozess beendet. Somit ist die Zeit, die der Laser das Material bestrahlt, deutlich unkritischer, da das Material zu keiner Zeit überhitzt werden kann.



---

Diese Arbeit zeigt Wege auf, wie mittels additiver Fertigung Bauteile generiert werden können, welche in der Anforderung an Materialeigenschaften einem konventionell gefertigten Bauteil nahezu vergleichbar sind. Dafür ist es entscheidend, dass der keramische Werkstoff beim additiven Aufbau prinzipiell der Prozesskette der konventionellen Fertigung folgt. Somit ist eine produktnahe Forschung und Entwicklung gewährleistet, welche die additive Fertigung von Keramik für Industrie und Verbraucher attraktiv machen kann.

## 6. Literatur

- [1] Zocca, Andrea; Colombo, Paolo; Gomes, Cynthia M.; Günster, Jens: Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **7**, S. 1983–2001, (2015).
- [2] Deckers, Jan; Vleugels, Jef; Kruth, Jean-Pierre: Additive manufacturing of ceramics: a review. In: *Journal of Ceramic Science and Technology*, **4**, S. 245–260, (2014).
- [3] Sigmund, Wolfgang M.; Bell, Nelson S.; Bergström, Lennart: Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **7**, S. 1557–1574, (2000).
- [4] Cawley, James D.: Solid freeform fabrication of ceramics. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5**, S. 483–489, (1999).
- [5] Tay, B. Y.; Evans, J. R.G.; Edirisinghe, M. J.: Solid freeform fabrication of ceramics. In: *International Materials Reviews*, **6**, S. 341–370, (2003).
- [6] ASTM F2792 - 10: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. ASTM International, West Conshocken, PA, USA, (2010).
- [7] Mühler, Thomas; Gomes, Cynthia M.; Heinrich, Jürgen; Günster, Jens: Slurry-Based Additive Manufacturing of Ceramics. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **12**, S. 18–25. DOI: 10.1111/ijac.12113, (2015).
- [8] Jacobs, Paul Francis: Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography: Society of Manufacturing Engineers, (1992).
- [9] Nelson, J. Christian; Xue, Samuel; Barlow, Joel W.; Beaman, Joseph J.; Marcus, Harris L.; Bourell, David L.: Model of the selective laser sintering of bisphenol-A polycarbonate. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **10**, S. 2305–2317, (1993).
- [10] Atif Yardimci, M.; Güçeri, Selçuk: Conceptual framework for the thermal process modelling of fused deposition. In: *Rapid Prototyping Journal*, **2**, S. 26–31, (1996).
- [11] Das, Suman; Wohler, Martin; Beaman, Joseph J.; Bourell, David L.: Producing metal parts with selective laser sintering/hot isostatic pressing. In: *JoM*, **12**, S. 17–20, (1998).
- [12] Mazumder, J.; Choi, J.; Nagarathnam, K.; Koch, J.; Hetzner, D.: The direct metal deposition of H13 tool steel for 3-D components. In: *JoM*, **5**, S. 55–60, (1997).
- [13] Griffith, Michelle L.; Halloran, John W.: Freeform fabrication of ceramics via stereolithography. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **10**, S. 2601–2608, (1996).

- [14] Palmer, Todd A.; Günster, Jens; Günther, Daniel: Introduction. In: *Journal of Materials Research* 29, S. 1791. DOI: 10.1557/jmr.2014.246, (2014).
- [15] Friedel, T.; Travitzky, N.; Niebling, F.; Scheffler, M.; Greil, P.: Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing. In: *Journal of the European Ceramic Society*, 2, S. 193–197, (2005).
- [16] Yadroitsev, I.; Shishkovsky, I.; Bertrand, Ph; Smurov, I.: Manufacturing of fine-structured 3D porous filter elements by selective laser melting. In: *Applied Surface Science*, 10, S. 5523–5527, (2009).
- [17] Campbell, Ian; Bourell, David; Gibson, Ian: Additive manufacturing: rapid prototyping comes of age. In: *Rapid Prototyping Journal*, 4, S. 255–258, (2012).
- [18] Melcher, R.; Martins, S.; Travitzky, N.; Greil, P.: Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based composites by indirect 3D-printing. In: *Materials Letters*, 4, S. 572–575, (2006).
- [19] Salmang, Hermann; Scholze, Horst; Telle, Rainer: *Keramik*: Springer, (2007).
- [20] Lim, Sungwoo; Buswell, Richard A.; Le, Thanh T.; Austin, Simon A.; Gibb, Alistair G. F.; Thorpe, Tony: Developments in construction-scale additive manufacturing processes. In: *Automation in construction*, S. 262–268, (2012).
- [21] Frazier, William E.: Metal additive manufacturing: A review. In: *Journal of Materials Engineering and Performance*, 6, S. 1917–1928, (2014).
- [22] Santos, Edson Costa; Shiomi, Masanari; Osakada, Kozo; Laoui, Tahar: Rapid manufacturing of metal components by laser forming. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 12, S. 1459–1468, (2006).
- [23] Travitzky, Nahum; Bonet, Alexander; Dermeik, Benjamin; Fey, Tobias; Filbert-Demut, Ina; Schlier, Lorenz et al.: Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. In: *Advanced Engineering Materials*, 6, S. 729–754, (2014).
- [24] Sachs, Emanuel; Cima, M.; Williams, P.; Brancazio, D.; Cornie, J.: Three dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. In: *Journal of Engineering for Industry*, 4, S. 481–488, (1992).
- [25] Bourell, David L.; Marcus, Harris L.; Barlow, Joel W.; Beaman, Joseph J.: Selective laser sintering of metals and ceramics. In: *International Journal of Powder Metallurgy*, 4, S. 369–381, (1992).
- [26] Sachs, Emanuel M.; Haggerty, John S.; Cima, Michael J.; Williams, Paul A.: Three-dimensional printing techniques, (1993).
- [27] Deckard, Carl R.: Method and apparatus for producing parts by selective sintering, (1989).
- [28] Agarwala, Mukesh; Bourell, David; Beaman, Joseph; Marcus, Harris; Barlow, Joel: Direct selective laser sintering of metals. BeamanBeamanBeaman. In: *Rapid Prototyping Journal*, 1, S. 26–36, (1995).

- [29] Bertrand, Ph; Bayle, F.; Combe, C.; Gœuriot, Patrice; Smurov, I.: Ceramic components manufacturing by selective laser sintering. In: *Applied Surface Science*, **4**, S. 989–992, (2007).
- [30] Juste, Enrique; Petit, Fabrice; Lardot, Véronique; Cambier, Francis: Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed. In: *Journal of Materials Research*, **17**, S. 2086–2094, (2014).
- [31] D. Huson, S. Hoskins (Hg.): 3D Printed Ceramics for Tableware, Artists/Designers and Specialist Applications. Key Engineering Materials, Apr. 2014: Trans Tech Publ (Vol. 608), (2014).
- [32] Zocca, A.; Elsayed, H.; Bernardo, E.; Gomes, C. M.; Lopez-Heredia, M. A.; Knabe, C. et al.: 3D-printed silicate porous bioceramics using a non-sacrificial preceramic polymer binder. In: *Biofabrication*, **2**, S. 25008, (2015).
- [33] Zocca, Andrea; Gomes, Cynthia M.; Bernardo, Enrico; Müller, Ralf; Günster, Jens; Colombo, Paolo: LAS glass–ceramic scaffolds by three-dimensional printing. In: *Journal of the European Ceramic Society*, **9**, S. 1525–1533, (2013).
- [34] Zocca, Andrea; Gomes, Cynthia M.; Mühler, Thomas; Günster, Jens: Powder-Bed Stabilization for Powder-Based Additive Manufacturing. In: *Advances in Mechanical Engineering*, S. 491581, (2014).
- [35] Tatsuki Ohji, Mrityunjay Singh, Sanjay Mathur (Hg.): A Novel Additive Manufacturing Technology for High-Performance Ceramics. Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials: A Collection of Papers Presented at the 38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites January 27-31, 2014 Daytona Beach, Florida: John Wiley & Sons, Inc, (2015).
- [36] Zhou, Weizhao; Li, Dichen; Wang, Hui: A novel aqueous ceramic suspension for ceramic stereolithography. In: *Rapid Prototyping Journal*, **1**, S. 29–35, (2010).
- [37] Chartier, Thierry; Duterte, Charles; Delhote, Nicolas; Baillargeat, Dominique; Verdeyme, Serge; Delage, Cyril; Chaput, Christophe: Fabrication of Millimeter Wave Components Via Ceramic Stereo-and Microstereolithography Processes. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **8**, S. 2469–2474, (2008).
- [38] Schwentenwein, Martin; Homa, Johannes: Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **1**, S. 1–7, (2015).
- [39] Paul, F. J.: Rapid prototyping and manufacturing, fundamentals of stereolithography. In: *SME, Dearborn, MI*, S. 135–141, (1992).
- [40] Zocca, Andrea; Franchin, Giorgia; Elsayed, Hamada; Gioffredi, Emilia; Bernardo, Enrico; Colombo, Paolo: Direct Ink Writing of a Preceramic Polymer and Fillers to Produce Hardystonite (Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) Bioceramic Scaffolds. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **6**, S. 1960–1967, (2016).

- [41] Cesarano III, Joseph; Calvert, Paul D.: Freeforming objects with low-binder slurry, (2000).
- [42] Klein, John; Stern, Michael; Franchin, Giorgia; Kayser, Markus; Inamura, Chikara; Dave, Shreya et al.: Additive manufacturing of optically transparent glass. In: *3D Printing and Additive Manufacturing*, **3**, S. 92–105, (2015).
- [43] Yen, Hsiao Chuan: Experimental studying on development of slurry-layer casting system for additive manufacturing of ceramics. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **5-8**, S. 915–925, (2015).
- [44] Krause, Tobias; Engler, Sven; Günster, Jens; Heinrich, Jürgen G.: Process and a device for producing ceramic molds. Veröffentlichungsnr: US6827988 B2, (2004).
- [45] Zocca, Andrea; Colombo, Paolo; Günster, Jens; Mühler, Thomas; Heinrich, Jürgen G.: Selective laser densification of lithium aluminosilicate glass ceramic tapes. In: *Applied Surface Science*, S. 610–614, (2013).
- [46] Zahra Sadeghian: Laser sintering of hydroxyapatite by layer-wise slurry deposition (LSD). Dissertation. Technische Universität Clausthal, (2005).
- [47] Tian, X.; Mühler, T.; Gomes, C.; Günster, J.; Heinrich, J. G.: Feasibility study on rapid prototyping of porcelain products. In: *Journal of Ceramic Science and Technology*, **4**, S. 217–225, (2011).
- [48] Tian, Xiaoyong; Li, Dichen; Heinrich, Juergen G.: Rapid prototyping of porcelain products by layer-wise slurry deposition (LSD) and direct laser sintering. In: *Rapid Prototyping Journal*, **5**, S. 362–373, (2012).
- [49] Tian, Xiaoyong; Li, Dichen; Heinrich, Jürgen G.: Net-shaping of ceramic components by using rapid prototyping technologies: INTECH Open Access Publisher, (2011).
- [50] Tian, Xiaoyong; Sun, Bo; Heinrich, Jürgen G.; Li, Dichen: Scan pattern, stress and mechanical strength of laser directly sintered ceramics. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **1-4**, S. 239–246, (2013).
- [51] André Gahler: Direktes lasergestütztes Rapid Prototyping im binären System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Dissertation. Technische Universität Clausthal, (2007).
- [52] Mühler, T.; Gomes, C.; Ascheri, M. E.; Nicolaidis, D.; Heinrich, J. G.; Guenster, J.: Slurry-Based Powder Beds for the Selective Laser Sintering of Silicate Ceramics. In: *Journal of Ceramic Science and Technology*, **2**, S. 113–117, (2015).
- [53] Gunster, J.; Engler, S.; Heinrich, J. G.: Forming of complex shaped ceramic products via layer-wise slurry deposition. In: *Bull. Eur. Ceram. Soc.*, **1**, S. 25–28, (2003).
- [54] Zocca, A.: Schematische Darstellung LSD Schichtauftrag. pers. Mitteilung an T. Mühler, (2016).

- [55] Heinrich, Jürgen G.; Gahler, André; Günster, Jens; Schmücker, Martin; Zhang, Jingxian; Jiang, Dongliang; Ruan, Meiling: Microstructural evolution during direct laser sintering in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system. In: *Journal of materials science*, **14**, S. 5307–5311, (2007).
- [56] Tian, Xiaoyong; Günster, Jens; Melcher, Jörg; Li, Dichen; Heinrich, Jürgen G.: Process parameters analysis of direct laser sintering and post treatment of porcelain components using Taguchi's method. In: *Journal of the European Ceramic Society*, **10**, S. 1903–1915, (2009).
- [57] Krause, Tobias: Lasersintern von Porzellan. Dissertation. Technische Universität Clausthal, (2002).
- [58] Triantafyllidis, D.; Li, L.; Stott, F. H.: Mechanisms of porosity formation along the solid/liquid interface during laser melting of ceramics. In: *Applied Surface Science*, S. 458–462, (2003).
- [59] Demtröder, Wolfgang: Emission und Absorption von Licht. In: *Laserspektroskopie 1*: Springer, S. 5–41, (2011).
- [60] K. Hohmann: Microchiplaser als Seedlaser für Yb-Faserverstärker. Diplomarbeit. Technische Universität Clausthal, (2006).
- [61] Bliedtner, J.; Müller, H.; Barz, A.: Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele: Hanser, Carl, (2013).
- [62] A. Einstein: The Quantum Theory of Radiation. In: *Physikalische Zeitschrift*, **18**, S. 121–128, (1917).
- [63] A. Einstein: Quantentheorie der Strahlung. In: *Mitt. Phys. Ges. Zürich*, **16**, S. 47–62, (1916).
- [64] Maiman, Theodore H.: Stimulated optical radiation in ruby, (1960).
- [65] Eichler, Hans Joachim; Eichler, Jürgen: Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen: Springer-Verlag, (2015).
- [66] Poprawe, R.: Lasertechnik I und II. In: *Vorlesungsskript des Lehrstuhls für Lasertechnik, RWTH Aachen*, (1997).
- [67] Schobbert, H.: Laser - Technologie und Anwendungen, Technology and Applications. 3. Ausgabe. Hrsg. von H. Kohler, etwa 380 S. mit zahlreichen Abb. und Tab., gebunden, Format DIN A4, Vulkan-Verlag, Essen - 1993, DM 160,00, ISBN 3-8027-2168-3. In: *Materials and Corrosion* 46, S. 109. DOI: 10.1002/maco.19950460212, (1995).
- [68] Hecht, Eugene: Optik, 4., überarbeitete Auflage: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, (2005).
- [69] Bohren, Craig F.; Huffman, Donald R.: Absorption and scattering of light by small particles: John Wiley & Sons, (2008).

- [70] Born, Max; Wolf, Emil: Principles of Optics, § 3.2: Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2002).
- [71] Wiedmann, T.: Hochfestporzellane. In: *Sprechsaal*, S. 428, (1966).
- [72] Xiaoyong Tian: Rapid prototyping of ceramics by direct laser sintering. Dissertation. Technische Universität Clausthal, (2010).
- [73] Scriven, L. E.: Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. In: *MRS Proc.* 121. DOI: 10.1557/PROC-121-717, (1988).
- [74] Matthias, Anja: Lichtwellenleitung in transparenten TiO<sub>2</sub>-Schichten aus dispergierten Nanopartikeln auf Glas. Zugl.: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2014, 1. Aufl., Clausthal-Zellerfeld: Papierflieger-Verl., (2014).
- [75] Pham, Viet Hung; Cuong, Tran Viet; Hur, Seung Hyun; Shin, Eun Woo; Kim, Jae Seong; Chung, Jin Suk; Kim, Eui Jung: Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. In: *Carbon*, **7**, S. 1945–1951, (2010).
- [76] Prashanth, K. G.; Scudino, S.; Klauss, H. J.; Surreddi, Kumar Babu; Löber, L.; Wang, Z. et al.: Microstructure and mechanical properties of Al–12Si produced by selective laser melting: Effect of heat treatment. In: *Materials Science and Engineering: A*, S. 153–160, (2014).
- [77] Williams, John D.; Deckard, Carl R.: Advances in modeling the effects of selected parameters on the SLS process. In: *Rapid Prototyping Journal*, **2**, S. 90–100, (1998).
- [78] Bohren, Craig F.: Multiple scattering of light and some of its observable consequences. In: *Am. J. Phys.*, **6**, S. 524–533, (1987).
- [79] Kokhanovsky, A. A.: On light scattering in random media with large densely packed particles. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, **D6**, S. 6089–6096, (1998).
- [80] Mustard, John F.; Hays, John E.: Effects of hyperfine particles on reflectance spectra from 0.3 to 25  $\mu\text{m}$ . In: *Icarus*, **1**, S. 145–163, (1997).
- [81] Salisbury, John W.; Wald, Andrew: The role of volume scattering in reducing spectral contrast of reststrahlen bands in spectra of powdered minerals. In: *Icarus*, **1**, S. 121–128, (1992).
- [82] Wei, G. C.: Transparent ceramic lamp envelope materials. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, **17**, S. 3057, (2005).
- [83] Klimke, Jens; Trunec, Martin; Krell, Andreas: Transparent Tetragonal Ytria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence. In: *Journal of the American Ceramic Society* 94, S. 1850–1858. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04322.x, (2011).
- [84] Krell, Andreas; Hutzler, Thomas; Klimke, Jens: Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. In: *Special*

- Issue on Transparent Ceramics* 29, S. 207–221. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.025, (2009).
- [85] Wei, G. C.: Transparent ceramics for lighting. In: *Special Issue on Transparent Ceramics* 29, S. 237–244. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.018, (2009).
- [86] Krell, A.; Klimke, J.; Hutzler, T.: Transparent compact ceramics: Inherent physical issues. In: *Optical Materials* 31, S. 1144–1150. DOI: 10.1016/j.optmat.2008.12.009, (2009).
- [87] E. I. Storz: Untersuchung funktioneller Parameter pharmazeutischer Hilfsstoffe mittels Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS). Dissertation. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, (2003).
- [88] Lüders, Klaus; Pohl, Robert O. (Hg.): Pohls Einführung in die Physik 2: Elektrizitätslehre und Optik // Pohls Einführung in die Physik, 22., neu bearbeitete Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, Berlin; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005 // 2006).
- [89] Zinth, Wolfgang; Zinth, Ursula: Optik, 2., verb. Aufl., München: Oldenbourg, (2009).
- [90] Swanepoel, R.: Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **10**, S. 896, (1984).
- [91] Malitson, I. H.: Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. In: *JOSA*, **10**, S. 1205–1208, (1965).
- [92] Prevo, Brian G.; Hwang, Yeon; Velev, Orlin D.: Convective assembly of antireflective silica coatings with controlled thickness and refractive index. In: *Chemistry of materials*, **14**, S. 3642–3651, (2005).
- [93] Wu, Guangming; Wang, Jue; Shen, Jun; Yang, Tianhe; Zhang, Qinyuan; Zhou, Bin et al.: A novel route to control refractive index of sol-gel derived nanoporous silica films used as broadband antireflective coatings. In: *Materials Science and Engineering: B*, **2**, S. 135–139, (2000).
- [94] Bautista, M. C.; Morales, A.: Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80, S. 217–225. DOI: 10.1016/j.solmat.2003.06.004, (2003).
- [95] Chen, Dinguo: Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. In: *Sol-Gel Coatings* 68, S. 313–336. DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00365-2, (2001).
- [96] Li, Xiaoguang; Shen, Jun: A scratch-resistant and hydrophobic broadband antireflective coating by sol-gel method. In: *Thin Solid Films* 519, S. 6236–6240. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.03.114, (2011).
- [97] Heinrich, Jürgen G.: Introduction to the principles of ceramic forming, [Elektronische Ressource], S.l.: CFI, (2004).



- [98] Kurland, H-D; Grabow, J.; Stoetzel, Chr; Mueller, F. A.: Preparation of Ceramic Nanoparticles by CO<sub>2</sub> Laser Vaporization. In: *Journal of Ceramic Science and Technology*, **4**, S. 275–280, (2014).
- [99] Mühler, Thomas; Hensch, Gundula; Heinrich, Jürgen G.; Yao, Dongxu; Gräf, Stephan; Müller, Frank A.; Günster, Jens: Strategies for the selective volume sintering of ceramics. In: *Journal of Materials Research*, **17**, S. 2095–2099, (2014).
- [100] Mühler, Thomas; Günster, Jens; Heinrich, Juergen G.: Verfahren zur Sinterherstellung eines dreidimensionalen strukturierten Objektes und Sintervorrichtung hierzu Sintervorrichtung hierzu. Veröffentlichungsnr: DE 10 2013 114 003 A1 2015.06.18, (2013).
- [101] Tolochko, Nikolay K.; Khlopkov, Yurii V.; Mozzharov, Sergei E.; Ignatiev, Michail B.; Laoui, Tahar; Titov, Victor I.: Absorptance of powder materials suitable for laser sintering. In: *Rapid Prototyping Journal*, **3**, S. 155–161, (2000).
- [102] Wilkes, Jan; Hagedorn, Yves-Christian; Meiners, Wilhelm; Wissenbach, Konrad: Additive manufacturing of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic components by selective laser melting. In: *Rapid Prototyping Journal*, **1**, S. 51–57, (2013).
- [103] Waetjen, Anja M.; Polsakiewicz, Dominik A.; Kuhl, Ingo; Telle, Rainer; Fischer, Horst: Slurry deposition by airbrush for selective laser sintering of ceramic components. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29, S. 1–6. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.038, (2009).
- [104] Drummer, Dietmar; Wudy, Katrin; Kühnlein, Florian; Drexler, Maximilian: Polymer blends for selective laser sintering: material and process requirements. In: *Physics Procedia*, S. 509–517, (2012).
- [105] Subramanian, Kamatchi; Vail, Neal; Barlow, Joel; Marcus, Harris: Selective laser sintering of alumina with polymer binders. In: *Rapid Prototyping Journal*, **2**, S. 24–35, (1995).
- [106] Nelson, J. Christian; Vail, Neal K.; Barlow, Joel W.; Beaman, Joseph J.; Bourell, David L.; Marcus, Harris L.: Selective laser sintering of polymer-coated silicon carbide powders. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **5**, S. 1641–1651, (1995).
- [107] Meier, H.; Haberland, Ch: Experimental studies on selective laser melting of metallic parts. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **9**, S. 665–670, (2008).
- [108] Thijs, Lore; Verhaeghe, Frederik; Craeghs, Tom; van Humbeeck, Jan; Kruth, Jean-Pierre: A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V. In: *Acta Materialia*, **9**, S. 3303–3312, (2010).
- [109] Gu, Dongdong; Hagedorn, Yves-Christian; Meiners, Wilhelm; Meng, Guangbin; Batista, Rui João Santos; Wissenbach, Konrad; Poprawe, Reinhart: Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. In: *Acta Materialia*, **9**, S. 3849–3860, (2012).

- [110] Rainer, Thomas: Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas-Modell der Partikelbildung. Master's thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002. 1, 2.1. 2, 2.1. 2.2, 2.1. 3, 9, (2002).
- [111] Erbrecht, Rüdiger: Das große Tafelwerk, 1. Aufl., 14. Dr, Berlin: Cornelsen Volk-und-Wissen-Verl., (2011).
- [112] Stöcker, Horst (Hg.): Taschenbuch der Physik, 4., korrigierte Aufl., Thun: Deutsch, (2000).
- [113] Das, Swapan Kr; Dana, Kausik: Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies. In: *Thermochimica Acta*, **1**, S. 199–206, (2003).
- [114] Johnson, Howard B.; Kessler, Frank: Kaolinite dehydroxylation kinetics. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **4**, S. 199–203, (1969).
- [115] Brindley, G. W.; Nakahira, M.: The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **7**, S. 311–314, (1959).
- [116] Gahler, Andre; Heinrich, Juergen G.; Guenster, Jens: Direct Laser Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Dental Ceramic Components by Layer-Wise Slurry Deposition. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **10**, S. 3076–3080, (2006).