

# **Entwicklung offenporöser und komplexer Strukturen aus Siliziumdioxid mit dem Replika-Verfahren und der Stereolithographie**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Frank B. Löffler, M.Sc.

aus Heppenheim

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2022

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Bastian E. Rapp

Korreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Karl Günter Schell



# Kurzfassung

Gläser gibt es in einer Vielzahl an Zusammensetzungen und Strukturen. Konventionelle Herstellungsmethoden, wie das Floating-Verfahren, werden für den Großteil der Glasproduktion weltweit eingesetzt und dafür passende Ausgangsstoffe und Zusammensetzungen entwickelt. Jedoch erreichen alle konventionellen Herstellungsmethoden von Glas ihre Grenzen, wenn es um die Strukturgebung geht. Da meist ausgehend von einer Schmelze des Glases die Bauteilstruktur geformt wird, sind komplexe Glasbauteile zum Teil nur schwer zu realisieren.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass alternative Herstellungsmethoden zur Erstellung von offenporösen und komplexen Bauteilen verwendet werden können. Diese Alternativen sind beispielsweise das Replika-Verfahren und der stereolithographische 3D-Druck (die Stereolithographie) und haben ihren Ursprung in der Herstellung von keramischen Bauteilen. Ein Augenmerk in dieser Arbeit liegt darin, sowohl für das Replika-Verfahren als auch für die Stereolithographie von Grund auf eine passende Ausgangssuspension, die wasser- oder organikbasiert ist, zu entwickeln. Anschließend werden deren Eigenschaften in Hinblick auf die jeweilige Herstellungsmethode charakterisiert, sodass die Suspension auf den jeweiligen Prozess angepasst werden kann. Des Weiteren werden Prozessparameter in Abhängigkeit der verwendeten Suspensionen entwickelt, sodass stabile und formtreue Bauteile prozessiert werden können.

In beiden Verfahren ist die thermische Behandlung ein wesentlicher und sehr kritischer Schritt zur Erstellung der gläsernen Bauteile. In dieser Arbeit wird aufgezeigt, wie eine strukturierte Charakterisierung des Ausbrenn- und Entbinderungsverlaufs stattfindet und welche Probleme dabei auftreten können. Zudem ist das oberste Ziel, die gläsernen Eigenschaften, wie beispielsweise eine Transparenz, über die thermische Behandlung ohne eine mögliche Kristallisation des amorphen Ausgangsmaterials zu erreichen.

Die Formgebung wird hierbei im Replika-Verfahren über Polymertemplates definiert, welche in ihren Zell- und Steggrößen variieren. Die hieraus entstehenden Unterschiede der offenporösen Strukturen werden in dieser Arbeit analysiert und verglichen. Zudem werden die gläsernen Schwämme auf ihre Funktion als Substrat photokatalytischer Materialien zur Anwendung in der Wasseraufbereitung untersucht. Die Stereolithographie greift zur Formgebung auf CAD-Modelldaten zurück, welche möglichst formtreu über den Prozess abgebildet werden sollen. Die resultierenden gläsernen Strukturen lassen

sich auf ihren Herstellungsprozess charakterisieren und es wird gezeigt, dass verschiedene komplexe Glasstrukturen über den Prozess der Stereolithographie erstellt werden können.

# Abstract

Glasses exist in a wide variety of compositions and structures. Conventional manufacturing methods, such as the floating process, are used for the majority of glass production worldwide. Suitable raw materials and compositions have been developed for these methods. However, all conventional glass manufacturing methods are limited in terms of structuring. Since the component structure is usually formed starting from the melt of the glass, complex glass components are partially difficult to realize.

In this thesis, it is shown that alternative manufacturing methods can be used to create open-pored and complex components. These alternatives include the replica process and stereolithography and have their origins in the fabrication of ceramic components. One focus in this thesis is to develop a suitable starting suspension, which is water or organic based, from the beginning for both, the replica process and stereolithography. Subsequently, their properties are characterized with respect to the manufacturing method so that the suspension can be adapted to the process. Furthermore, process parameters are developed depending on the suspensions used, so that stable and accurate components can be processed.

In both processes, thermal treatment is an essential and very critical step for the production of the glassy components. In this thesis it is shown how a structured characterization of the burnout and debinding process takes place and which problems can occur. In addition, the aim is to achieve glassy properties, such as transparency, via thermal treatment without any crystallization of the amorphous starting material.

In the replica process, the shaping is defined by polymer templates that vary in their cell and strut sizes. The resulting differences of the open-porous structures are analyzed and compared in this thesis. In addition, the glass sponges are investigated for their function as substrates of photocatalytic materials for application in water treatment. Stereolithography uses CAD model data for shaping, which should be reproduced as accurate to shape as possible via the process. The resulting glass structures can be characterized in terms of their manufacturing process, and it is shown that various complex glass structures can be created via the stereolithography process.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>iii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>v</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>ix</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>xviii</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Kenntnisstand .....</b>	<b>5</b>
2.1 Siliziumdioxid .....	5
2.2 Suspensionen.....	7
2.2.1 Elektrostatische Stabilisierung .....	8
2.2.2 Sterische Stabilisierung .....	15
2.2.3 Rheologie.....	16
2.3 Formgebungsverfahren .....	19
2.3.1 Das Replika-Verfahren nach Schwartzwalder .....	19
2.3.2 Das Verfahren der Stereolithographie .....	23
2.3.3 Stereolithographie von Keramiken und Glas .....	26
2.3.4 Thermische Nachbehandlung .....	32
<b>3 Materialien und Formulierungen .....</b>	<b>35</b>
3.1 Siliziumdioxid Aerosil OX 50 .....	35
3.2 Materialien im Replika-Verfahren .....	35
3.3 Materialien für die Stereolithographie.....	36
3.4 Verwendete Formulierungen .....	37
3.4.1 Wasserbasierte Suspensionen .....	37
3.4.2 Organikbasierte Suspensionen .....	38
<b>4 Experimentelle Durchführung .....</b>	<b>39</b>
4.1 Herstellung von gläsernen Schwammstrukturen über das Replika-Verfahren..	40
4.1.1 Suspensionsherstellung .....	40
4.1.2 Charakterisierung der wasserbasierten Suspensionen.....	40
4.1.3 Tauchbeschichtung und thermische Behandlung.....	43
4.1.4 Charakterisierung der Schwämme.....	44

4.2	Bauteilherstellung über die Stereolithographie .....	48
4.2.1	Suspensionsherstellung .....	48
4.2.2	Charakterisierung der organikbasierten Suspension .....	49
4.2.3	Der stereolithographische Druckprozess .....	50
4.2.4	Thermische Behandlung der Druckerzeugnisse .....	52
4.2.5	Charakterisierung der Druckerzeugnisse .....	53
<b>5</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>55</b>
5.1	Eigenschaften des Ausgangspulvers .....	55
5.2	Replika-Verfahren .....	58
5.2.1	Stabilisierung der Suspension .....	59
5.2.2	Rheometrie der wasserbasierten Suspensionen .....	59
5.2.3	Beschichten und Trocknen .....	61
5.2.4	Ausbrennprozess des Polymertemplates .....	64
5.2.5	Gesinterte Schwammstrukturen .....	67
5.3	Bauteilerzeugung mittels Stereolithographie .....	86
5.3.1	Charakterisierung der organischen Suspensionen .....	88
5.3.2	Ergebnisse zur Herstellung von Druckerzeugnissen .....	96
5.3.3	Ergebnisse der thermischen Behandlung der Druckerzeugnisse .....	111
<b>6</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>129</b>
6.1	Auswahl des Ausgangspulvers und Suspensionsentwicklung .....	129
6.2	Auswirkung des Feststoffanteils der Suspension und der Zellgröße auf die Schwammstrukturen im Replika-Verfahren .....	131
6.3	Geometrische Charakterisierung und photokatalytische Aktivität der Schwammstrukturen .....	136
6.4	Diskussion der Eigenschaften der organischen Suspension zur Anwendung im stereolithographischen Druckprozess .....	144
6.5	Diskussion der thermischen Behandlung .....	156
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>163</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>167</b>
	<b>Betreute studentische Arbeiten .....</b>	<b>xix</b>
	<b>Publikationen .....</b>	<b>xxi</b>
	<b>Konferenzen und Fachtagungen .....</b>	<b>xxiii</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>xxv</b>

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien am Karlsruher Institut für Technologie (IAM-KWT, KIT). Deswegen möchte ich an dieser Stelle allen danken, die wissenschaftlich oder nichtwissenschaftlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu dürfen, bedanken und dass er zu jeder Zeit an einem wissenschaftlichen Austausch Interesse zeigte. Dem Korreferenten Prof. Dr.-Ing. Bastian E. Rapp danke ich für die Bereitschaft meine Dissertation zu begutachten.

Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Günter Schell, dem dritten Korreferenten, und Frau Dr. rer. nat. Claudia Bucharsky für ihre Unterstützung der Arbeit mit ihrer umfangreichen wissenschaftlichen Betreuung. Mit vielen tiefgehenden fachinternen und fachfremden Diskussionen und der wertvollen Zusammenarbeit zu jeder Zeit, konnten Fragestellungen aufgeworfen und entstandene Probleme gelöst werden.

Ich danke allen wissenschaftlichen Mitarbeiter\*innen und Kolleg\*innen am Institut IAM-KWT und allen anderen wissenschaftlichen Mitarbeiter\*innen und Doktorand\*innen an Partner-Instituten und Universitäten, mit denen ich zusammenarbeiten durfte und die ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ebenfalls danke ich allen Doktorand\*innen am Institut IAM-KWT, die immerzu hilfsbereit waren und in vielen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gesprächen ihren Einfluss auf mich und meine Arbeit genommen haben. Den gleichen Dank möchte ich an die Abschlussarbeiter\*innen richten, die ich in meiner Zeit am Institut betreuen durfte. Hier möchte ich besonders Clara danken, die zudem drei Jahre an meiner Seite als wissenschaftliche Hilfskraft zur Erzeugung vieler Ergebnisse beigetragen hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Töchtern Marie und Linda, meinen Eltern Brigitte und Walter, meiner Schwester Christine, meinen Schwiegereltern und natürlich bei Matthias für die tagtägliche Unterstützung während meines Studiums und der Promotion bedanken.

Der größte Dank geht an Katharina für unsere gemeinsame Zeit.



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der pyrogenen Flammhydrolyse zur Herstellung von Siliziumdioxid. Über gezielt eingestellte Prozessparameter lassen sich Primärpartikel, Aggregate oder Agglomerate herstellen. ....	6
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der diffusen Ionenschicht nach Gouy und Chapman und die dazugehörigen Potentialverläufe [24]. ....	9
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des gesamten, des repulsiven und des attraktiven Wechselwirkungspotentials in Abhängigkeit des Abstands und die dazugehörige Verteilung der Partikel in der Suspension [22]. ..	10
Abbildung 2.4: Modellhafte Darstellung der diffusen elektrischen Doppelschicht und der Verlauf der Potentialdifferenz in Abhängigkeit des Abstands der Teilchenoberfläche im wässrigen Medium [31]. ....	11
Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Werts. Die Oberflächenladungen können sowohl positiv als auch negativ sein. Am isoelektrischen Punkt neutralisieren sich die Ladungen an der Oberfläche der Partikel [31]. ....	13
Abbildung 2.6: Modellhafte Darstellung der Abstoßung und Anziehung der Partikel in einer wässrigen Suspension in Abhängigkeit der Ionenkonzentration und des pH-Werts (nach [38]). ....	14
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung organischer Moleküle, die sich an der Oberfläche des Partikels anlagern und eine sterische Abstoßung erzeugen. ....	15
Abbildung 2.8: Aufbau der Platte-Platte-Geometrie und Definition der Grundgrößen der Rheologie im Scherversuch mit der Höhe $h$ , der Plattenoberfläche $A$ , der Geschwindigkeit $u$ , der Wegstrecke $x$ und der Scherkraft $F$ (nach [42]). ....	16
Abbildung 2.9: Links: Schematische Darstellung der dynamischen Viskosität newtonscher und nicht-newtonscher Fluide. Rechts: Zeitabhängige Viskosität bei gleichbleibender Schergeschwindigkeit nach [40]. ....	17
Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf des Replika-Verfahrens nach Schwartzwalder und Somers [3]. ....	20

Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Stegs im Profil. Die typische Dreiecksform des Stegs ist gezeigt, welche als innere Porosität im Steg bestehen bleibt.....	21
Abbildung 2.12: Zwei stereolithographische Varianten: Links: Das Top-down-Verfahren. Rechts: Das Bottom-up-Verfahren.....	24
Abbildung 2.13: Schematischer Verlauf des Umsatzes eines Monomers über die eingestrahlte Energiedosis [67]. .....	31
Abbildung 4.1: Links: Ansatz mit deionisiertem Wasser und gelöstem PVA und daneben Aerosil OX 50. Rechts: Die dual assymetrische Zentrifuge mit Becherhalter und Becher.....	41
Abbildung 4.2: Platte und Rotor mit Kegelspitze mit einem Winkel von 2 ° .....	42
Abbildung 4.3: Schema des Messaufbaus für die ATR-FT-IR-Messung unter LED Beleuchtung.....	50
Abbildung 4.4: Links: Drucker der Firma Lithoz: (a) Bauraum, (b) Belichtungseinheit mit LED und DMD-Chip, (c) Bedienelement/ Touchscreen. Rechts: Bauraum mit den relevanten Elementen: (1) Druckplattform, (2) Wanne, (3) Dreheinheit, (4) Rakel, (5) Verstell-schrauben der Rakel, (6) Dosiereinheit. ....	51
Abbildung 5.1: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Aerosils OX 50 mit einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, die die annähernd sphärischen Partikel verdeutlicht. ....	56
Abbildung 5.2: Röntgendiffraktographische Messung des Aerosil OX 50 Pulvers nach einer Temperaturbehandlung bei 1300 °C und 1350 °C und 12 min Haltezeit.....	57
Abbildung 5.3: Zeta-Potential über die Variation des pH-Werts von einer 10 Vol.-% SiO <sub>2</sub> Suspension (veröffentlicht in [98]). ....	58
Abbildung 5.4: (a) Viskosität über eine ansteigende Scherrate von 0,1 bis 100 s <sup>-1</sup> (teilweise veröffentlicht in [98]) und (b) Viskosität bei einer konstanten Scherrate von 50 s <sup>-1</sup> über 50 s wasserbasierter Suspensionen mit 31,3, 33,4 und 35,7 Vol.-% Feststoffgehalt. ....	60
Abbildung 5.5: Polymertemplate mit 20 ppi (a) und mit 80 ppi (b), beschichtetes Template mit 20 ppi (c) und mit 80 ppi (d) (veröffentlicht in [97]).....	62
Abbildung 5.6: Beschichtungsmenge des SiO <sub>2</sub> in Abhängigkeit des Polymer-templates und des Feststoffgehalts der Suspension. ....	63
Abbildung 5.7: Ausbrennverlauf des Polyurethanschwamms nach Beschichten und Trocknen der Schwämme mit Aerosil OX 50. Der Ausbrennverlauf wurde	

---

in einem Vorgängerprojekt entwickelt und für diese Arbeit übernommen [7]. .....	64
Abbildung 5.8: Verhalten des Polymerschwamms während des Ausbrennens in einem Rohrofen (teilweise veröffentlicht in [97]). .....	65
Abbildung 5.9: Aufnahmen von ausgebrannten 40 ppi Grünkörpern, die mit einem Feststoffgehalt von 31,3 Vol.-% (a) und 35,7 Vol.-% (b) hergestellt wurden. Lichtmikroskopaufnahmen eines Grünkörpers mit 20 ppi (c) und 80 ppi (d), die mit einem Feststoffanteil von 35,7 Vol.-% hergestellt wurden (teilweise veröffentlicht in [97]). .....	66
Abbildung 5.10: Röntgendiffraktographische Messung des OX 50 Pulvers, eines Schwamms nach einer Sinterung bei 1300 °C für 12 min und bei einer Sinterung bei 1350 °C für 12 min (veröffentlicht in [98]). .....	67
Abbildung 5.11: Lichtmikroskopaufnahme eines gesinterten Schwamms mit 20 ppi (a) und 80 ppi (b). Der rote Kreis verdeutlicht einen Bereich des Schwamms, indem geschlossene Zellen zu finden sind. Der grüne Kreis zeigt, dass ebenfalls offene Zellen beibehalten werden (veröffentlicht in [97]). ....	68
Abbildung 5.12: Geometrische Bestimmung der Fensterdurchmesser (WD1 & WD2), Steglängen (SL) und –breiten (SW). Im Lichtmikroskopbild sind die Parameter der Legende definiert. Zusätzlich wurden die Längenmessungen in z-Richtung, durch die Messung in Tiefenrichtung, korrigiert.....	69
Abbildung 5.13: Rasterelektronenaufnahmen eines Endstegs (a) (veröffentlicht in [98]), eines Stegs einer Zelle (b) und gefüllter und geschlossener Fenster (c, d) eines gesinterten Schwamms mit 80 ppi. ....	71
Abbildung 5.14: Die Schrumpfung in Abhängigkeit des verwendeten Polymers (a) (veröffentlicht in [98]). Dabei wurde die Geometrie des Grünkörpers und anschließend des gesinterten Schwamms ins Verhältnis gesetzt. Mit Hilfe der Geometrie und des Gewichts wurde die Porosität der Grünkörper und der gesinterten Schwämme berechnet (b). .....	72
Abbildung 5.15: Bestimmung der Oberfläche zur Definition der Stege, der Poren und der Porositäten mit der Software StudioMAX. Im zweidimensionalen Bild des rekonstruierten Schwamms (a) werden geschlossene Poren in den Stegen berücksichtigt. In (b) wird die geschlossene Porosität in den Stegen vernachlässigt, indem die Oberfläche über die gesamte Stegstruktur gespannt wird. In (c) wird im berechneten dreidimensionalen Modell die offene Porosität der Schwämme und die geschlossene Porosität in den Stegen verdeutlicht. ....	74

Abbildung 5.16: Vergleich der Gesamtporosität, die geometrisch und mittels der Software StudioMAX (VG) bestimmt wurde. Zudem wird der berechnete Anteil an offener und geschlossener Porosität angegeben. ....	75
Abbildung 5.17: Stegauswertung an dreidimensionalen $\mu$ CT-Aufnahmen eines 60 ppi-Schwamms (a) und an einem zweidimensionalen Schnitt des gleichen Schwamms (b) mit der Software StudioMAX. ....	76
Abbildung 5.18: Verteilungssummenfunktion der Stegdicken in Variation der ppi-Werte gesinterter Schwämme, analysiert mit der Software StudioMAX. ....	77
Abbildung 5.19: $D_{30}$ -Werte der Stegdicken in Variation der ppi-Werte gesinterter Schwämme, analysiert mit der Software StudioMAX. ....	78
Abbildung 5.20: Bestimmung der Zellvolumina über die Software StudioMAX im dreidimensionalen Schwamm (a-c) und im Schnittbild (d). ....	79
Abbildung 5.21: Verteilungssummenfunktion der Zellvolumina in Variation der ppi-Werte, analysiert mit der Software StudioMAX. ....	80
Abbildung 5.22: Die dreidimensionale Darstellung eines 40 ppi-Schwamms zeigt die über einen Marching-Cube-Algorithmus berechnete Oberfläche des Schwamms. ....	81
Abbildung 5.23: Berechnete spezifische Oberflächen mittels Python-Skript (Python) und kommerzieller Software StudioMax (VG). Mit der kommerziellen Software kann die spezifische Oberfläche mit und ohne Stegporosität berechnet werden (teilweise veröffentlicht in [98]). ....	82
Abbildung 5.24: Umsatz von Cr(VI) nach drei stündiger Bestrahlungsdauer in Abhängigkeit der Schwammstruktur und des $\text{TiO}_2$ -Gehalts (a). Menge an beschichtetem $\text{TiO}_2$ in Abhängigkeit der Zellgröße (b)(veröffentlicht in [98]).....	84
Abbildung 5.25: Überblick über die wesentlichen Prozessschritte des stereolithographischen Drucks anhand in dieser Arbeit erstellten Zylinders: Modellierung des Bauteils via CAD (a), das Drucken des Bauteils mit einer dafür entwickelten Suspension (b) und das gläserne Bauteil nach thermischer Behandlung (c). ....	86
Abbildung 5.26: Suspensionen mit 43 Vol.-% Siliziumdioxid-Anteil, die mit der dual asymmetrischen Zentrifuge dispergiert wurden. (a) und (b) zeigen eine Suspension, die bei Normaldruck dispergiert wurde. (c) zeigt eine Suspension, die unter einem Luftdruck von etwa 100 mbar dispergiert wurde. (d) zeigt eine Suspension, die ebenfalls bei 100 mbar dispergiert	

	wurde und 0,5 Gew.-% Photoiniatoranteil (CQ/EDMAB) enthält (teilweise veröffentlicht in [99]).....	87
Abbildung 5.27:	Viskosität über die Scherrate in Variation des Feststoffgehalts (veröffentlicht in [99]).....	89
Abbildung 5.28:	Viskosität über die Scherrate in Abhängigkeit der Temperatur.....	91
Abbildung 5.29:	Extinktion über die Wellenlänge in Variation des Campherchinongehalts (CQ) in 4-HBA/TEGDA ohne Aerosil OX 50 (veröffentlicht in [99]).....	92
Abbildung 5.30:	Infrarotspektroskopie der organischen Suspension mit 0,5 Gew.-% CQ/EDMAB bei einer Belichtungsintensität von 42 mW/cm <sup>2</sup> während des Polymerisationsvorgangs über einen Zeitraum von 40 s: Das gesamte detektierte Spektrum (a) und der relevante Bereich des Spektrums (b) (veröffentlicht in [99]). Der relevante Ausschnitt zeigt den Umsatz der Doppelbindung des Acrylats bei einer Wellenzahl von 1410 cm <sup>-1</sup> .....	95
Abbildung 5.31:	Zwei gedruckte Würfel (40 Vol.-% Feststoffanteil) mit unterschiedlicher Belichtungsenergie. (a) und (b) zeigen einen Würfel mit einer Belichtungsenergie von 240 mJ/cm <sup>2</sup> . Die Darstellung in (b) verdeutlicht die Überpolymerisation des Bauteils, was an der Kante der letzten Druckschicht zu erkennen ist. (c) und (d) zeigen einen Würfel, der mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> gedruckt wurde. Der Kantenabschluss ist wesentlich schärfer. ....	97
Abbildung 5.32:	Bauteile, die kein EDMAB als Co-Initiator beinhalten (a) und (b) und die EDMAB enthalten (c). Die Bauteile wurden jeweils mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> gedruckt. ....	99
Abbildung 5.33:	Druckbauteile mit 40 Vol.-%-SiO <sub>2</sub> -Suspensionen mit unterschiedlichem Photoiniatorgehalt (CQ und 1:1 molaren EDMAB). Gedruckt mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> . ....	101
Abbildung 5.34:	Masseverlust ausgehärteter Bauteile mit einer Variation des Photoiniatorgehalts (teilweise veröffentlicht in [99]). ....	102
Abbildung 5.35:	Druckbauteile mit einer Variation an Feststoffanteilen in der Suspension und gleichem Anteil an Photoiniator (0,5 Gew.-% CQ mit 1:1 EDMAB). Gedruckt mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> . ....	103
Abbildung 5.36:	Masseverlust von gedruckten Standardbauteilen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt und einer nichtausgehärteten Suspension (veröffentlicht in [99]).....	104

Abbildung 5.37: Aushärtetiefe in Abhängigkeit des Absorberanteils mit unterschiedlicher Belichtungsintensität.....	106
Abbildung 5.38: Masseverlust von gedruckten Standardbauteilen mit variablem Absorbergehalt. ....	107
Abbildung 5.39: Bildliche Verbesserung der Strukturtreue eines Würfels durch Anpassung der Suspensionszusammensetzung und der Druckparameter auf die Suspension (Kantenlänge der Würfel: 1 cm) (veröffentlicht in [99]).....	108
Abbildung 5.40: Zylinder mit unterschiedlicher Wandstärke, die zur Untersuchung am $\mu$ CT erstellt wurden. ....	109
Abbildung 5.41: $\mu$ CT-Aufnahmen der Zylinder mit unterschiedlicher Wandstärke. (a) und (c) zeigen die dreidimensionale Rekonstruktion der Zylinder, aus denen mit Hilfe der Software ein Ausschnitt der Wand extrahiert werden konnte, um die innere Struktur freizulegen. (b) und (d) zeigen ein rekonstruiertes zweidimensionales Bild der $\mu$ CT Aufnahme. (d) verdeutlicht die kreisförmige Struktur und gibt Aufschluss über die polymerisierte Wand und die rissige, nicht-polymerisierte Oberfläche aus Suspensionsresten. ....	110
Abbildung 5.42: Beispiele komplex gedruckter Strukturen, die mit einer Belichtungsenergie von $120 \text{ mJ/cm}^2$ gedruckt wurden. Die Suspension beinhaltet einen Feststoffgehalt von 40 Vol.-%. Der Eiffelturm (a, Höhe: 5 cm) beinhaltet 0,5 Gew.-% CQ und 1:1 EDMAB. Die Gitterstruktur in (b) beinhaltet 2 Gew.-% CQ und 1:1 EDMAB.....	111
Abbildung 5.43: Optische Dilatometermessung eines Würfels (40 Vol.-% Feststoffanteil und 2 Gew.-% Photoinitiatoranteil mit EDMAB) während des Entbinderungs Vorgangs mit EV1. ....	113
Abbildung 5.44: Druckerzeugnisse nach dem Abbruchentbinderungs-verlauf bis zur jeweiligen Temperatur inklusive der zugehörigen Haltezeit von EV2 und zusätzlich bei einer Temperatur von $310 \text{ }^\circ\text{C}$ ohne Haltezeit. Die ursprüngliche Kantenlänge der Würfel beträgt 1 cm.....	114
Abbildung 5.45: Längenänderung und Gewichtsverlust gedruckter Würfelstrukturen nach Abbruchversuchen des Entbinderungsverlaufs (EV2). ....	115
Abbildung 5.46: Sinterung im optischen Dilatometer von einem zuvor entbinderten Würfel mit 40 Vol.-% Feststoffanteil mit dem Sinterungsverlauf SV1. .	117
Abbildung 5.47: Lichtmikroskopische Aufnahme des Würfels mit 40 Vol.-% Feststoffanteil nach der Sinterung (SV1) im optischen Dilatometer. Die	

Druckrichtung verläuft von der unteren Seite des Bildes zur oberen (z). .....	118
Abbildung 5.48: Sinterung im optischen Dilatometer von einem zuvor entbinderten Würfel mit 40 Vol.-% Feststoffanteil mit Sinterverlauf SV2.....	119
Abbildung 5.49: Schrumpfung anhand der Geometrie eines Würfels. Die Schrumpfung bezieht sich auf das Verhältnis des gedruckten Würfels zu einem gesinterten Würfel. ....	120
Abbildung 5.50: Rekonstruierte Würfel-Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 0,4 cm der $\mu$ CT-Messung: entbinderter Braunling (a), angesinterter Würfel bei 1100 °C (b) und gesinterter Würfel bei 1300 °C (c). ....	121
Abbildung 5.51: Eine gesinterte Platte mit 40 Vol.-% Feststoffanteil und 2 Gew.-% CQ (1:1 molar EDMAB) und einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> , welche mit EV2 entbindert und mit SV2 bei 1300 °C und einer Haltezeit von 30 min gesintert wurde. Die Platte wurde von Längskante zu Längskante gedruckt. Die Platte besitzt eine Dicke von etwa 0,5 mm. ....	122
Abbildung 5.52: Rissentwicklung von Platten mit unterschiedlicher Dicke: Platte mit einer Dicke von 0,63 mm [(a) und (c)] und Platte mit einer Dicke von 1,92 mm [(b) und (d)]. Die Druckrichtung verläuft in allen Abbildungen von unten nach oben (z-Richtung). ....	123
Abbildung 5.53: Platten (a) und Gitterringe (b) als Grünling und als gesinterter Körper mit einem Feststoffanteil von 40 Vol.-%. ....	124
Abbildung 5.54: Beispiele komplex gedruckter, entbinderter und gesintert Strukturen, die alle mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> gedruckt wurden. Die Suspension beinhaltet je einen Feststoffgehalt von 40 Vol.-%. Sowohl die Länge der Schraube als auch die Höhe des Eifelturms beträgt 4 cm. ....	125
Abbildung 5.55: Bauteile mit unterschiedlichem Absorberanteil: (a) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Kantenlänge etwa 0,7 cm), (b) innere Ausschnitte der mikrocomputertomographische Konstruktionen (Kantenlänge 0,4 cm). ....	126
Abbildung 5.56: Röntgenspektren von einem absorberfreien, gesinterten Bauteil (schwarz) und einem Bauteil mit 0,1 Gew.-% Absorberanteil (rot). ....	128
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Beschichtungsmenge und Beschichtungsqualität des Siliziumdioxids auf einem Polymersteg in Abhängigkeit des Feststoffanteils: (1) Beschichten und Trocken, (2) Ausbrennen des Polymers. ....	135

Abbildung 6.2: Schwammstruktur aus amorphem Siliziumdioxid (links) und aus kristallisiertem Cristobalit (rechts). .....	136
Abbildung 6.3: Kritische Prozessschritte des stereolithographischen Verfahrens für die Suspensionsviskosität: Die Scherung an der Rakel während der Drehung der Wanne (a) und das Abfließen von Restsuspension am gedruckten Bauteil (b). .....	145
Abbildung 6.4: SiO <sub>2</sub> -Partikel sind homogen im organischen Medium dispergiert, da sie eine Solvatationsschicht mit sterischer Abstoßung bilden (links). Wird eine kritische Scherrate überschritten, bricht die Solvatationsschicht auf und eine Gelierung der Suspension findet statt (rechts). .....	146
Abbildung 6.5: Umsatz an polymerisiertem Acrylat über die Zeit während der Belichtung organischer Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% Siliziumdioxid über 40 s (veröffentlicht in [99]). .....	148
Abbildung 6.6: Normierter Masseverlust von Standardbauteilen mit 10 Vol.-% und 43 Vol.-% Feststoffgehalt und einer nichtausgehärteten Suspension. ....	152
Abbildung 6.7: Gedruckte Bauteile mit 0,5 Gew.-% Absorber in Abhängigkeit des Feststoffanteils. Gedruckt wurde mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm <sup>2</sup> . Die schwarze Färbung resultiert aus dem Absorber Graphit. ....	155
Abbildung 6.8: Schematische zweidimensionale Darstellung der Rissbildung durch Porenkanäle während des Entbinderungsprozesses.....	159
Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der möglichen Inhomogenität und Polymerisation von Restmonomer zwischen den Druckschichten. Die unterschiedlichen Gelbtöne sollen eine jeweilige Druckschicht verdeutlichen und die rote Box hebt die Grenzfläche zwischen zwei Schichten hervor.....	161

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aus der Arbeit entwickelte Zusammensetzung der wasserbasierten Suspension, welche als Standard verwendet wird. In Abhängigkeit der Variation des Feststoffgehalts in den Experimenten passen sich die Anteile des Wassers, des PVAs und des TMAHs anteilig an. ....	37
Tabelle 2: Aus der Arbeit entwickelte Zusammensetzungen der organikbasierten Suspensionen. ....	38
Tabelle 3: Berechnung der maximalen Scherrate der Suspension in der Wanne während eines stereolithographischen Drucks bei unterschiedlichen Spalthöhen. Die Drehgeschwindigkeit ist am Rand der Wanne mit einem Radius von 7,5 cm maximal.....	90
Tabelle 4: Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten der Aushärtetiefe und des Streuparameters für eine 20 ml organische Mischung mit 0,1 und 0,5 Gew.-% CQ und ohne Feststoffanteil .....	93
Tabelle 5: Steg- und Fensterdurchmesser bei variablen ppi-Werten geometrisch bestimmt über lichtmikroskopische Aufnahmen. Zusätzlich sind die $d_{30}$ -Werte der dreidimensionalen Analyse mit der Software StudioMAX aufgetragen. ....	138
Tabelle 6: Das Verhältnis von Fenstern pro Zelle für unterschiedliche ppi-Werte .....	140

# Abkürzungsverzeichnis

(D,L-) CQ	Campherchinon
4-HBA	4-Hydroxybutylacrylat
μ-CT	Mikro Computertomographie
AM	Additive Manufacturing
ATR / ATR-FT-IR	Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAD	Computer-Aided Design
DAZ	Dual Asymmetrische Zentrifuge
DLVO-Theorie	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie
DMD	Digital Micromirror Device
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDMAB	Ethyl 4-(dimethylamino)benzoat
EV	Entbinderungsverlauf
IEP	Isoelektrischer Punkt
IR	Infrarot
LCM	Lithography-based Ceramic Manufacturing
PI	Photoinitiator
ppi	Pores Per Inch
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SL	Strut Length
SL / SLA	Stereolithographie
STA	Simultane Thermische Analyse
SV	Sinterverlauf
SW	Strut Width
TEGDA	Tetraethylenglykol-diacrylat
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
UV-VIS-N	Ultraviolet-Visible Near-Infrared
vdW-Kräfte	van-der-Waals-Kräfte
VG	VolumeGraphics
WD	Width Diameter
XRD	X-ray Diffraction

# 1 Einleitung

Gläser begleiten die Menschheit seit Jahrtausenden und wurden schon um das Jahr 1500 v. Chr. gefertigt. Seit jeher ist die Herstellung von Glas durch hohe Temperaturen und unterschiedliche Zusammensetzungen verschiedener Bestandteile definiert, um gewisse Formen und definierte Eigenschaften zu erreichen. Heutzutage gibt es eine Vielzahl an Glasrezepturen, wobei Silikatgläser, die typischerweise einen Anteil von 55 bis 80 %  $\text{SiO}_2$  besitzen, dominieren. Um Eigenschaften, wie u.a. die chemische Beständigkeit, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Transparenz im weiten UV-VIS-Bereich zu verbessern, werden weitere Netzwerkbildner wie Bortrioxid oder Phosphorpentoxid zugemischt. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) oder Potasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sind Beispiele für Netzwerkwandler, die grundlegend den hohen Schmelzpunkt von Silikatgläsern herabsetzen, sodass Verarbeitungstemperaturen von weniger als 1000 °C erreicht werden können [1]. Glas aus Siliziumdioxid in seiner Reinform, welches auch als *Kieselglas* oder im englischen *fused silica* bezeichnet wird, besitzt eine hohe chemische Beständigkeit und eine hohe Transparenz über einen Wellenlängenbereich von 170 nm bis 5000 nm. Zudem ist es hochtemperaturstabil, da es eine hohe Erweichungstemperatur von über 1000 °C besitzt. Daher kann es gut als Isolationsmaterial verwendet werden [2], weshalb Kieselglas in vielen Bereichen Anwendung findet.

Die Entwicklung von Pulverpartikeln im Nanometerbereich ermöglicht nun Gläser aus reinem Kieselglas bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen herzustellen. Dazu werden Bauteile nicht aus einer Glasschmelze geformt, sondern lassen sich aus Schlickern realisieren. Im Bereich der keramischen Nassformgebung haben sich Verfahren, wie der Schlickerguss, die Tauchbeschichtung oder seit nicht allzu langer Zeit die generative Fertigung, etabliert. Dazu ist es notwendig stabile Suspensionen aus einem flüssigen Medium und einem möglichst hohen Feststoffanteil zu erstellen, deren rheologische Eigenschaften auf den Prozess angepasst sind und woraus sich stabile Bauteile erstellen lassen.

In dieser Arbeit wird das Augenmerk auf die Herstellung von gläsernen Bauteilen, die poröse oder komplexe Strukturen besitzen, gelegt, welche über mittlerweile etablierte Herstellungsmethoden für keramische Bauteile erfolgen soll. Ein Fokus dieser Arbeit ist die Erstellung von offenporösen, gläsernen Bauteilen, deren Bauteilgröße im Zentimeterbereich liegt und die Porengröße im Millimeter- und Submillimeter-Bereich variiert. Das hier verwendete replizierende Verfahren nach Schwartzwalder [3] ist für keramische Bauteile etabliert [4–6] und wird in dieser Arbeit nach vorangegangenen Arbeiten an replizierten Glasschwämmen [7,8] in Bezug auf wasserbasierte Suspensionseigenschaften, die Variation der Porengröße und einem möglichen Einsatz als Träger für photokatalytische Materialien untersucht. Des Weiteren liegt ein Fokus dieser Arbeit auf der Erstellung von gläsernen Bauteilen mittels generativer Fertigung, in diesem Falle der Stereolithographie. Der Bereich generativen Fertigung (engl.: additive manufacturing, AM) besitzt zurzeit eine sehr große Aufmerksamkeit, da sich Möglichkeiten herauskristallisiert haben, mit welchen Hürden der Herstellung überwunden werden können, wie es zuvor nicht möglich war [9,10]. Die Idee nahezu jede noch so komplexe Struktur herstellen und die Grenzen konventioneller Herstellungsmethoden überschreiten zu können, führt dazu, dass in nahezu jedem Materialbereich die additive Herstellung von Prototypen oder Massebauteilen erforscht wird. Wie auch beim Replika-Verfahren, bietet die Stereolithographie die Möglichkeit Keramiken individuell und in sehr hoher Auflösung erstellen zu können [11–13]. Daher ist es naheliegend dieses Verfahren auf die Entwicklung von siliziumdioxidbasierten Suspensionen zu adaptieren und gläserne Strukturen zu drucken. Organische, UV-aushärtbare Suspensionen werden schon einige Jahre untersucht und daraus gläserne Bauteile erstellt, aber der stereolithographische Druck stellt nach wie vor große Herausforderungen dar [14–17]. In dieser Arbeit werden druckbare, auf reinem Siliziumdioxid basierende Suspensionen entwickelt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Es wird gezeigt, dass stereolithographische Drucke mit den entwickelten Suspensionen auf einem kommerziellen Drucker möglich sind und die gedruckten Strukturen nach einer thermischen

Behandlung transparent werden. Zudem wird gezeigt, dass komplexe Strukturen erstellt werden können, und dass nach wie vor die Rissbildung ein großes Problem darstellen kann.



## 2 Kenntnisstand

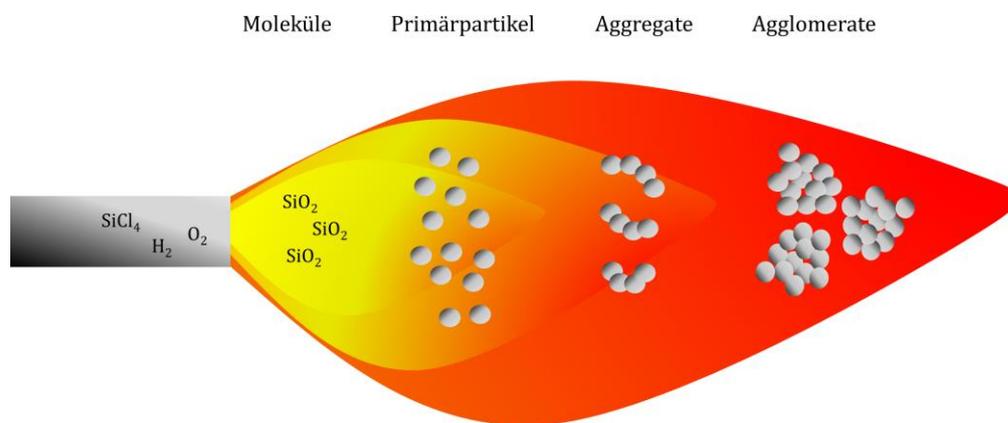
In dieser Arbeit werden gläserne Strukturen erstellt, die auf der Entwicklung der Suspension und der Anwendung zweier Formgebungsverfahren basieren. Hierzu soll in diesem Kapitel ein grundlegendes Verständnis des Replika-Verfahrens und des stereolithographischen Drucks vermittelt werden. Zudem werden die Grundlagen von organik- und wasserbasierten Suspensionen erläutert und das verwendete nanoskalige Siliziumdioxid vorgestellt.

### 2.1 Siliziumdioxid

Siliziumdioxid wird meist mit dem Begriff Glas in Verbindung gebracht, da Silikatgläser den größten Anteil der kommerziellen Gläser darstellen und Siliziumdioxid dabei meist den größten Anteil in Silikatgläsern ausmacht. Chemisch stabile und hochtransparente Gläser bestehen aus reinem Siliziumdioxid, das aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut ist, wobei jedes Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen umgeben ist, was durch die Vernetzung anteilmäßig zu zwei Sauerstoffatomen zu je einem Siliziumatom führt und woraus die Strukturformel  $\text{SiO}_2$  gebildet wird [2]. Aus dieser Grundeinheit können Strukturen in kristalliner Form ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Quarz, Moganit, Tridymit, Cristobalit, Coesit, Stishovit) oder in amorpher Form gebildet werden [1].

Reine Siliziumdioxidpartikel können grundlegend über drei Prozessrouten synthetisch hergestellt werden: Über einen Sol-Gel-Prozess (der sogenannten Stöber-Synthese), einen nasschemischen Fällungsprozess oder über pyrogene Flammhydrolyse. In der Stöber-Synthese können ausgehend von Tetraethylorthosilicat (TEOS) gleichgroße sphärische Partikel synthetisiert werden [18]. Unter der Steuerung von Ammoniak als Katalysator wird der Kieselsäureester hydrolysiert und kondensiert unter Wasserabspaltung zu kleinen Partikeln im Bereich von 50 nm bis 2  $\mu\text{m}$ . Die Stöber-Partikel besitzen die Eigenschaft im inneren Hohl zu sein. Der nasschemische Fällungsprozess besteht darin, Kieselsäure in verdünnter Natriumkarbonat-

oder Kaliumkarbonat-Lösung (Wasserglas) zu kondensieren. Die Partikelgröße kann dabei über den pH-Wert der Lösung gesteuert werden [19]. Im Prozess der pyrogenen Flammhydrolyse reagiert halogenes Silizium ( $\text{SiCl}_4$ ) in einer heißen Flamme in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoff bei Temperaturen über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  zu Siliziumdioxid, wie es in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist, da sich Tetrachlorsilan ( $\text{SiCl}_4$ ) mit Wasserstoff und Sauerstoff oxidieren lässt.



**Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der pyrogenen Flammhydrolyse zur Herstellung von Siliziumdioxid. Über gezielt eingestellte Prozessparameter lassen sich Primärpartikel, Aggregate oder Agglomerate herstellen.**

Das entstandene Siliziumdioxid bildet Keime, die zu Primärpartikeln heranwachsen und schließlich Aggregate und Agglomerate bilden können. Mit spezifisch gewählten Prozessparametern können so Partikelgrößen variiert werden oder gezielt Aggregate oder Agglomerate synthetisiert werden. Über eine schnelle Abkühlung der Partikel bzw. der Agglomerate wird garantiert, dass die Pulverpartikel amorph bleiben. Das in dieser Arbeit verwendete Aerosil OX 50 von der Firma Evonik Industries AG wird über den Prozess der pyrogenen Flammhydrolyse synthetisiert und besitzt sphärische Partikel mit einer spezifischen Oberfläche von  $35\text{-}65\text{ m}^2/\text{g}$ , eine mittlere Partikelgröße von  $100\text{ nm}$  und eine Partikeldichte von  $2,2\text{ g/cm}^3$  [20]. In diesem Fall

wird eine vergleichsweise hohe Flammtemperatur benötigt, um die Primärpartikelentwicklung zu ermöglichen und wegen der hohen Schmelztemperatur das Ausbilden von Aggregaten zu vermeiden [21].

## 2.2 Suspensionen

Sowohl im Replika-Verfahren als auch in der Stereolithographie, auf welchen das Augenmerk dieser Arbeit liegt und die in Kapitel 2.3 erläutert werden, ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung der gläsernen Strukturen eine Suspension. Suspensionen sind gemäß Definition im Duden eine *feinste Verteilung sehr kleiner Teilchen eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit*<sup>1</sup> und können ganz unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, die auf ihre Anwendungsbereiche abgestimmt werden können. Eine Suspension ist durch ihren Feststoffanteil, ihre Viskosität und ihre Stabilität gekennzeichnet und ist dann stabil, wenn die Partikel gleichmäßig im Dispersionsmedium über eine längere Zeit verteilt sind [22]. Diese Faktoren hängen zu jeder Zeit von der Herstellung der Suspension sowie von der Verarbeitung der Suspension ab.

Die Stabilität einer Suspension wird erreicht, wenn die Partikel im System homogen verteilt sind und nicht oder nur sehr langsam sedimentieren. Die Partikel in einer Suspension können zusätzlich agglomerieren. Eine Agglomeration der Partikel tritt dann auf, wenn die Anziehung der Partikel zueinander größer ist als ihre Abstoßung oder wenn keine weitere mechanische Barriere aufgebaut werden kann. Agglomerieren die Partikel, können die Agglomerate sedimentieren, wodurch die Viskosität stark ansteigen kann [23]. Eine langsame Sedimentation der homogen verteilten Partikel kann jedoch gewollt sein. Sedimentieren Partikel langsam und gleichmäßig,

---

<sup>1</sup> Duden, 07.09.2020: <https://www.duden.de/rechtschreibung/Suspension>

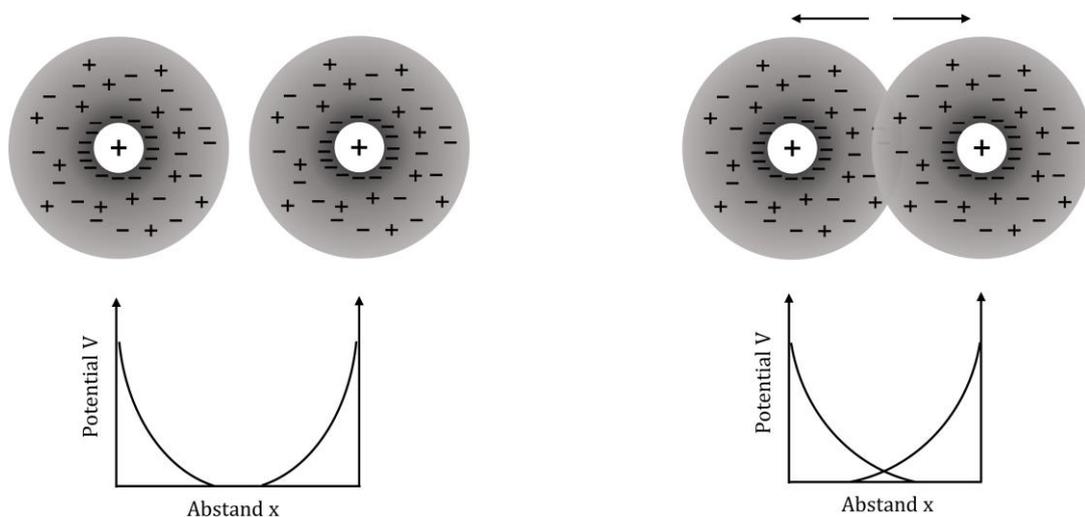
können beispielsweise dichtgepackte Schichten während des Schlickergussverfahrens erstellt werden, die im Falle einer Keramik möglichst fehlerfrei gesintert werden können [24].

Es gibt drei grundlegende Mechanismen, durch welche Partikel in einem Medium stabilisiert werden können: die elektrostatische Stabilisierung, die sterische Stabilisierung und die Verarmungsstabilisierung. Des Weiteren ist eine Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung möglich: die elektrosterische Stabilisierung [25]. Die elektrostatische Stabilisierung basiert auf der Abstoßung von Partikeln durch die Etablierung gleichartig geladener Partikeloberflächen, beispielsweise über eine Variation des pH-Werts, worauf im Folgekapitel 2.2.1 näher eingegangen wird. Eine sterische Stabilisierung kann mit Hilfe von organischen Zusätzen im wässrigen Milieu erreicht werden, wobei sich kettenartige Moleküle an die Oberfläche des Partikels setzen und als Abstandshalter fungieren. Alternativ besteht das Milieu ausschließlich aus Organik, worin sich die Polymerketten an den Partikeln ausrichten, was in Kapitel 2.2.2 erläutert wird.

### **2.2.1 Elektrostatische Stabilisierung**

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf der Abstoßung von Partikeln durch die Ausbildung einer Ionenwolke an der Partikeloberfläche in einem polaren Milieu, wie es in Wasser der Fall ist. Diese sogenannte elektrische Doppelschicht wird aus Co- und Gegenionen gebildet und muss zur Stabilisierung der Partikel in der Suspension eine höhere Abstoßungskraft als die Anziehungskraft der Partikel aufweisen. Dabei schirmt die Oberflächenladung die Partikel voneinander ab. Eine erste Beschreibung von geladenen Teilchen in Lösungen veröffentlichte Helmholtz schon 1879, bei der er annahm, dass sich eine starre Schicht von geladenen Teilchen zwischen Partikeloberfläche und Medium bildet und das Potential dabei linear abfällt [26]. Die Ionenverteilung der Ladungsträger der Partikel wurden von Gouy und Chapman, wie sie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist, schließlich physika-

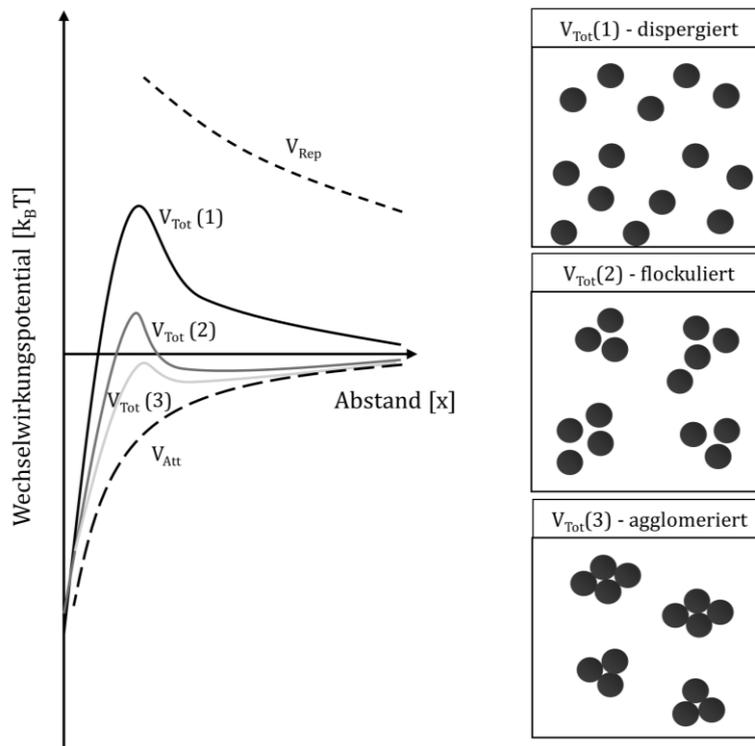
lich detaillierter modelliert [27,28]. Das elektrostatische Potential besitzt sein Maximum an der direkten Partikeloberfläche und fällt in Richtung des Milieus ab. Ist der Abstand der Partikel groß, gibt es keine Überlagerung der Potentiale. Nimmt der Abstand zweier Partikel mit gleicher Ladung ab, überlagern sich die Ionenwolken und die Potentiale bilden abstoßende Kräfte aus, wodurch eine Anziehung und folglich eine Agglomeration der Partikel verhindert wird. Die mathematische Beschreibung der attraktiven und repulsiven Oberflächenpotentiale vereint die DLVO-Theorie, die sowohl von Derjaguin und Landau als auch von Verwey und Overbeek unabhängig voneinander formuliert wurde [29,30].



**Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der diffusen Ionenschicht nach Gouy und Chapman und die dazugehörigen Potentialverläufe [24].**

Das Gesamtwechselwirkungspotential  $V_{Tot}$  ergibt sich aus den attraktiven Van-der-Waals Kräften  $V_{Att}$  und den repulsiven elektrostatischen Kräften  $V_{Rep}$  zwischen zwei Partikeln.

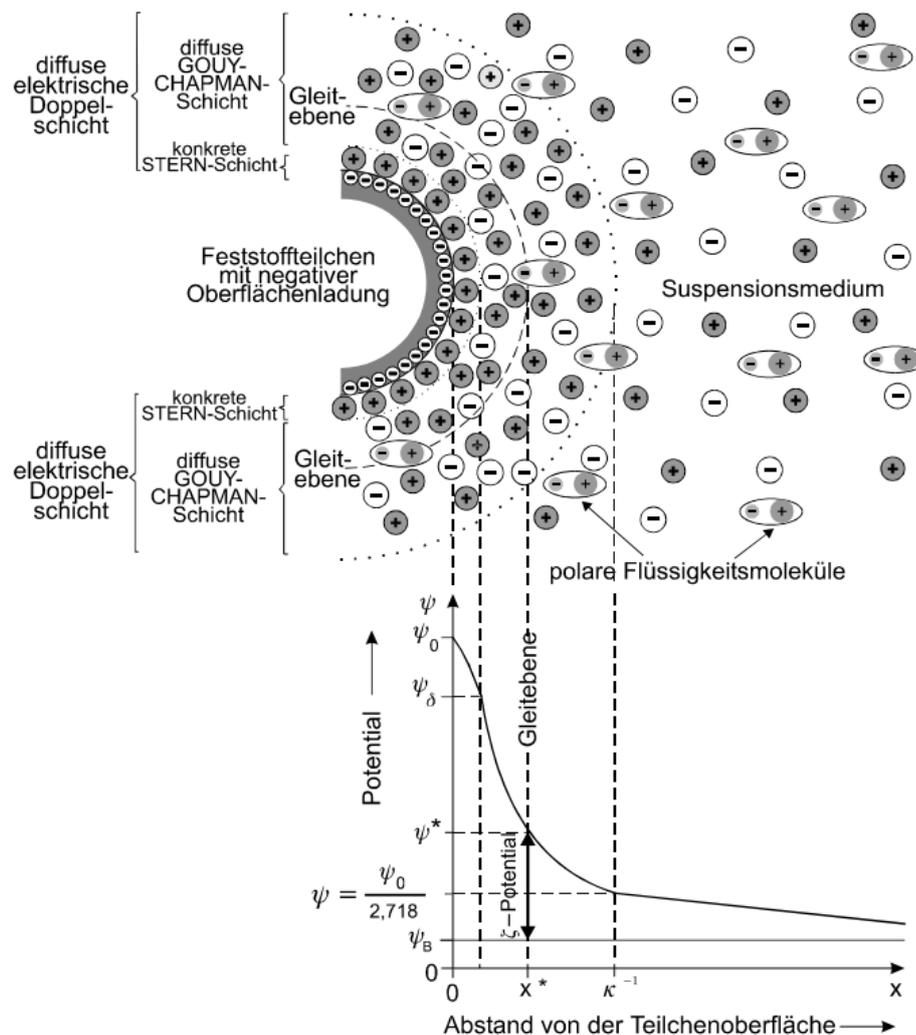
$$V_{Tot} = V_{Att} + V_{Rep} \quad (2.1)$$



**Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des gesamten, des repulsiven und des attraktiven Wechselwirkungspotentials in Abhängigkeit des Abstands und die dazugehörige Verteilung der Partikel in der Suspension [22].**

Das resultierende Gesamtwechselwirkungspotential hat schließlich Auswirkungen darauf, wie sehr sich Partikel in der Suspension stabilisieren lassen. Abbildung 2.3 zeigt das resultierende Gesamtwechselwirkungspotential für drei unterschiedliche Fälle. Der erste Fall beschreibt ein hohes Oberflächenpotential  $V_{\text{Tot}}(1)$  mit einer geringen Ionenkonzentration, wodurch eine weitreichende Abstoßung erreicht wird. Die Partikel stoßen sich folglich ab und dispergieren homogen in der Suspension. Im zweiten Fall sinkt das Oberflächenpotential  $V_{\text{Tot}}(2)$  aufgrund einer höheren Ionenkonzentration. Die hohe Ionenkonzentration führt zu einer Kompression der elektrischen Doppelschicht und es bildet sich ein sekundäres Minimum in der Gesamtwechselwirkungskurve aus. Es bilden sich Agglomerate, zwischen denen eine schwache Anziehung herrscht. Diese können durch eine geringe kinetische Energie, z.B. Rühren, aufgebrochen werden und wieder dispergieren. Im dritten Fall  $V_{\text{Tot}}(3)$

übersteigen die Anziehungskräfte die repulsiven Kräfte, wenn die Ionenkonzentration weiter erhöht wird. Ohne eine ausreichend große Potentialbarriere agglomerieren die Partikel und lassen sich auch nicht mehr redispergieren [22].



**Abbildung 2.4: Modellhafte Darstellung der diffusen elektrischen Doppelschicht und der Verlauf der Potentialdifferenz in Abhängigkeit des Abstands der Teilchenoberfläche im wässrigen Medium [31].**

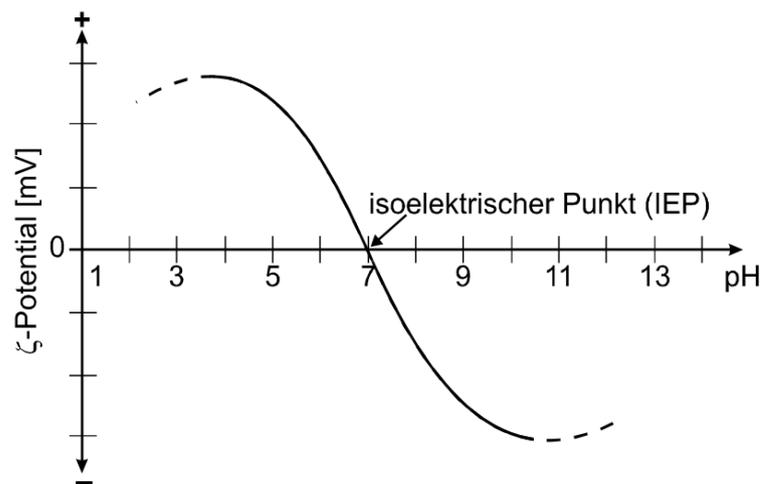
Eine elektrische Doppelschicht an der Partikeloberfläche bildet sich aus einer inneren und einer äußeren Helmholtzschicht. Die innere Helmholtzschicht beschreibt die Gegenionen, die direkt auf der Oberfläche des Partikels adsorbieren. In diesem

Bereich ist der Potentialabfall linear und wird als Stern-Schicht bzw. Stern-Potential bezeichnet [25]. Die äußere Helmholtzschicht definiert die darauffolgende erste diffuse Schicht. Gouy und Chapman beschrieben ein Modell, das eine diffuse Ionenschicht mit abfallendem Potential nach einer e-Funktion einführt und die elektrische Doppelschicht realitätsnäher beschreibt. Otto Stern verband die Überlegungen der Helmholtz-Theorie und des Gouy-Chapman-Modells miteinander, wonach sich eine Schicht mit Gegenionen an der Oberfläche der Teilchen ansiedelt und die restlichen Ionen eine diffuse Ionenschicht ausbilden, wie es Abbildung 2.4 zeigt [32].

Eine Herleitung der mathematischen Beschreibung der elektrischen Doppelschicht wird von Hunter [33] und Horn [34,35] gegeben. Ausgehend von der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung kann die Dicke der gesamten elektrischen Doppelschicht mit seiner diffusen Ionenwolke, die als Debye-Hückel-Länge  $\kappa^{-1}$  definiert ist, abgeschätzt werden (Formel 2.2). Die Debye-Konstante  $\kappa$  ist gleich der Elementarladung  $e$ , der Dielektrizitätskonstante des Mediums  $\epsilon_r$ , der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ , und der thermischen Energie des Systems  $kT$ . Die Ionenstärke  $I$  fasst die Konzentration  $c_i$  und die Wertigkeit  $z_i$  der Ionen mit  $I = \sum c_i z_i^2$  zusammen. Mit der Annahme, dass das Medium ein Elektrolyt bildet, in welchem ausreichend Ionen vorhanden sind, kann die Debye-Hückel-Länge mit Hilfe der Avogadro-Konstante  $N_A$  mit Formel 2.3 abgeschätzt werden [34,35]. Dabei beschreibt die Debye-Hückel-Länge nicht die gesamte Dicke der elektrischen Doppelschicht, sondern den Abstand, an dem das Potential auf den e-ten Teil des Oberflächenpotentials abgefallen ist. Wird nun die Debye-Hückel-Länge als zusätzlicher Radius der Partikel berücksichtigt, resultiert ein effektiver Partikeldurchmesser aus dem Durchmesser der Partikel und dem zweifachen der Debye-Hückel-Länge.

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{2000 e^2 N_A I}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{-1/2} \quad (2.3)$$



**Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Werts. Die Oberflächenladungen können sowohl positiv als auch negativ sein. Am isoelektrischen Punkt neutralisieren sich die Ladungen an der Oberfläche der Partikel [31].**

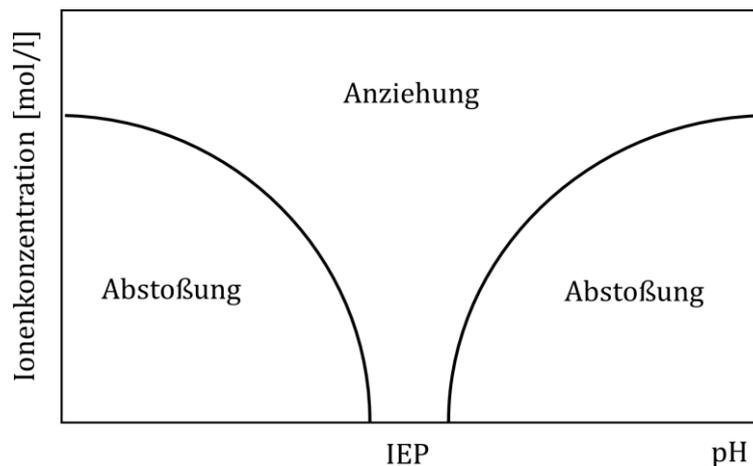
Mit dem pH-Wert und der Elektrolytkonzentration kann die Schichtdicke der elektrischen Doppelschicht auf den Partikeln beeinflusst werden. Das Potential der diffusen Ionenschicht kann mit Hilfe der elektrophoretischen Wandergeschwindigkeit der Partikel im Medium bestimmt werden. Das daraus ermittelte Potential, welches in Abbildung 2.4 gezeigt ist, ist als Zeta-Potential  $\zeta$  definiert [25,33,36].

$$\zeta = u \frac{\eta}{k \varepsilon E} \quad (2.4)$$

Das Zeta-Potential  $\zeta$  bildet sich in Abhängig von der Partikelgeschwindigkeit  $u$ , der Viskosität des Mediums  $\eta$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  und der elektrischen Feldstärke  $E$ . Es wird ein elektrisches Feld an die Suspension angelegt, wodurch die geladenen Partikel sich in Richtung der entgegengesetzten Elektrode bewegen. Nach dem Stokes'schen Gesetz bildet sich in Abhängigkeit der Viskosität des Mediums eine Gegenkraft aus, wodurch ein stationärer Zustand im System entsteht. Schließlich bewegen sich die Teilchen im Dielektrikum mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit, wodurch das Zeta-Potential bestimmt werden kann [37]. Das Zeta-Potential ist dabei vom pH-Wert abhängig, wie es schematisch in Abbildung 2.5 gezeigt ist. Da

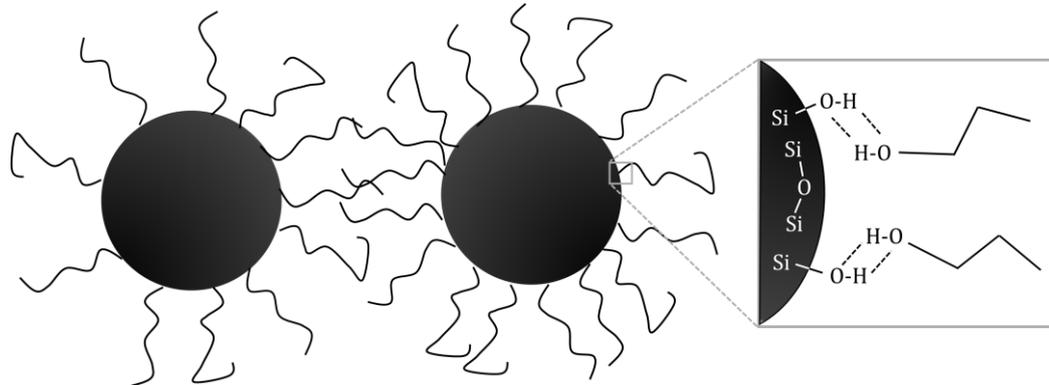
die Oberflächenladungen sowohl negativ als auch positiv sein können, kann das Zeta-Potential in beide Richtungen verlaufen. Am isoelektrischen Punkt (IEP) neutralisieren sich die Ladungen an der Partikeloberfläche und das Zeta-Potential liegt bei null.

Das Stabilitätsdiagramm in Abbildung 2.6 verdeutlicht den Einfluss des pH-Werts und der Ionenkonzentration auf die Stabilität einer wasserbasierten Suspension [38]. Dabei definiert der isoelektrische Punkt eine ausgeglichene Ladung der Oberfläche, wodurch keine Doppelschicht aufgebaut werden kann. Werden die Ionenkonzentration und der pH-Wert so gewählt, dass sich eine elektrostatische Doppelschicht bilden kann, wie es im Stabilitätsdiagramm in den Bereichen der Abstoßung gezeigt ist, kann eine stabile Suspension erreicht werden.



**Abbildung 2.6: Modellhafte Darstellung der Abstoßung und Anziehung der Partikel in einer wässrigen Suspension in Abhängigkeit der Ionenkonzentration und des pH-Werts (nach [38]).**

### 2.2.2 Sterische Stabilisierung



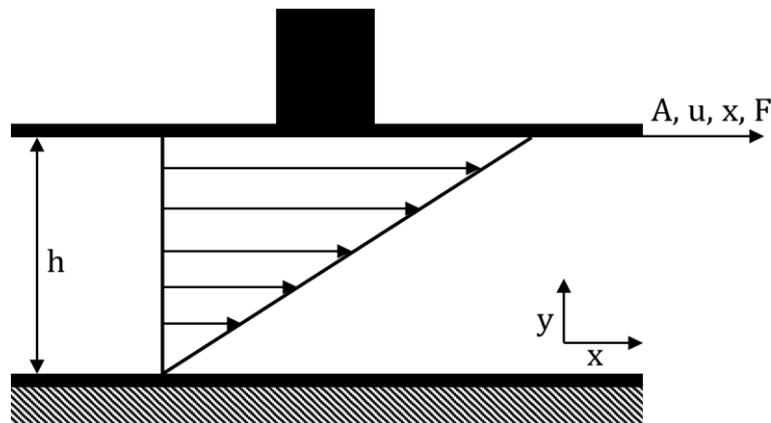
**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung organischer Moleküle, die sich an der Oberfläche des Partikels anlagern und eine sterische Abstoßung erzeugen.

Die sterische Stabilisierung von Partikeln in einem Medium besteht aus der mechanischen Abstoßung durch eine funktionalisierte Oberfläche der Partikel. Langkettige Moleküle lagern sich dabei an die Oberfläche der Partikel an und bilden eine Hülle um die Partikel, wie es modellhaft in Abbildung 2.7 gezeigt ist. Im Falle des Siliziumdioxids gibt es neben der elektrostatischen Wechselwirkung der Partikel in einem polaren Medium zwei Möglichkeiten, die Raghavan et al. in „Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids“ beschreibt [39]: Zum einen kann die Suspension in Abhängigkeit der Stärke der Van-der-Waals Kräfte zwischen den Partikeln in der Suspension gelieren. Bei niedrigen vdW-Kräften bildet sich eine Suspension, mit dispersen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln. Übersteigt die vdW-Kraft die Abstoßung der Partikel beginnt eine Gelierung der Suspension. Die zweite Hypothese von Raghavan et al. ist die Bildung einer Solvatationsschicht um die  $\text{SiO}_2$ -Partikel [39]. Dabei spielt die Wasserstoffbrückenbildungsmöglichkeit eine wesentliche Rolle. Besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass das organische Medium mit den Partikeln interagiert und Wasserstoffbrücken ausbildet, entsteht eine Solvatationsschicht um die  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Das polare Ende der Organik bildet Wasserstoffbrücken mit den Silanol-Gruppen ( $\text{Si-OH}$ ) der  $\text{SiO}_2$ -Partikel. In Abhängigkeit der Länge der organischen Moleküle

wird so eine Solvatationsschicht aufgebaut, es bildet sich eine repulsive Kraft mit kurzer Reichweite und einer Anziehung der Partikel wird entgegengewirkt. Besitzt das Medium nur eine geringe Wasserstoffbrückenbildungsmöglichkeit, geliert das Siliziumdioxid, da die Silanol-Gruppen der Partikel miteinander interagieren.

### 2.2.3 Rheologie

Mit der Charakterisierung der Fließeigenschaften und der Deformation von Fluiden befasst sich die Rheologie. Ihre Aufgabe bezieht sich auf das Messen, Beschreiben und Erklären des Stoffverhaltens unter Einwirkung von Kräften [40]. Rheologische Eigenschaften eines Fluids oder einer Suspension können mit einem Rheometer bestimmt werden, indem sich eine rotierende Platte, der sogenannte Rotor, mit tangentialer Kraft und konstanter Geschwindigkeit über eine ruhende Platte bewegt [41]. Abbildung 2.8 veranschaulicht den Aufbau und gibt die wichtigen einstellbaren Größen an.



**Abbildung 2.8: Aufbau der Platte-Platte-Geometrie und Definition der Grundgrößen der Rheologie im Scherversuch mit der Höhe  $h$ , der Plattenoberfläche  $A$ , der Geschwindigkeit  $u$ , der Wegstrecke  $x$  und der Scherkraft  $F$  (nach [42]).**

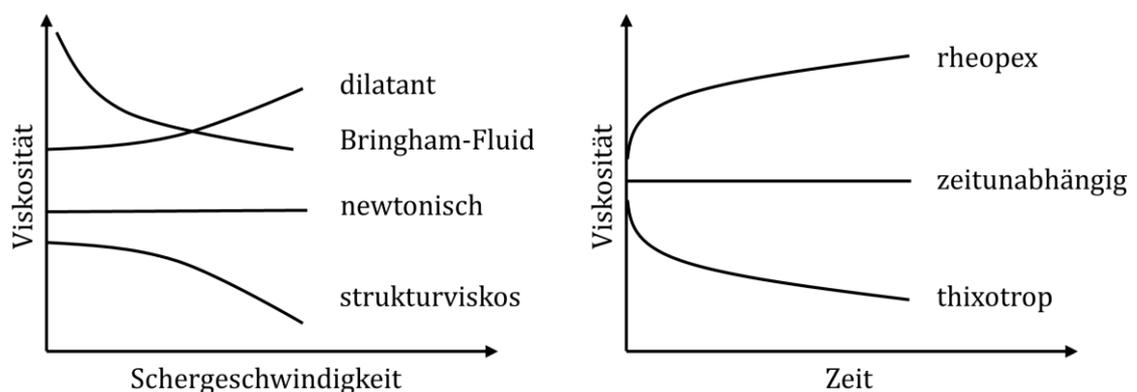
Die im Scherversuch ermittelten Größen sind die Schubspannung  $\tau$ , die Scherung  $\gamma$  und die Schergeschwindigkeit  $u$  bzw. Scherrate  $\dot{\gamma}$ . Ist die Haftbedingung des Fluids an den Platten erfüllt, ergibt sich eine konstante Schubspannung je Volumenelement über die Höhe. Die Schubspannung, Scherung und Scherrate lassen sich mit den zu messenden Parametern der Plattenfläche  $A$  und den Wegstrecken  $x$  und  $y$  ermitteln [41].

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{2.5}$$

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \tag{2.6}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{u}{h} \tag{2.7}$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \tag{2.8}$$



**Abbildung 2.9:** Links: Schematische Darstellung der dynamischen Viskosität newtonscher und nicht-newtonscher Fluide. Rechts: Zeitabhängige Viskosität bei gleichbleibender Schergeschwindigkeit nach [40].

Das Fließverhalten eines Fluids wird meist über die Viskosität beschrieben. Die Viskosität ist definiert als der Widerstand den ein System dem Fließvorgang entgegenwirkt und beschreibt als dynamische Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  das Verhalten des Fluids in Abhängigkeit der Schubspannung und der Scherrate.

Wie in den Formeln 2.5 – 2.8 zu erkennen ist, ist die dynamische Viskosität abhängig von der Schergeschwindigkeit. Im einfachsten Fall ist die Viskosität über die Schergeschwindigkeit konstant, wie es auf der linken Seite in Abbildung 2.9 gezeigt ist, und wird als „Newtonsches Fluid“ bezeichnet. Ändert sich die Viskosität über die Schergeschwindigkeit, wird es als „nicht-newtonsches Fluid“ bezeichnet. Die Viskosität kann sich bei gesteigerter Schergeschwindigkeit erhöhen und zeigt ein dilatantes bzw. scherverdickendes Verhalten. Sinkt die Viskosität über die Schergeschwindigkeit, ist das Fluid strukturviskos bzw. scherverdünnend. Im Falle eines Bingham-Fluids beginnt das Fließen erst nach Erreichen einer Mindestschergeschwindigkeit bzw. einer Fließgrenze und verläuft anschließend linear [40].

Wird das Fluid mit einer konstanten Scherrate geschert, kann der zeitliche Faktor ebenfalls einen Einfluss auf die Viskosität des Fluides haben. Steigt die Viskosität über die Zeit, wird das Fluid rheopex genannt. Sinkt die Viskosität, ist das Fluid thixotrop. Dabei ist wichtig zu unterscheiden, dass strukturviskos und thixotrop unterschiedliche Materialeigenschaften sind, da die Thixotropie zeitabhängig ist, die Strukturviskosität jedoch nicht.

Die Rheologie von Nano-Suspensionen im Kontext von nicht-newtonschen Flüssigkeiten wurde u.a. durch Wozniak et al. [21] und Raghavan et al. [39] erforscht. In den Untersuchungen werden Flüssigkeiten gegenübergestellt, die hohe oder niedrige Wasserstoffbindungen aufweisen können. So kann ein stabiles Silika-Sol erzielt werden, wenn eine starke Wasserstoffbindungsflüssigkeit (engl. „strongly H-bonding liquid“) verwendet werden. Hierbei bildet sich eine Solvationsschicht um die Silika-Partikel, die die anziehenden Van-der-Waals Kräfte der Silika-Partikel übersteigt. Bei „weakly H-bonding liquids“ ist die Bildung dieser Solvationsschicht nicht möglich. Es bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen den Partikeln und eine

Gelierung der Suspension findet statt [39]. Wozniak et al. unterscheidet hier vor allem polare und unpolare Flüssigkeiten [21]. Während in polaren Flüssigkeiten durch die Bildung der Solvatationsschicht hohe Feststoffgehalte von über 40 Vol.-% für nanoskaliges Siliziumdioxid erreicht werden können, ist bei unpolaren Flüssigkeiten bei 15 Vol.-% das Maximum erreicht. In Wozniak et al. [21] wird zudem eine kritische Scherrate als „Scherrate, bei der scherverdickendes Verhalten stattfindet“ (engl.: „the critical shear rate is defined as the shear rate at which shear thickening begins to occur“) definiert. Wird diese erreicht, übersteigen die Scherkräfte zwischen den Partikeln die Kräfte der Solvatationsschicht und es kommt zu einem Anstieg der Viskosität der Suspension.

## **2.3 Formgebungsverfahren**

Heutzutage gibt es viele Formgebungsverfahren, die zur Herstellung von Glas und Keramiken verwendet werden. Darunter zählen direkte Formgebungsverfahren wie der Schlickerguss und der Spritzguss oder auch das Floating-Verfahren, welches zur Herstellung von Gläsern im großen Maßstab verwendet wird. Speziell für poröse Strukturen werden Methoden angewandt, welche auf einer Ausgasung und Aufschäumung oder auf spinodaler Entmischung basieren [6,43]. Zwei alternative Prozesse, die noch nicht zur kommerziellen Herstellung von Gläsern verwendet werden oder gerade noch am Anfang stehen, sind das Replika-Verfahren nach Schwartzwalder und der stereolithographische Druck.

### **2.3.1 Das Replika-Verfahren nach Schwartzwalder**

Das Replika-Verfahren hat seinen Ursprung im 1963 eingereichten Patent von Schwartzwalder und Somers mit dem Titel “Method of Making Porous Ceramic Articles“ [3]. Darin wird die Herstellung von offenporösen Keramiken beschrieben, die

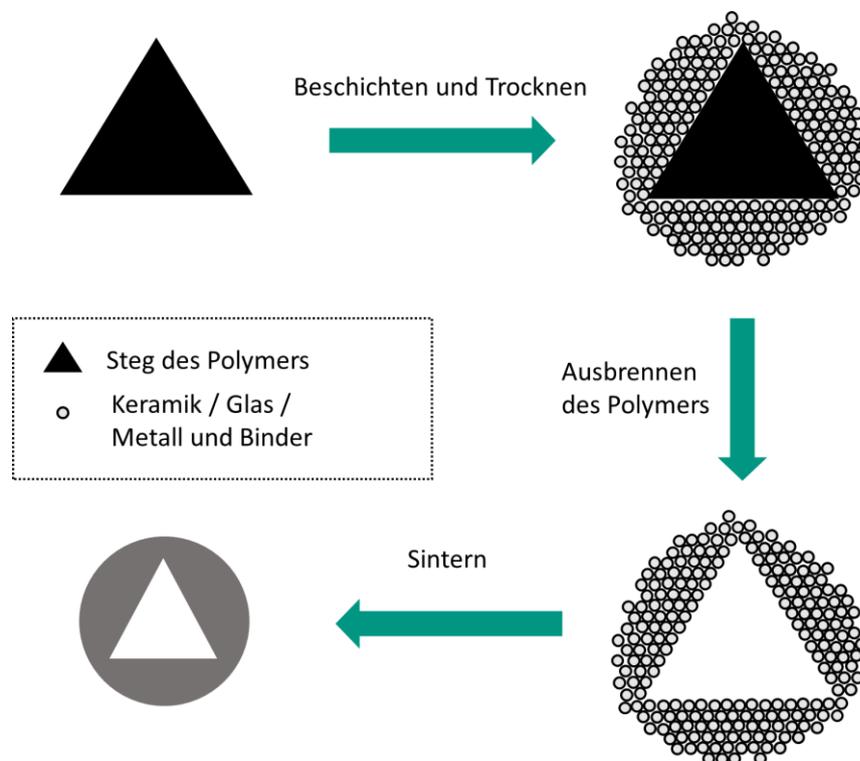
mit Hilfe einer formgebenden Struktur, einem sogenannten Template, erstellt werden können. Dieses Verfahren wird heutzutage zur Herstellung hochporöser Schäume aus Keramik und Metall verwendet [44–46].

Schon im Patent von Schwartzwalder und Somers wird eine große Variation an Keramiken, wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder Mullit vorgestellt, worüber zu dieser Zeit erstmals solche offenporösen keramischen Strukturen hergestellt werden konnten. Ebenfalls eröffnet das Replika-Verfahren neue Anwendungsmöglichkeiten durch das Erreichen sehr hoher Porositäten bei ausreichend hoher Stabilität. Die offenporösen Schwammstrukturen können u.a. als Filter für metallische Schmelzen oder Supportstrukturen für katalytische Materialien mit hoher Hitzebeständigkeit dienen [3]. Abbildung 2.10 fasst den Prozess zusammen, so wie er in dieser Arbeit angewendet wird. In dieser Arbeit wird ausschließlich Siliziumdioxid anstatt der Keramiken von Schwartzwalder et al. verwendet.



**Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf des Replika-Verfahrens nach Schwartzwalder und Somers [3].**

Das Template der Polymerstruktur gibt grob die Struktur des Replikas vor [47–49]. Der Polymerschwamm kann sowohl eine Anisotropie als auch eine Variation in der Zellengröße und Stegdicke aufweisen. Diese werden durch das Replizieren übernommen, aber nicht exakt geometrisch umgesetzt. Beeinflusst wird die Struktur der Stege und die Größe der Zellen im fertigen Schwamm durch die Beschichtungseigenschaften, wie der Dicke der beschichteten Schicht, und den thermischen Ausbrenn- und Sinterprozess.



**Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Stegs im Profil. Die typische Dreiecksform des Stegs ist gezeigt, welche als innere Porosität im Steg bestehen bleibt.**

Abbildung 2.11 zeigt eine schematische Darstellung des Replika-Verfahrens für den Querschnitt eines Stegs. Dabei ist zu erkennen, dass ein Polymersteg durch das Aufschäumen in der Herstellung des Polymertemplates im Profil typischerweise annähernd eine Dreiecksform besitzt. Über eine stabilisierte Suspension mit angepasster

Viskosität und einem möglichst hohen Feststoffanteil, wird der Steg mittels Tauchbeschichtung beschichtet. Dabei wird das Polymer mit der Suspension gefüllt und anschließend die überflüssige Suspension aus den Zellen abgestreift. Es bildet sich eine Suspensionsschicht rund um die Stege des Polymers.

Die Schicht kann nun in Dicke und Form in Abhängigkeit des Feststoffanteils und der Viskosität der Suspension variieren [50]. Für den Fall einer wässrigen Suspension folgt im Anschluss ein Trocknungsschritt, wodurch das Wasser verdunstet und der Feststoff sich mit dem Anstieg der Viskosität der Schicht umlagert und verdichtet [51]. Im Schema wird eine nahezu runde Beschichtung erreicht. Im kritischen Schritt des Ausbrennens wird das Polymer in Luftatmosphäre zersetzt. Die Zersetzungsprodukte entweichen gasförmig an den dünnen Porenkanälen zwischen den Feststoffpartikeln des Stegs und ein keramischer Grünkörper entsteht. Dabei haften die Partikel mit Hilfe des Binders aneinander oder sind bei angepasst hoher Temperatur „angesintert“, wodurch eine ausreichend hohe Stabilität des Grünkörpers erreicht wird. Da die Grünkörper nichtsdestotrotz sehr instabil sein können, ist eine homogene Beschichtung mit ausreichend hoher Schichtdicke notwendig, sodass die Schwämme in diesem Stadium des Prozesses nicht zerfallen und ihre Form verlieren. Hier können temporär Bindemittel unterstützend eingesetzt werden. Sowohl das Volumen des Bauteils, als auch das Volumen der Stege verringert sich, nachdem der Grünkörper gesintert wurde. Idealerweise sintern die Partikel dicht zusammen. Die Dreiecksstruktur bleibt als geschlossene Pore im gesinterten Steg vorhanden und kann auch durch die Sinterschrumpfung nicht oder nur teilweise eliminiert werden. Das bedeutet, dass die Stege des Replikas nach dem Replika-Verfahren eine innere poröse Struktur aufweisen, welche die Gesamtporosität der Struktur erhöht. Die Gesamtporosität ist folglich definiert als Porosität der Stege und Porosität der Schwammstruktur, wobei zwischen offener Schwammoporosität und geschlossener Stegporosität unterschieden werden kann [52,53].

In weiteren Schritten ist es möglich die Schwämme weiterzuverarbeiten, um sie beispielsweise zu funktionalisieren. So können die Schwämme mehrfach mit dem gleichen Material beschichtet werden, sodass die Stegdicke erhöht oder Defektstellen

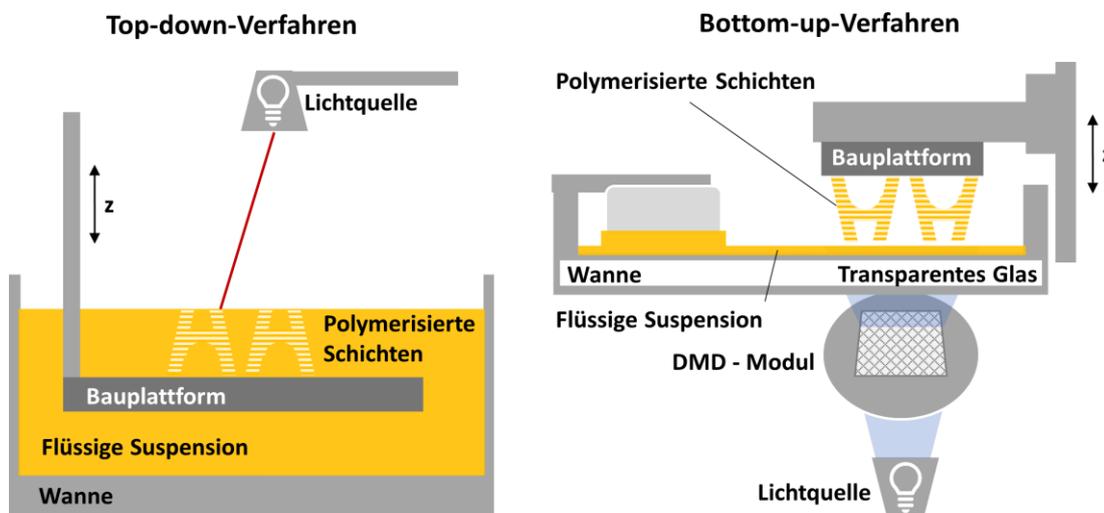
gefüllt werden und so sich folglich die Stabilität des Schwamms erhöhen kann. Alternativ kann die Oberfläche mit einem weiteren Material beschichtet werden, so dass diese funktionalisiert wird und so beispielsweise katalytisch aktiv wird [52,54].

### 2.3.2 Das Verfahren der Stereolithographie

Die Stereolithographie (meist mit *SL* oder *SLA* in der Literatur abgekürzt) ist ein Verfahren im Bereich der Generativen Fertigung (engl.: Additive Manufacturing, AM), welches heutzutage zur Erstellung hochkomplexer Bauteile für verschiedene Materialklassen verwendet werden kann [55–57]. 1986 patentierte Chuck Hull das Prinzip der Stereolithographie, welches die schichtweise Aushärtung und den Stapelaufbau eines Bauteils realisieren lässt [58]. Das Patent beinhaltet zudem beide stereolithographischen Bauweisen, auf welche stereolithographische Drucker ausgerichtet sind: Die Bottom-up- und die Top-down-Bauweise.

Grundlegend basiert das Verfahren der Stereolithographie, der schichtweise Aufbau, auf der Lithographie, also auf der chemischen Veränderung einer Struktur durch Wärme oder Strahlung. Die Lithographie, eine Wortbildung aus *Stein* (grie.: lithos) und *schreiben* (grie.: graphein), wurde zu Beginn des 19. Jahrhunderts zur Vervielfältigung von Zeichnungen und Mustern verwendet. Im Laufe der Zeit entwickelte sich aus der Lithographie die Photolithographie, die einen wichtigen Bestandteil der Herstellung von elektrischen Systemen, wie beispielsweise Leiterbahnen auf Platinen oder in elektronischen Chips, darstellt [59,60]. Basierend auf einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder des Auslösens eines lichtempfindlichen Photoresists, können Schichten, auch im Nanometerbereich, strukturiert werden [61]. Üblicherweise wird hierbei die Struktur von einer Maske vorgegeben, sodass der Photoresist nur teilweise verändert wird und sich so bestimmte Muster bzw. Bauteile herstellen lassen.

Die Stereolithographie adaptiert die Grundlagen der Lithographie und basiert auf der chemischen Veränderung bzw. Polymerisation von Schichten, die im Schichtverbund ein Bauteil realisieren [62]. Im Top-down-Verfahren (Abbildung 2.12, linke Seite) wird die erste Schicht des Bauteils auf der Bauplattform gedruckt. Die Bauplattform befindet sich währenddessen in der zu druckenden Suspension und stellt die Schichthöhe in z-Richtung über den Abstand der Bauplattform zur Suspensionsoberfläche ein. Im Top-down-Verfahren wird meist ein Laser zur Polymerisierung der Schicht verwendet, der über die Oberfläche gerastert wird. Im nächsten Schritt fährt die Bauplattform nach unten in die Suspension, beschichtet die Oberfläche der zuletzt gedruckten Schicht und stellt wieder mit dem Abstand zur Suspensionsoberfläche die Schichthöhe der nächsten Schicht ein. Diese Abfolge wird wiederholt, bis das Bauteil fertig gedruckt ist. Im Anschluss wird die Bauplattform aus der Suspension gefahren und die Restsuspension von den gedruckten Bauteilen entfernt.



**Abbildung 2.12: Zwei stereolithographische Varianten: Links: Das Top-down-Verfahren. Rechts: Das Bottom-up-Verfahren**

Im Bottom-up-Verfahren (Abbildung 2.12, rechts) wird Suspension in eine Wanne gegeben und durch eine Drehung der Wanne und der Scherung an der Rakel homo-

gen in der Wanne verteilt. Die Bauplattform wird von oben in die Suspension eingetaucht, sodass die Suspension die Bauplattform von unten beschichtet. Über den Abstand zwischen Bauplattform und Wannensboden wird die zu druckende Schichtdicke definiert. Die Lichtquelle ist unter der Druckwanne platziert, sodass die Suspension durch ein transparentes Glas in der Wanne polymerisiert werden kann. Als Maske wird ein Mikrospiegelarray (engl.: digital micromirror device, DMD) verwendet, welches eine Anordnung kippbarer Mikrospiegel enthält, die elektronisch ein- und ausgeschaltet werden können. Dabei ändert sich ihre Position und das Licht wird in Richtung der Wanne geleitet (ein) oder eben nicht (aus). So kann definiert werden, welches Pixel in der jeweiligen Schicht polymerisiert und welches Pixel nicht polymerisiert wird. Die Belichtung der Pixel erfolgt in diesem Fall gleichzeitig über die komplette Schicht. Ist eine Schicht erstellt, kippt die Glasplattform ab, um die gedruckte Schicht von der Glaswanne zu lösen, und die Bauplattform fährt in z-Richtung aus der Suspension heraus. Anschließend wird ein neuer Abstand zwischen Druckwanne und letzter polymerisierter Schicht eingestellt, sodass eine weitere Schicht auf dem Bauteil erstellt werden kann. Währenddessen dreht die Wanne, schert die Suspension an der Rakel und verteilt diese wieder homogen in der Wanne. Dieser Prozess wird so oft wiederholt, bis das Bauteil fertig gedruckt ist und die Bauteile von der Bauplattform entfernt werden können [63,64].

Beide Verfahren werden in der Wirtschaft und Wissenschaft (z.B.: Top-down: 3D Ceram, Bottom-Up: Lithoz) verwendet und weisen spezifische Vor- und Nachteile auf. Das Top-down-Verfahren besitzt den Vorteil, eine homogene Suspensionsoberfläche auf dem Bauteil zu erreichen, da die zu druckende Schicht ausschließlich eine Grenzfläche zwischen Druckschicht und Druckplatte besitzt und so weniger Spannungen in der Schicht auftreten können. Zudem besteht keine hohe rheologische Beanspruchung während des Druckprozesses auf die Suspension, wodurch eine hohe Toleranz der Viskosität erreicht wird. Ein großer Nachteil ist jedoch die hohe Füllmenge an Suspension, die während des Prozesses benötigt wird. Je höher die Bauteile gedruckt werden, desto größer muss das Füllvolumen sein, wodurch sich ein hoher Materialverbrauch ableitet. Kommt es zu Druckfehlern in der Suspension, bei-

spielsweise durch eine Überpolymerisierung der Suspension, oder zur Verunreinigung an der Oberfläche, kann schnell die gesamte Suspension unbrauchbar werden. Im Vergleich zum Top-down-Verfahren wird im Bottom-up-Verfahren nur ein Bruchteil der Menge an Suspension benötigt, da nur eine dünne Schicht an Suspension, die abhängig von der gedruckten Schichtdicke meist maximal einige Mikrometer aufweist, in der Wanne vorhanden sein muss. In diesem Fall ist jedoch eine Homogenisierung der Suspension in der Wanne notwendig, die über die Verwendung von niedrigviskosen Suspensionen erreicht werden kann. Durch die Installation eines Rakelsystems können auch scherverdünnende Suspensionen mit anfänglich höheren Viskositäten verwendet werden. Dieser Schritt des Prozesses ist wichtig, um auch Suspensionen mit hohem Feststoffanteil drucken zu können. Im Bottom-up-Verfahren haftet jede gedruckte Schicht sowohl an der Druckplatte als auch am Wannensboden. Um ein effizientes Ablösen der Schicht vom Wannensboden zu ermöglichen, wird dieser über einen Mechanismus in einem Winkel abgekippt. Die Schicht wird folglich nicht auf einmal abgelöst und kann so schonend vom Wannensboden entfernt werden.

### **2.3.3 Stereolithographie von Keramiken und Glas**

Der Prozess der Stereolithographie bietet die Möglichkeit zur Erweiterung der Formgebungsverfahren von Keramiken und Gläsern. Übliche Verfahren zur Herstellung von Keramiken sind Extrusion, Spritzguss, Pressen, Folien- oder Schlickergießen. Die mechanische Nachbearbeitung von Keramiken ist im Grünzustand üblich und möglich, aber oft auch mit hohen Kosten in der Grün- oder Hartbearbeitung verbunden. Gläser werden neben Blas- und Pressverfahren auch großflächig über Floating-Verfahren erstellt oder können u.a. nanoporös über spinodale Phasentrennung erzeugt werden. Jedes Verfahren zur Glasherstellung stößt jedoch an seine Grenzen, wenn es zur Realisierung von komplexen Geometrien von Bauteilen kommt. Als Grundsatz in der Stereolithographie gilt eine weitestgehend große Frei-

heit der Formgebung, wodurch sich komplexe Geometrien realisieren lassen. Basierend auf dem stereolithographischen Druck von Polymeren, kann auf die Realisierung dieser komplexen Bauteile Bezug genommen werden [65,66].

Die Stereolithographie von Keramiken ist mittlerweile ebenfalls gut untersucht und zeigt auf, dass keramische Partikel die rheologischen Eigenschaften der organischen Suspensionen oder auch die Polymerisation der Organik sehr stark beeinflussen können. Halloran gibt hierzu in seinem Reviewpaper „Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerisation“ einen Überblick der Grundsätze zur Stereolithographie [67].

### 2.3.3.1 Aushärtetiefe und Dämpfungslänge

Der Feststoffanteil und das verwendete Glas- oder Keramikpulver beeinflussen die Rheologie der Suspension sowie die Polymerisationseigenschaften während des stereolithographischen Druckprozesses. Ein wichtiger Parameter, der bei der schichtweisen Aushärtung zu tragen kommt, ist die Aushärtetiefe  $C_d$  der Suspension. Die Abnahme der Intensität des Lichtstrahls im Medium lässt sich mit dem Lambert-Beerschen Gesetz, angewandt auf die Polymersuspension, wie folgt ausdrücken [15]:

$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E}{E_c}\right) \quad (2.9)$$

Mit der Dämpfungslänge  $D_p$ , der Bestrahlungsenergie  $E$  und der kritischen Aushärteenergie  $E_c$ , mit welcher der Gelpunkt der Suspension erreicht ist. Die Dämpfungslänge  $D_p$  ist charakteristisch für die polymerbasierte Suspension mit einem Feststoffgehalt  $\Phi$  [15]. Sie beschreibt die Dämpfung der Strahlung, welche über Absorber zur Reduzierung der Energie oder Photoinitiatoren zur Generation von Radikalen erfolgt. Zudem kann die Strahlung an Partikeln im System gestreut werden. Die Streuung der Strahlung ist dabei abhängig von der Art und Größe der Partikel, deren Feststoffanteil im System und dem Unterschied der Brechungsindizes

zwischen Partikeln und Medium. Die Dämpfungslänge  $D_p$  ist also abhängig von der Streuung und der Absorption des Systems und kann mit Formel (2.10) beschrieben werden [67].

$$\frac{1}{D_p} = S + (1 - \Phi)(\varepsilon_p c_p + \varepsilon_d c_d) \quad (2.10)$$

Die Dämpfungslänge  $D_p$  wird über die molaren Extinktionskoeffizienten des Photoinitiators  $\varepsilon_p$  und eines weiteren optionalen Absorbers  $\varepsilon_d$ , der Konzentration des Photoinitiators  $c_p$  und des Absorbers  $c_d$ , dem Feststoffanteil  $\Phi$  und des Streufaktors  $S$  definiert. Der Streufaktor  $S$  ist dabei umgekehrt proportional zur Streulänge  $1/S$ . Die Beschreibung der Streuung in einer Suspension ist nicht trivial, kann jedoch unter Berücksichtigung und experimenteller Bestätigung [68,69], in Abhängigkeit des Feststoffanteils und des maximalen Feststoffanteils  $\Phi_{max}$ , mit Formel 2.11 beschrieben werden [67,70].

$$S(\Phi) = \beta\Phi - \left(\frac{\beta}{2\Phi_{max}}\right)\Phi^2 \quad (2.11)$$

Mit dieser Abschätzung kann die Dämpfungslänge in Abhängigkeit des Feststoffanteils wie folgt angegeben werden:

$$\frac{1}{D_p} = \varepsilon_p c_p + \varepsilon_d c_d + (\beta - \varepsilon_p c_p - \varepsilon_d c_d)\Phi - \left(\frac{\beta}{2\Phi_{max}}\right)\Phi^2 \quad (2.12)$$

Der Fitparameter  $\beta$  berücksichtigt Unterschiede in den Brechungsindizes des Füllstoffs und des organischen Materials. Die Dämpfungslänge ist schließlich abhängig von der Absorption des Photoinitiators und weiterer Absorbermaterialien. Zusätzlich wird der Einfluss der Absorption des Keramikpulvers und dessen Feststoffanteil berücksichtigt, was bei bestimmten Wellenlängen zu stark erhöhter Absorption der Strahlung führen kann. Ist die Absorption der Partikel sehr groß, wie es bei SiC oder

TiO<sub>2</sub> der Fall ist, kann die homogene Polymerisation durch eine zu geringe Polymerisationstiefe erschwert werden.

$$D_p \sim \frac{2}{2,303 \varepsilon_p c_p} \quad (2.13)$$

Eine weitere Abschätzung der Aushärtetiefe beschreibt Lee et al. ausgehend von Rangelgleichungen der Polymerisationsreaktion in Abhängigkeit der Photoinitiatorkonzentration [71]. Dabei wird eine kritische Aushärtetiefe hergeleitet, die unabhängig von einer kritischen Energie  $E_c$  ist, aber nichtsdestotrotz in Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten und der Konzentration des Photoinitiators steht. Mit diesem Ansatz lässt sich die Aushärtetiefe  $D_p$  vereinfacht mit Formel (2.13) abschätzen.

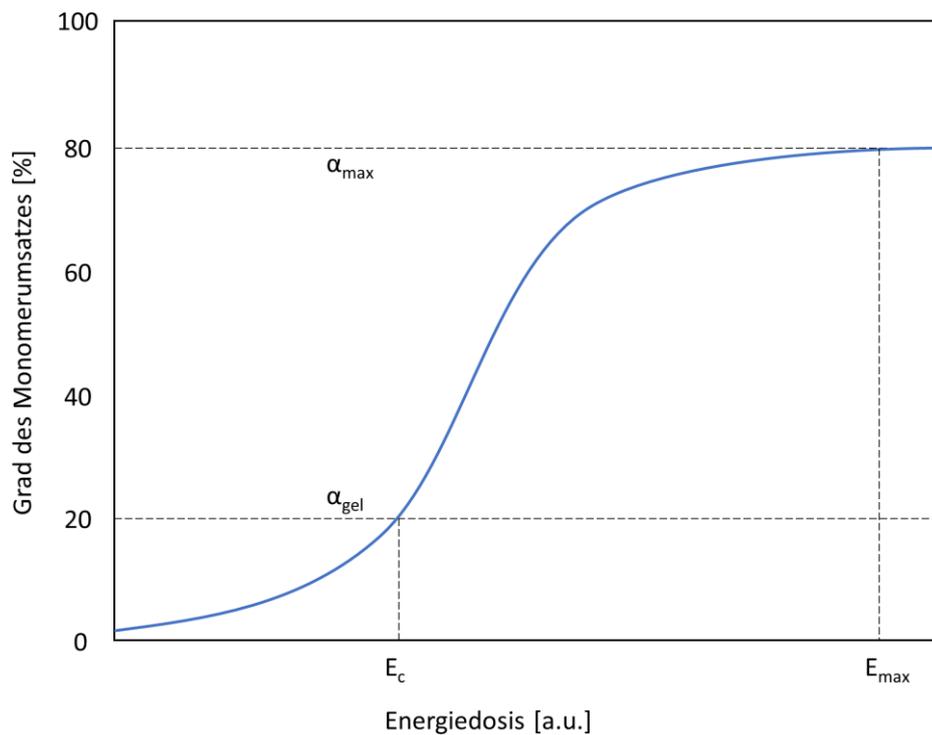
### 2.3.3.2 Photopolymerisation

Die Photopolymerisation wird dadurch initiiert, dass Energie in Form von Strahlung in das Polymergemisch gelangt und darin umgesetzt wird. Die radikalische Polymerisation, die während des Prozesses der Stereolithographie vonstattengeht, ist eine Abfolge von drei essentiellen Schritten: Die Initiierung, das Kettenwachstum und der Abbruch [72,73]. Im ersten Schritt, der Initiierung, werden freie Radikale gebildet, indem in einem Atom oder einem Molekül ungepaarte Elektronen generiert werden. Das Molekül absorbiert Strahlungsenergie bzw. thermische Energie und gelangt in einen angeregten Zustand, in welchem entweder Wasserstoff abgespalten wird oder ein zeitlich begrenzter energetischer Übergang ( $n$ - $\pi$ -Übergang) erreicht wird [74,75]. Kann die Energie nicht vom zu vernetzenden Monomer absorbiert werden, werden zusätzlich geeignete Absorbermoleküle verwendet, durch welche die Initiierung der Radikalisierung beginnt. Diese Absorbermoleküle werden im Folgenden Photoinitiatoren genannt. Sie absorbieren die Energie, werden radikalisiert und können schließlich eine ungesättigte Kohlenstoffbindung des Mono-

mers aufbrechen. Im zweiten Schritt, dem Kettenwachstum, binden sich radikalisierte Monomerketten bzw. Polymerketten aneinander und erhöhen die Kettenlängen der Gesamtmoleküle. Dabei kann es abhängig vom Polymer zu Längen- und Quervernetzungen kommen, wodurch die zuvor flüssige Suspension in kurzer Zeit aushärtet. Im dritten und letzten Schritt, dem Abbruch, kommt es zum Stopp der Polymerisierung, indem Radikale rekombinieren und dabei kein weiteres Radikal bilden.

Das Ergebnis der Polymerisation kann von einigen Faktoren beeinflusst werden. Wesentlich hierbei ist, ob das Monomer eine oder mehrere funktionale Gruppen enthält. Enthält ein Monomer ausschließlich eine funktionale Gruppe, entstehen unverzweigte Polymerketten, die thermoplastische Eigenschaften aufweisen. Monomere mit einer höheren Anzahl an funktionalen Gruppen polymerisieren an mehreren Stellen und begünstigen Quervernetzungen [76]. Inhibitoren beeinflussen die Polymerisation, da Radikale aufgefangen werden können und die Wahrscheinlichkeit für einen Reaktionsabbruch erhöhen. Das führt dazu, dass sich vermehrt kürzere Ketten ausbilden. Inhibitoren können gezielt eingesetzt werden, um eine bestimmte Kettenlänge zu erreichen.

Die Konzentration von Photoinitiatoren und deren Zusammensetzung kann einen wesentlichen Einfluss auf den Polymerisationsgrad bewirken, da sowohl die Anzahl der Radikale als auch die Lebensdauer der aktiven Initiatoren beeinflusst werden kann [75,77]. Ebenfalls beeinflusst der Polymerisationsgrad die Polymerisationsgeschwindigkeit selbst, wie es der Trommsdorf-Norrish-Effekt beschreibt. In diesem Fall wird ein System betrachtet, in dem nur ein reines Monomer vorliegt. Dabei ist der Reaktionsumsatz zu Beginn bei niedrigem Polymerisationsgrad niedrig. Durch die geringe Beweglichkeit der wachsenden Polymerketten sinkt die Wahrscheinlichkeit von Kettenabbruchsprozessen und die Radikale führen vermehrt zu weiterer Polymerisation bis der Gelpunkt des Systems erreicht wird [78].



**Abbildung 2.13: Schematischer Verlauf des Umsatzes eines Monomers über die eingestrahlte Energiedosis [67].**

Die Polymerisation im Schichtaufbau, wie sie in der Stereolithographie stattfindet und deren Kinetik vom keramischen Füllstoff abhängt, variiert mit unterschiedlicher Energie. Abbildung 2.13 zeigt den schematischen Verlauf des Umsatzes von Doppelbindungen eines Monomers in Abhängigkeit der Energiedosis. Bis zum Erreichen des Gelpunkts ( $\alpha_{gel}$ ) steigt der Umsatz exponentiell an. Die Viskosität der Suspension nimmt ebenfalls zu, bis sich am Gelpunkt ein stabiles Netzwerk ausbildet. Nach Halloran et al. liegt dieser bei etwa 20 % Umsatz [67]. Über eine höhere Energie steigt der Umsatz zunächst linear an und nähert sich einem Umsatz von 80 % an. Bei zunehmender Viskosität ist die Mobilität der Radikale zunehmend eingeschränkt, wodurch eine weitere Vernetzung nicht möglich ist.

### 2.3.4 Thermische Nachbehandlung

Die thermische Nachbehandlung ist ein fundamentaler Schritt zur Vollendung von Bauteilen, sowohl im Replika-Verfahren als auch in der Stereolithographie. Dabei unterscheidet sich jedoch der Ausbrennprozess des Replika-Verfahrens vom Entbinderungsprozess der Stereolithographie. Im Replika-Verfahren ist es notwendig das Polymertemplate, das in dieser Arbeit aus Polyurethan besteht, so zu zersetzen, dass die Schwammstruktur des Grünkörpers nicht verloren geht. Die thermogravimetrische Analyse von Polyurethan zeigt, dass es sich bis 630 °C vollständig zersetzt und im Bereich von 250 °C bis 350 °C die größten Masseverluste aufweist [79]. Bei hoher Partikeldichte des Feststoffs auf der Oberfläche und mit Hilfe von Bindern, gelingt es einen stabilen Grünkörper nach dem Ausbrenn-Prozess zu behalten. Der Entbinderungsprozess in der Stereolithographie ist dabei etwas komplexer, da der Vernetzungsgrad und die Homogenität des Feststoffs im vernetzen Polymer von vielen Parametern abhängt. So haben die Auswahl der Monomere, die Konzentration an Zusatzmaterialien wie Initiatoren oder Inhibitoren und die Druckparameter einen großen Einfluss auf den Vernetzungsgrad. Ein zu schnelles Zersetzen und Abdampfen des Polymers kann zu Rissen und zur Blasenbildungen führen [39,80].

Der zweite thermische Schritt, der für beide Verfahren notwendig ist, ist das Sintern. Sintern definieren *Salmang und Scholze* als Temperaturbehandlung, durch die „eine Verfestigung bzw. Verdichtung des aus kompaktierten Pulverteilchen bestehenden Grünkörpers zum mehr oder minder dichten Erzeugnis“ erreicht wird [81]. Die Triebkraft des Sinterns ist dabei den Zustand der geringsten freien Enthalpie zu erreichen. Kleine Partikel besitzen hierbei eine hohe Oberflächenenergie. Wird die Temperatur ausreichend erhöht, können Materialtransportmechanismen gestartet werden, durch welche die Partikel durch ihre eigene Triebkraft sintern und verdichten. Grundlegend ist Sintern in drei Stadien aufgeteilt: Das Anfangsstadium, das Zwischenstadium und das Endstadium. Im Anfangsstadium bilden sich Sinterhalse zwischen den Partikeln aus und eine geringe Schrumpfung von etwa 5 % setzt ein. Im Zwischenstadium kommt es zu einer starken Schwindung auf etwa 80 – 90 % der

relativen Dichte, da die Partikel über Transportmechanismen sich miteinander Verbinden und dabei ihre ursprüngliche Form verlieren. Im Endstadium, bei dem meist eine isotherme Temperatur herrscht und diese über eine gewisse Zeit gehalten wird, kommt es zu einer Endverdichtung und Kornwachstum. Übliche Sintertemperaturen liegen im Bereich von 70 bis 80 % der Schmelztemperatur (in Kelvin), wobei Kristallstruktur und Korngröße mit der Temperatur, Haltezeit, Aufheiz- und Abkühlrate beeinflusst werden können [81]. Im Zwei-Teilchen-Modell wird die Oberflächen-, Volumen- und Korngrenzdiffusion, sowie das Verdampfen und Wiederkondensieren einzelner Atome und Leerstellen während des Festphasensinterns beschrieben [81]. Eine spezielle Variante des Sintervorgangs ist das viskose Fließen.

Viskoses Fließen definiert eine Sinterhalsbildung, in der sich neben der festen Phase eine zeitlich begrenzt entstehende flüssige Phase bildet [82,83]. Das Siliziumdioxid-Nanopulver, welches zu Sinterversuchen in dieser Arbeit betrachtet wird, ist amorph und besteht aus kleinen Partikeln mit vergleichsweise hoher Oberfläche. Diese hohe Oberflächenenergie ist die Triebkraft, weshalb das Nanopulver schon an der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) weit unter dem Schmelzpunkt beginnt viskos zu fließen [84–86]. Die Minimierung der Oberflächenenergie in der Grenzfläche flüssig – gasförmig bestimmt sich über das viskose Fließen bzw. der Viskosität  $\eta$  der gebildeten Flüssigphase. Im Anfangsstadium gilt eine lineare Schwindung. Anschließend ändert sich die Kinetik nachdem sich isolierte Poren gebildet haben [87]. Das Resultat dieser Beobachtung ist schließlich, „dass die Verdichtung umso schneller erfolgt, je geringer die Viskosität und die Ausgangskorngröße sind“ [81].

Ein kritisches Problem während des Sinterns von amorphen Siliziumdioxid-Nanopulvern, ist die Umwandlung des amorphen Siliziumdioxids in den kristallinen Zustand. Die Kristallisation zu Cristobalit besitzt ursprünglich eine langsame Kinetik, die jedoch von Einflussfaktoren, die als Katalysator wirken können, stark beschleunigt werden kann. Schon geringste Mengen an Verunreinigungen können als Katalysator fungieren und erhöhen die Kristallisationsgeschwindigkeit immens. Je höher die Sinter Temperatur gewählt ist, desto schneller kann das amorphe Pulver ebenfalls kristallisieren. Eine entscheidende Rolle spielt zudem eine angepasste Haltezeit

der Sintertemperatur, durch welche die Sinterung vollzogen, aber eine Kristallisation verhindert werden kann [88,89].

## **3 Materialien und Formulierungen**

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Materialien und Formulierungen gegeben, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Dabei werden die Ausgangsmaterialien und alle Zusatzmaterialien, die zur Suspensionsaufbereitung oder zur Strukturherstellung benötigt werden, aufgeführt.

### **3.1 Siliziumdioxid Aerosil OX 50**

Das Material, welches Baustein aller Formulierungen und Bauteile ist, die in dieser Arbeit beschrieben werden, ist ein nanoskaliges Siliziumdioxid, Aerosil OX 50, der Firma Evonik Industries AG (Essen, Deutschland) [90]. Das industriell hergestellte Siliziumdioxid ist eine pyrogene Kieselsäure, die über eine Flammpyrolyse hergestellt wird. Das hochreine Pulver ( $\geq 99,8\%$ ) besitzt eine spezifische Oberfläche von  $35 - 65 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Partikelgröße wurde in dieser Arbeit ermittelt, worauf in Kapitel 5.1 eingegangen wird.

### **3.2 Materialien im Replika-Verfahren**

Das Wasser, welches für die Herstellung der wasserbasierten Suspensionen verwendet wurde, ist deionisiert und besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Um den pH-Wert in der Suspension zu regulieren, wird Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) aus einer 25 %igen Lösung der Firma Alfa Aesar (Ward Hill, USA) als starke Base verwendet. Als dritter Bestandteil neben der Base und dem Siliziumdioxid wird Polyvinylalkohol (PVA) der Firma VWR Chemicals (Darmstadt, Deutschland) mit einem Molekulargewicht von  $22000 \text{ g/mol}$  verwendet.

Zur Strukturgebung im Replika-Prozess werden Polyurethan-Schwämme der Firma Foam Partner (Wolfhausen, Schweiz) verwendet. Die Schwämme, mit dem Markennamen Regicell, werden mit unterschiedlichen Porengrößen und Porendichten verwendet, die über die Definition „pores per inch“ (ppi) angegeben sind. Das Polyurethan wird während des Herstellungsprozesses aufgeschäumt und bildet eine offenporige Zellstruktur, die durch Stege verbunden ist. Verwendet werden Schwämme mit ppi-Werten von 20, 30, 40, 45, 60 und 80 ppi. Es ist zu erwähnen, dass in dieser Arbeit sowohl die Polymer-Schwämme als auch die daraus resultierenden Grünlinge und gesinterten Schwämme über die ppi-Werte des jeweils verwendeten Polymerschwamms angegeben werden, auch wenn die tatsächliche Porenanzahl pro Inch, beispielsweise im gesinterten Schwamm, nicht mehr mit dem ursprünglichen ppi-Wert übereinstimmt.

### **3.3 Materialien für die Stereolithographie**

Zur Herstellung der Suspension im organischen Milieu werden verschiedene Chemikalien verwendet, deren Eigenschaften sich auf die Herstellung und Stabilität der Suspensionen mit Siliziumdioxid auswirken und zusätzlich passende Druckeigenschaften aufweisen. Hauptbestandteil der organischen Suspension ist 4-Hydroxybutylacrylat (4-HBA) der Firma BASF (Ludwigshafen, Deutschland). Zusätzlich wird die Komponente Tetra(ethylenglycol)diacrylat (TEGDA) der Firma Merck (Darmstadt, Deutschland) als zusätzliche Organik verwendet. Als Photoinitiatorsystem werden DL-Campherchinon (CQ) und Ethyl 4-(dimethylamino)benzoat (EDMAB) verwendet. Als Absorbermaterial wird ein Graphitpulver verwendet, welches von der Firma Henschke (Fürth, Deutschland) zur Verfügung gestellt wurde.

## 3.4 Verwendete Formulierungen

### 3.4.1 Wasserbasierte Suspensionen

Die folgende Formulierung der wasserbasierten Suspension hat sich wegen ihrer Eigenschaften als optimal herausgestellt. Im Vergleich zu den Komponenten Wasser, Siliziumdioxid und PVA wird die Menge an TMAH nicht vorweg klar definiert, sondern wird nach Bedarf minimal während der Suspensionsherstellung titriert, um den passenden pH-Wert einzustellen. Je nach Ansatzgröße variiert der Volumenanteil im Nachkommastellenbereich.

Zusätzlich werden Variationen dieser Suspension hergestellt, in denen variable Feststoffkonzentrationen verwendet wurden, um u.a. rheologische Untersuchungen durchzuführen.

**Tabelle 1: Aus der Arbeit entwickelte Zusammensetzung der wasserbasierten Suspension, welche als Standard verwendet wird. In Abhängigkeit der Variation des Feststoffgehalts in den Experimenten passen sich die Anteile des Wassers, des PVAs und des TMAHs anteilig an.**

H <sub>2</sub> O [Vol.-%]	SiO <sub>2</sub> [Vol.-%]	PVA [Gew.-%] <sup>2</sup>	TMAH [Vol.-%]
64,2	35,7	2,5	~ 0,1

<sup>2</sup> in Bezug auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt

### 3.4.2 Organikbasierte Suspensionen

Im Verlauf der Arbeit werden folgende Suspensionen hergestellt, verwendet und charakterisiert:

**Tabelle 2: Aus der Arbeit entwickelte Zusammensetzungen der organikbasierten Suspensionen.**

<b>Glaspulver [Vol.-%]</b>	<b>Monomer [Vol.-%]</b>	<b>Vernetzer [Vol.-%]</b>	<b>Initiator [Gew.-%]<sup>3</sup></b>	<b>Co-Initiator [molar]</b>	<b>Absorber [Gew.-%]<sup>3</sup></b>
<b><u>OX 50</u></b>	<b><u>4-HBA</u></b>	<b><u>TEGDA</u></b>	<b><u>CQ</u></b>	<b><u>EDMAB</u></b>	<b><u>Graphit</u></b>
10,00	83,70	6,30	0,5	1:1	
35,70	58,12	4,38	0,5	1:1	
40,00	55,80	4,20	0,5	1:1	
43,00	53,01	3,99	0,5	1:1	
43,00	53,01	3,99	0,5		
43,00	53,01	3,99	0,2	1:1	
43,00	53,01	3,99	1,0	1:1	
40,00	55,80	4,20	1,0	1:1	
40,00	55,80	4,20	2,0	1:1	
40,00	55,80	4,20	2,0	1:1	0,1
40,00	55,80	4,20	2,0	1:1	0,25

---

<sup>3</sup> in Bezug auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt

## 4 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel wird die Herstellung von wasser- und organikbasierten Suspensionen erläutert und die verwendeten Charakterisierungsmöglichkeiten beschrieben. Um hohe Füllgrade und stabile Suspensionen herstellen zu können, müssen diese elektrostatisch oder sterisch stabilisiert werden. Nach der Herstellung werden die Suspensionen auf ihre rheologischen Eigenschaften untersucht, welche für die verwendeten Prozesse zur Herstellung komplexer und poröser Bauteile abgestimmt werden müssen. Die wasserbasierten Suspensionen werden mittels Zeta-Potentialmessungen bezüglich ihrer Stabilität charakterisiert. Die organikbasierten Suspensionen werden neben ihrem Fließverhalten auch auf ihre Kinetik während des Photopolymerisationsprozesses untersucht, welche mittels zeitaufgelösten IR-Messungen analysiert wird.

Im Folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise des Replika-Verfahrens vorgestellt, in dem durch eine Tauchbeschichtung ein Polymertemplate mit der wasserbasierten SiO<sub>2</sub>-Suspension beschichtet wird und anschließend durch eine thermische Behandlung das Polymer ausgebrannt und das Siliziumdioxid gesintert wird. Die hergestellten Schwämme werden geometrisch vermessen und über modellbezogene mikrocomputertomographische Messungen charakterisiert.

Zudem wird im Folgenden vorgestellt, wie organikbasierte Suspensionen hergestellt, mit dem stereolithographischen Druck in Form gebracht und die Druckerzeugnisse im Anschluss entbindert und transparent gesintert werden. Die Druckerzeugnisse werden sowohl auf ihre Geometrie und Strukturtreue als auch auf ihre transparenten Eigenschaften und ihre Defekte untersucht.

## **4.1 Herstellung von gläsernen Schwammstrukturen über das Replika-Verfahren**

### **4.1.1 Suspensionsherstellung**

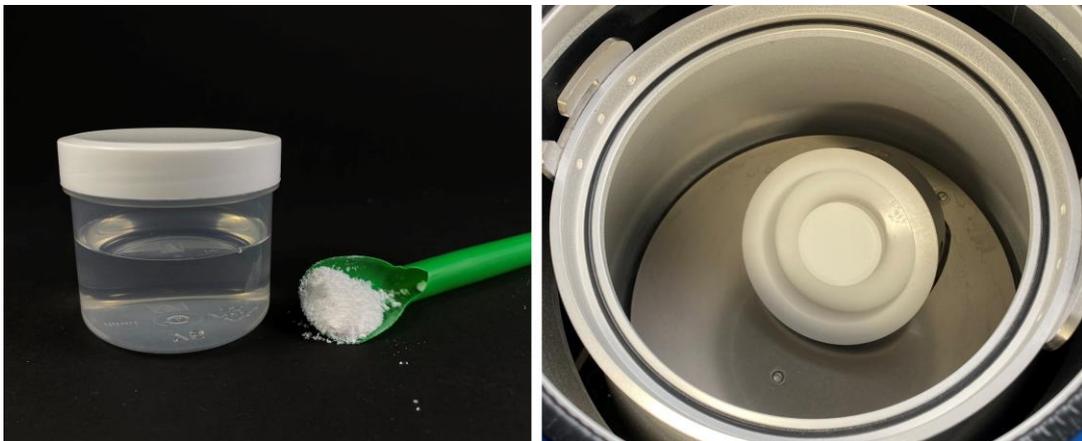
Zunächst werden 2,75 g Polyvinylalkohol (PVA) in 90 ml deionisiertem Wasser bei einer Temperatur von 70 °C auf einer Heizplatte unter homogenem Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers gelöst. Anschließend wird der pH-Wert des Wassers in den basischen Bereich verschoben, indem 1 ml der starken Base Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) mit einer Pipette hinzugegeben wird. Der wasserbasierte Ansatz wird in einer dual asymmetrischen Zentrifuge (DAZ), dem *Speedmixer*® 700.2 FVZ VACB der Firma Hausschild (Hamm, Deutschland) (Abbildung 4.1), vermischt und der pH-Wert des Ansatzes überprüft, welcher nun einen pH-Wert von 10 besitzen sollte. Ist der Ansatz vorbereitet, wird das Siliziumdioxid Aerosil OX 50 mit etwa 5 g schrittweise in den Becher auf der Feinwaage LE4202S-0CE der Firma Sartorius (Göttingen, Deutschland) eingewogen und anschließend in der DAZ mit 2100 U/min für eine Minute dispergiert. Nach jeder Einwaage muss der pH-Wert überprüft werden und gegebenenfalls mit einer kleinen Menge an TMAH angepasst werden. Nach der letzten Einwaage wird die Suspension nochmal für zwei Minuten bei 2100 U/min dispergiert. Durch die homogene Scherung der Suspension lässt sich eine stabile, wasserbasierte Suspension mit einem Feststoffgehalt von bis zu 35,7 Vol.-% erreichen. Erwärmt sich die Suspension während des Dispergiervorgangs, muss die Suspension vor jedem weiteren Dispergierschritt in einem Wasserbad auf Raumtemperatur gekühlt werden.

### **4.1.2 Charakterisierung der wasserbasierten Suspensionen**

#### **4.1.2.1 Zeta-Potential**

Basierend auf einer elektrostatischen Stabilisierung der wasserbasierten Suspension und der Messung der Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld wird das Zeta-Potential der Suspension in Abhängigkeit des pH-Werts mit dem

Zeta-Potentialmessgerät DT 1200 der Firma Quantachrome GmbH und Co.KG (mittlerweile 3P Instruments, Odelzhausen, Deutschland) bestimmt [25]. Dazu wird Aerosil OX 50 in deionisiertem Wasser dispergiert und der pH-Wert durch Zugabe von entweder 1M Essigsäure der Firma Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) oder 1M Tetramethylammoniumhydroxid der Firma Alfa Aesar (Ward Hill, USA) während der Messung ins Saure bzw. Basische titriert. Als Resultat werden die Werte des Zeta-Potentials der Suspension in Abhängigkeit des pH-Werts ausgegeben.



**Abbildung 4.1:** Links: Ansatz mit deionisiertem Wasser und gelöstem PVA und daneben Aerosil OX 50. Rechts: Die dual assymetrische Zentrifuge mit Becherhalter und Becher.

#### 4.1.2.2 Rheometrie

Mit dem Rotationsrheometer Haake Mars 60 der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, USA) wird die scherratenabhängige Viskosität der wasserbasierten Suspensionen gemessen. Als Messsystem wird dabei ein Kegel-Platte-System (C35 2°/Ti) verwendet, welches durch den 2°-Winkel des Kegels eine homogene Scherung der Suspension über den gesamten Durchmesser der Platte gewährleisten soll (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2: Platte und Rotor mit Kegelspitze mit einem Winkel von  $2^\circ$**

Nach einer Bestimmung des Nullpunkts, um den Abstand des Rotors zur Platte zu kalibrieren, werden scherratenkontrollierte Rotationsmessungen durchgeführt. Der Abstand zwischen Kegelspitze und Platte wird auf den voreingestellten Wert 0,096 mm gefahren. Nachdem die Suspension auf der Platte mit einem Spatel aufgetragen wurde, fährt die Kegelspitze runter und verteilt die Suspension gleichmäßig auf der Platte. Zu Beginn jeder Messung wird die Suspension mit  $10 \text{ s}^{-1}$  für 60 s vorgeschert und anschließend für 30 s gestoppt, sodass jede Suspension eine gleiche Vorbehandlung während der rheologischen Messung erfährt. Anschließend werden zwei unterschiedliche Messoptionen durchgeführt. Einerseits werden Rampen gefahren, indem die Scherrate über die Zeit logarithmisch erhöht wird. Der Scherratenbereich ist hierbei von  $0,01 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $100 \text{ s}^{-1}$  gewählt, um einen möglichst großen Bereich der Scherratenvariation abzudecken. Andererseits werden Messungen durchgeführt, bei denen die Scherrate konstant bei  $50 \text{ s}^{-1}$  über eine bestimmte Zeit gehalten wird. Das Rheometer misst während den Messungen die Schubspannung in Abhängigkeit der Scherrate, worüber die Viskosität der Suspension schließlich berechnet werden kann. Über alle Messungen hinweg wird die Temperatur der Platte, wenn nichts Gegenteiliges angegeben wird, auf  $20^\circ \text{C}$  gehalten, wobei die Raumtemperatur bei  $25^\circ \text{C}$  konstant gehalten wird.

### 4.1.3 Tauchbeschichtung und thermische Behandlung

Als Template zur Formgebung der wasserbasierten Suspension im Replika-Verfahren dienen Polyurethan-Schwämme. In dieser Arbeit werden folgende Zellgrößen verwendet: 20, 30, 40, 45, 60 und 80 ppi. Je höher die ppi-Zahl ist, desto höher ist die Anzahl der Zellen im Schwamm pro Längeneinheit, wodurch die Zellgröße variieren kann. Jedoch kann aus der Angabe des ppi-Werts nicht die tatsächliche Zellgröße geschlussfolgert werden. Aus größeren Platten des Polymerschwamms werden kleinere Stücke mit einer definierten Größe, meist 30x30x10 oder 30x10x10 mm<sup>3</sup>, mit einer Schere oder einem Skalpell ausgeschnitten. Mittels Tauchbeschichtung werden die Polyurethan-Schwämme beschichtet. Die Polyurethan-Schwämme werden in die Suspension getaucht und anschließend ausgedrückt. Um eine homogene Beschichtung zu erzielen, wird der Vorgang des Eintauchens und des Ausdrückens mehrmals wiederholt. Beim Ausdrücken der beschichteten Schwämme ist darauf zu achten, dass möglichst die überflüssige Suspension in den Zellen des Polymers entfernt wird. Die beschichteten Schwämme werden in Aluminiumschalen gelagert und in einem Klimaschrank bei 40 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 80 % über mindestens 12 h langsam getrocknet. Im nächsten Schritt werden die beschichteten Schwämme auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platten ausgelagert und mit einem mehrstufigen Temperaturverlauf bis 800 °C (siehe Abbildung 5.7 in Kapitel 5) im Glühofen SR300-775/11-2 der Firma Carbolite Gero GmbH & Co. KG (Neuhausen, Deutschland) an Luft bei einem Luftstrom von 150 l/h ausgebrannt. Dabei zersetzt sich das Polyurethan und das auf den Einzelstegen aufgebrachte Siliziumdioxid bleibt als Grünkörper in Form der ursprünglichen Schwammstruktur bestehen. Im Anschluss werden die Grünkörper im Kammerofen HAT 04/17 der Firma Nabetherm GmbH (Lilienthal, Deutschland) in Abhängigkeit der Versuche zwischen 1200 °C und 1350 °C gesintert.

#### **4.1.4 Charakterisierung der Schwämme**

##### **4.1.4.1 Geometrische Charakterisierung**

Die Schwämme werden nach jedem Prozessschritt geometrisch vermessen und gewogen. Zunächst wird das Polyurethan-Template mit einem Messschieber vermessen und dessen Gewicht bestimmt. Nachdem die Polyurethan-Schwämme beschichtet und getrocknet sind, wird erneut das Gewicht bestimmt. Die gesinterten Schwämme werden ebenfalls mit einem Messschieber vermessen und anschließend gewogen. Ausschließlich die Grünlinge werden nicht vermessen, da diese eine zu geringe Stabilität aufweisen und die Grünlinge beim Hantieren zerfallen. Aus den geometrischen Werten des Volumens und des Gewichtes kann u.a. die Dichte bzw. Porosität der Schwämme bestimmt werden.

##### **4.1.4.2 Aufnahmen und Charakterisierung über mikrocomputertomographische Messungen**

Um über die geometrische Charakterisierung hinaus eine genauere Strukturanalyse zu erhalten, werden die Schwammstrukturen über mikrocomputertomographische ( $\mu$ -CT) Aufnahmen abgebildet und modelliert. Die Messungen werden am 3D-Röntgenmikroskop Xradia 520 Versa der Firma Carl Zeiss AG (Oberkochen, Deutschland) durchgeführt. Dabei wird die Intensität der Röntgenquelle auf bis zu 80 kV eingestellt und es werden dazu passende Detektoren (0,4- oder 4-fach) ausgewählt. Die Probe wird für jede Einzelmessung schrittweise um ihre Rotationsachse (z-Richtung) verfahren, sodass bis zu 3201 Einzelaufnahmen in x- und y-Richtung aufgenommen werden. Diese werden mit einer kommerziellen Software (Zeiss, Oberkochen) zusammengesetzt und um eine messbedingte Verschiebung der einzelnen Aufnahmen korrigiert. Nach der Korrektur werden die modellierten Einzelaufnahmen in x- und y-Richtung im tiff-Format gespeichert, die anschließend über weitere Software zu einer 3D-Struktur in z-Richtung zusammengesetzt werden kann.

Mit Hilfe einer kommerziellen Software StudioMAX der Firma Volume Graphics GmbH (Heidelberg, Deutschland) erfolgt die Auswertung der  $\mu$ -CT-Aufnahmen. Es werden die spezifische Oberfläche, die Porosität und die Poren- und Stegstrukturen bestimmt. Für die Bestimmung der Oberfläche werden in jeder Voxelregion die Graustufenwerte ausgewertet. Daraufhin wird für jeden Bereich ein Grenzwert festgelegt, dessen Über- bzw. Unterschreitung zwischen Material und Hintergrund unterscheidet. Dieser Grenzwert kann durch unterschiedliche Parameter angepasst werden, sodass Poren in den Stegen berücksichtigt werden können oder die Stege als Vollmaterial gezählt werden. Zudem können über das Modul „Schaumanalyse“ Zellvolumina, Stegdicken und Fensterdurchmesser bestimmt werden.

Zusätzlich zur Verwendung einer kommerziellen Software, wurde eine eigene Auswertung angefertigt, mit welcher über ein Marching-Cube-Algorithmus die spezifische Oberfläche bestimmt werden kann. Dazu wurde ein Linux-basiertes Python-Skript geschrieben<sup>4</sup>, welches auf einem SciKit-Image basiert und die spezifische Oberfläche der Schwammstrukturen berechnen kann [91–93]. Im ersten Schritt werden hierbei die graustufigen Einzelaufnahmen in ein Schwarzweißbild binarisiert, indem ein Threshold („Yen-Modell“) über das Histogramm der Grauabstufung angewendet wird [94]. Zusätzlich kann die geschlossene Porosität in der Modellierung über eine morphologische Schließung minimiert werden, da in Bezug auf eine Anwendung in der Photokatalyse ausschließlich die offene Porosität von Bedeutung ist. Über einen modifizierten Marching Cube Algorithmus wird ein Netz mit Dreiecken über die Oberfläche gelegt, sodass die Oberfläche mit definierten Dreiecksflächen abgeschätzt werden kann [95]. Die Summe der Dreiecke ergibt eine Oberfläche, die auf das Volumen bezogen die spezifische Oberfläche der Schwammstrukturen charakterisiert.

---

<sup>4</sup> in freundlicher Zusammenarbeit mit Herrn Dipl. Chem. Fabian Altermann

#### 4.1.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung der Kristallinität der Pulver und der gesinterten Proben wird das Röntgendiffraktometer (D8 Advance, Bruker, USA) mit monochromatischer Cu-K $\alpha$ -Strahlung verwendet. Dazu wird Pulver in flache Probenhalter abgefüllt und die Oberfläche glattgestrichen. Feste Proben werden in etwas tiefere Probenhalter mit einer Knetmasse befestigt, wobei darauf zu achten ist, dass die Probe planar zur Halteroberfläche abschließt.

Die Beugung der Röntgenstrahlung an den Proben wird mit dem Bragg'schen Gesetz beschrieben [96]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Ordnung der Beugung  $n$ , dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Winkel  $\theta$ , in dem die Röntgenstrahlung auf die Probe trifft und gebeugt wird. Der Detektor auf der gegenüberliegenden Seite zur Quelle detektiert die gebeugte Strahlung, während sich die Probe um ihre Rotationsachse dreht. Kommt es beim Gangunterschied der gebeugten Strahlung zur konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz, können Rückschlüsse auf die Netzebenen und deren Kristallstruktur geschlossen werden. Es wurde jeweils ein  $2\theta$ -Winkel von 10 bis 60 ° in 0,2 ° Schritten vermessen.

#### 4.1.4.4 Photokatalytische Beschichtung und Messung<sup>5</sup>

In Kooperation mit dem Instituto de Materiales de Misiones (CONICET) der Universidad Nacional des Misiones, wurden photokatalytische Untersuchungen der Schwämme durchgeführt. Als photokatalytisches Material wird Titandioxid (TiO $_2$ , P25 Aeroxide der Firma Evonik Industries AG) verwendet. Hierbei wird eine 5 Vol.-% Suspension mit 20 mL deionisiertem Wasser erstellt, die mit HClO $_4$  (69 % - 72 %,

---

<sup>5</sup> Die Messungen der Photokatalyse wurden durch das Instituto de Materiales de Misiones (CONICET) der Universidad Nacional des Misiones durchgeführt.

Sintorgan, Argentinien) auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt wird. Nach einem 10-minütigen Ultraschallbad, werden die Glasschwämme für 5 min in der TiO<sub>2</sub> basierten Suspension bei Raumtemperatur tauchbeschichtet. Unter Verwendung eines Vakuum-Systems (Watson Marlow 313S) werden dabei sich bildende Luftblasen während des Tauchvorgangs entfernt. Danach werden die beschichteten Schwämme bei 50 °C für 12 h in einem Kammerofen (SanJor SL30C, Argentinien) getrocknet und anschließend für 1 h bei 500 °C ausgeheizt. Neben den Glasschwämmen werden auch flache Glasplättchen zum Vergleich mit dem gleichen Prozess beschichtet. Mit Hilfe einer analytischen Waage (Denver Instrument APX-200, Cole-Parmer) wird im Anschluss die Menge an beschichtetem TiO<sub>2</sub> bestimmt.

Als wasserbasierte Lösung zur Untersuchung des katalytischen Degradationsprozesses wird eine 0,4 mmol/l K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> verwendet, die 1 mmol/l EDTA mit einem Molverhältnis von 1,25 EDTA/Cr(VI) besitzt. Jeweils 20 ml der Lösung werden hierbei in einen Behälter gegeben und kontinuierlich mit einem Magnetrührer homogenisiert. Die Bestrahlung erfolgt mit einer UV-Lampe (BLV MHL-404) mit einer maximalen Emission bei einer Wellenlänge von 365 nm. Zwischen der UV-Lampe und den Proben ist ein Wasser- und Glasfilter installiert, sodass UV-Strahlung unter 300 nm herausgefiltert werden kann. Mit einer mittleren Bestrahlungsenergie von 3520 μW/cm<sup>2</sup> werden die mit TiO<sub>2</sub> beschichteten Glasschwämme bestrahlt, nachdem nach 30 min im Dunklen ein Absorptionsgleichgewicht erreicht wurde. Nach mehreren Minuten werden Proben der Lösung mit etwa 3 ml genommen und mit einem UV-Vis Spektrophotometer (Shimadzu UV-2550) über die Diphenylcarbazid-Methode (ASTM D 1687-9223) mit 540 nm spektrophotometrisch untersucht und der Umsatz an Cr(VI) ermittelt.

## 4.2 Bauteilherstellung über die Stereolithographie

### 4.2.1 Suspensionsherstellung

Die Herstellung der organikbasierten Suspension erfolgt ebenfalls mit Hilfe der dual asymmetrischen Zentrifuge der Firma Hausschild. Dazu werden für eine 40 %ige Suspension zunächst die Monomere 4-HBA (19,39 g) und TEGDA (1,55 g) abgewogen und mit 2100 U/min für eine Minute miteinander vermischt. Anschließend wird schrittweise das Aerosil OX 50 in Portionen von 2 bis 3 g zur Organik eingewogen und anschließend dispergiert. Hierbei wird zunächst die Suspension mit 2100 U/min für 30 s mit Normaldruck dispergiert. Anschließend wird der Druck in der Kammer auf 100 mbar verringert während die Suspension weiter mit 2100 U/min für 90 s dispergiert wird, sodass Luftbläschen, die während des Dispergiervorgangs in der Suspension entstehen, aus der Suspension entweichen können. Da es bei erhöhtem Feststoffgehalt zu einer Erwärmung der Suspension kommen kann, muss zwischen den Dispergierschritten die Suspension in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt werden, um einer zu hohen Temperatur entgegenzuwirken. Ist die gewünschte Menge an Siliziumdioxid (bei einer 40 %igen Suspension 29,33 g) eingewogen, werden auf einer Feinwaage CP225D-0CE der Firma Sartorius (Göttingen, Deutschland) die Photoinitiatoren mit 0,0966 g bzw. 0,1123 g für einen PI-Anteil von 0,5 Gew.-% eingewogen. Wird ein Absorber verwendet, wird in einem letzten Schritt der Absorber mit 0,0558 g (0,1 Gew.-% Absorberanteil) eingewogen. Anschließend wird die Suspension nochmals mit dem gleichen Programm mit der Zentrifuge dispergiert, sodass auch die Photoinitiatoren und Absorber homogenisiert sind. Wird die Suspension nicht sofort verwendet, wird diese in einem Kühlschrank bei ca. 7 °C gelagert.

## 4.2.2 Charakterisierung der organikbasierten Suspension

### 4.2.2.1 Rheologie

Die rheologischen Eigenschaften der organischen Suspensionen werden äquivalent zu den wasserbasierten Suspensionen, wie in Kapitel 4.1.2.2 beschrieben, bestimmt.

### 4.2.2.2 UV-Vis-Messung

Um die optischen Eigenschaften der organischen Suspension zu bestimmen, werden Absorbanzmessungen mit einem UV-Vis-NIR Spektrophotometer Cary 5000 der Firma Agilent Systems (Santa Clara, USA) aufgenommen<sup>6</sup>. Dazu wird die Wellenlänge im Bereich zwischen 350 und 800 nm variiert und die Absorbanz der Suspension, welche zuvor in eine Quarzküvette gefüllt wurde, vermessen.

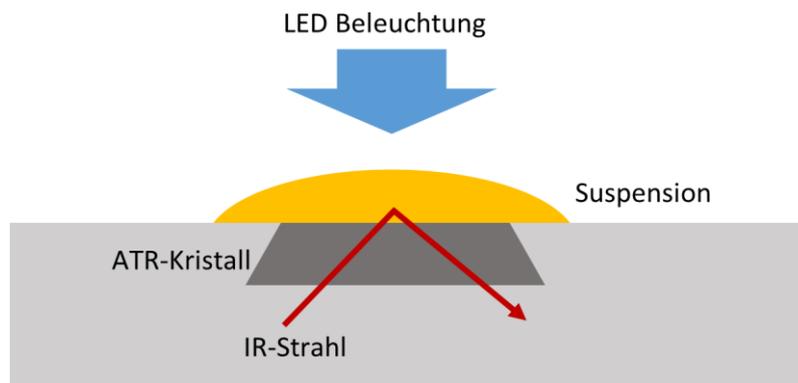
### 4.2.2.3 Zeitaufgelöste IR-Messung

Anhand von zeitaufgelösten Infrarotspektrometrie-Messungen (ATR-FT-IR) wird die Kinetik der Polymerisation der organischen Suspensionen untersucht. Dazu wird ein IR-Spektrometer Tensor 27 (Bruker, USA) mit einem Aufbau für das ATR (attenuated total reflection) verwendet<sup>7</sup>. Zusätzlich wird eine LED Lampe (Thor Labs, USA) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 455$  nm über dem ATR-Kristall installiert. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.3 gezeigt. Es wird ein kleiner Tropfen der organischen Suspension auf den ATR-Kristall gegeben und ein IR-Spektrum des Tropfens detektiert. Anschließend wird der Tropfen mit einer definierten Bestrahlungsenergie der LED belichtet und über einen Zeitraum von 40 s wird alle 4 s ein IR-Spektrum aufgenommen. Anhand der zeitaufgelösten IR-Spektren ist es schließlich möglich, den Polymerisationsgrad des Tropfens über die Zeit abzuschätzen.

---

<sup>6</sup> Die Messungen wurden am Lichttechnischen Institut (LTI) des KITs durchgeführt.

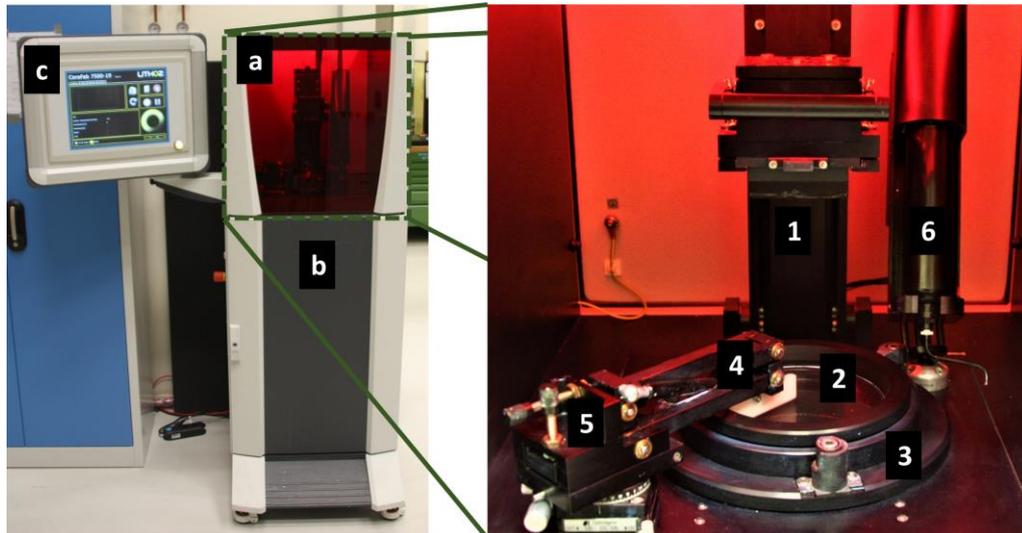
<sup>7</sup> Die Messungen wurden am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des KITs durchgeführt.



**Abbildung 4.3: Schema des Messaufbaus für die ATR-FT-IR-Messung unter LED Beleuchtung.**

#### 4.2.3 Der stereolithographische Druckprozess

Die Druckversuche dieser Arbeit werden auf dem additiven Fertigungssystem Cera-Fab 7500 (Lithoz, Österreich) durchgeführt. Das Bottom-Up-System, welches von der Firma Lithoz als *Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM)-Technologie* bezeichnet wird, besitzt eine Druckplatte, auf dieser schichtweise die Bauteile aus der organischen Suspension erzeugt werden. In Abbildung 4.4 ist der Drucker und dessen Bauraum abgebildet. Die Druckplatte lässt sich in z-Richtung vertikal verfahren, sodass ein Bauteil von oben nach unten schichtweise erstellt wird. Unter der Druckplatte befindet sich eine Wanne, in der die zu druckende organische Suspension eingefüllt wird. Üblicherweise werden dazu Kartuschen in einer Dosiereinheit installiert, in denen die zu druckende Suspension abgefüllt ist, sodass nur eine notwendige Menge an Suspension in die Wanne gefüllt wird und während des Drucks die Menge an Suspension nachjustiert werden kann. In dieser Arbeit werden die Suspensionen jedoch nicht über Kartuschen in die Wanne geführt, sondern aus einem Becher eine erhöhte Menge an Suspension in die Wanne gegeben, die für einen kompletten Druck ausreicht.



**Abbildung 4.4:** Links: Drucker der Firma Lithoz: (a) Bauraum, (b) Belichtungseinheit mit LED und DMD-Chip, (c) Bedienelement/ Touchscreen. Rechts: Bauraum mit den relevanten Elementen: (1) Druckplattform, (2) Wanne, (3) Dreheinheit, (4) Rakel, (5) Verstell-schrauben der Rakel, (6) Dosiereinheit.

Das Druckprinzip folgt einer Wiederholung folgender Schritte: Die Wanne ist auf einer Dreheinheit installiert, die sich um ihre Drehachse drehen kann. Eine Rakel, welche in die Wanne ragt und in ihrem Abstand und in ihrer Ausrichtung zum Wannengboden über Einstellschrauben ausgerichtet werden kann, gibt die Schichthöhe der Suspension in der Wanne an und verteilt die Suspension homogen. Die gewählte Schichthöhe der Suspension sollte etwa dreifach höher sein als die zu druckende Schicht. Die Drehung der Wanne kann in ihrer Geschwindigkeit variiert werden, wodurch die Suspension eine höhere bzw. niedrigere Scherung an der Rakel erfährt, je nachdem ob die Drehgeschwindigkeit erhöht bzw. reduziert wird. Die Suspension in der Wanne wird für einige Minuten in der Wanne homogenisiert, bevor die erste Schicht gedruckt wird. Im Anschluss dreht die Wanne sich nur noch für eine Umdrehung pro Schritt. Ist die Suspension homogenisiert, fährt die Druckplatte in die Suspension auf einen definierten Abstand zwischen Druckplatte und Wanne. Die Abstände, die gewählt werden können und gleichzeitig die gedruckte Schichtdicke definieren, liegen zwischen 25 und 100  $\mu\text{m}$ , wobei in dieser Arbeit hauptsächlich

Schichten mit 100  $\mu\text{m}$  Schichtdicke gedruckt wurden. Über den Prozess der Photopolymerisation wird die Schicht mit einer theoretischen lateralen Auflösung von 40  $\mu\text{m}$  belichtet und ausgehärtet. Die Belichtungseinheit besteht aus einer LED mit einer Wellenlänge  $\lambda = 460 \text{ nm}$ , deren Belichtungszeit und -intensität individuell geregelt werden kann. Zudem ist ein DMD-Chip (eng.: digital micromirror device) mit über 2 Mio. Mikrosiegeln zwischen Wanne und LED-Quelle installiert, welcher es ermöglicht nur ausgewählte Pixel zu beleuchten, wodurch die laterale Auflösung von 40  $\mu\text{m}$  erreicht werden kann. Ist eine Schicht gedruckt, kippt die Wanne über einen Winkel ab, sodass die gedruckte Schicht sanft von der Wanne gelöst werden kann und stabil an der Druckplatte oder an der zuvor gedruckten Schicht anhaftet. Die Wanne dreht sich erneut, homogenisiert die Suspension, verfährt in waagerechter Ausrichtung und der Druck der nächsten Schicht beginnt.

Die Druckerzeugnisse werden nach dem Druck mit einer Rasierklinge von der Druckplatte gelöst. Im Anschluss werden diese in einem Klimaschrank bei 40 °C und 80 % Luftfeuchtigkeit für mindestens 24 h gelagert und getrocknet.

#### **4.2.4 Thermische Behandlung der Druckerzeugnisse**

Die thermische Behandlung der Druckerzeugnisse erfolgt in zwei essentiellen Schritten: dem Entbindern und dem Sintern. Nachdem die Druckerzeugnisse in einem Klimaschrank getrocknet wurden, werden diese in einem Entbinderungs-Ofen bzw. Glühofen SR300-775/11-2 der Firma Carbolite Gero GmbH & Co. KG (Neuhau- sen, Deutschland) temperiert. Dazu werden die Druckerzeugnisse auf ein Alumi- numoxid-Substrat gelegt und mittig im Entbinderungs-Ofen platziert. Die Entbinde- rung erfolgt unter Luftatmosphäre, Normaldruck und einem Luftdurchfluss von 150 l/h mit mehreren Aufheizraten und Haltezeiten, die im Verlauf dieser Arbeit evaluiert wurden (siehe Kapitel 5.3.3.1). Dabei ist darauf zu achten, welche Tempe- ratur tatsächlich an der Probe vorherrscht. Die einzustellenden Temperaturen im Entbinderungs-Ofen werden mit einem Führungsthermoelement gemessen, welches

mittig oberhalb der Proben im Probenraum platziert ist. Um die tatsächliche Temperatur an der Probe überprüfen zu können, wurde deshalb ein zusätzliches Thermoelement so installiert, dass es im beheizten Rohr direkt an der Probe die Temperatur messen kann.

Nach dem Entbinderungsschritt wurden die Proben auf derselben Aluminiumoxid-Platte im Kammerofen HT 04/17 der Firma Nabertherm GmbH (Lilienthal, Deutschland) gesintert. Die Evaluation des Sinterverlaufs ist ebenfalls Teil dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.3.3.2).

## **4.2.5 Charakterisierung der Druckerzeugnisse**

### **4.2.5.1 Thermogravimetrische Messung**

Um die Auswirkung der Temperatur auf die Suspensionsbestandteile zu untersuchen und geeignete Entbinderungsverläufe zu evaluieren, werden sowohl Suspensionen als auch gedruckte Bauteile mit einer simultanen thermischen Analyse-Apparatur Jupiter F449 (STA) der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) untersucht. Dazu wird der Temperaturverlauf mit einer Rate von 1 K/min ähnlich zur Aufheizrate im Entbinderungs-ofen gewählt. Um den relevanten Temperaturbereich der Entbinderung zu bestimmen, werden die Proben von 25 °C auf bis zu 800 °C aufgeheizt. Bei allen Versuchen an der STA wird vor der tatsächlichen Messung eine Korrekturfahrt durchgeführt, sodass Messungenauigkeiten, wie beispielsweise Untergrundrauschen, von der Messung abgezogen werden können. Alle Messungen wurden mit einem Gasstrom von 20 ml/min Argon und 20 ml/min Sauerstoff an der Probe und 20 ml/min Argon im Waagengehäuse durchgeführt.

### **4.2.5.2 Optisches Dilatometer**

Das Sinterverhalten wird mittels eines optischen Dilatometers (Tommi Plus, Fraunhofer ISC, Deutschland) untersucht. Dazu werden die gedruckten Bauteile zwischen

einer Lichtquelle und eine Kamera so positioniert, dass die Profile der Bauteile gemessen werden können. Während ein Temperaturprofil (EV1 oder EV2), welche in Kapitel 5.4 vorgestellt werden, angesteuert wird, besteht die Möglichkeit die Höhe und die Breite, der in diesen Versuchen würfelförmige Proben, zu messen. Durch die Änderung in Höhe und Breite, kann auf die Expansion oder Schrumpfung des Bauteils zurückgeschlossen werden.

#### **4.2.5.3 Geometrische Analyse**

Die Druckerzeugnisse werden, wie auch die Schwämme, vor bzw. nach jeder thermischen Behandlung geometrisch vermessen und gewogen. Im einfachsten Fall werden die Proben mit einem Messschieber vermessen. Um die Strukturtreue und die Kantenverläufe genauer zu analysieren, werden zusätzliche Messungen mit dem digitalen Lichtmikroskop VHX-6000 der Firma Keyence (Neu-Isenburg, Deutschland). Dazu wurden die Proben bei ausgewählten Vergrößerungen fokussiert und die Oberflächen der Proben gemessen.

#### **4.2.5.4 Mikrocomputertomographische Analyse**

Auch die gedruckten Bauteile wurden mittels  $\mu$ CT-Messungen wie in Kapitel 4.1.4.2 vermessen und modelliert.

# 5 Ergebnisse

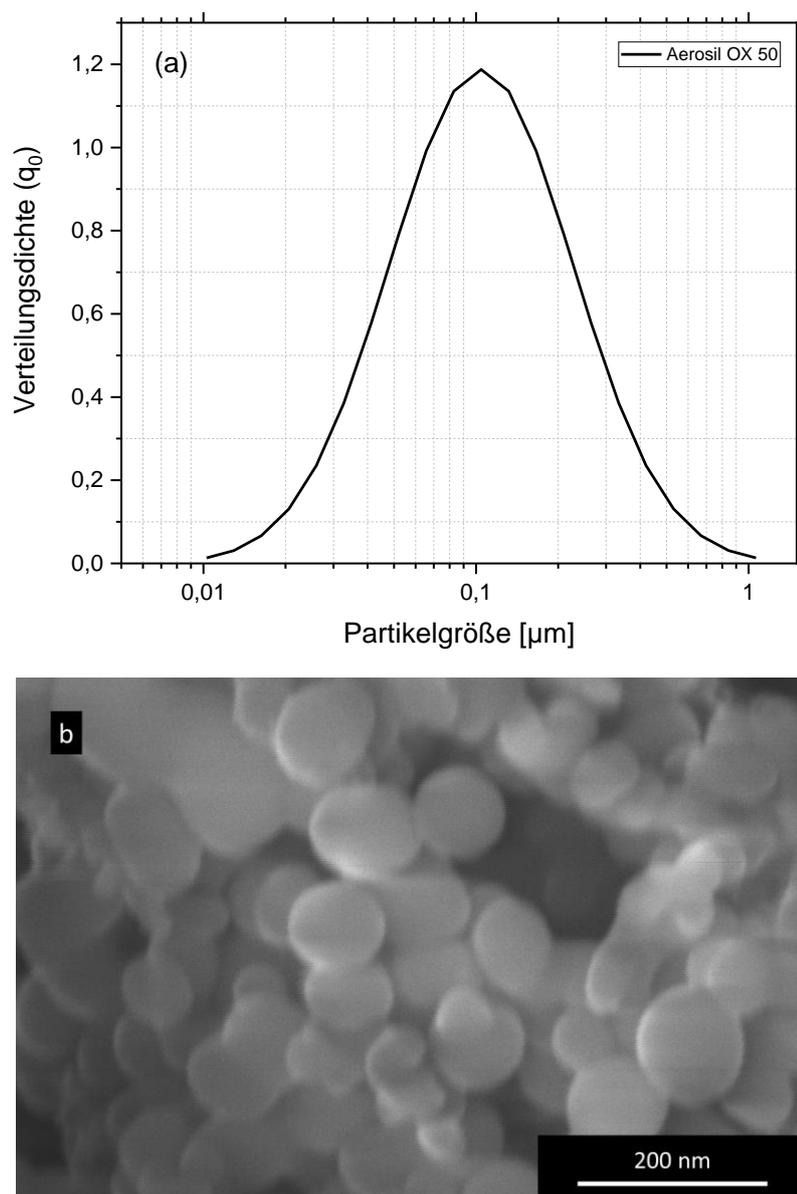
## 5.1 Eigenschaften des Ausgangspulvers

Der Grundbaustein aller Suspensionen und Bauteile in dieser Arbeit ist das Siliziumdioxid Aerosil OX 50, das nach den Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche (BET) von 35-65 m<sup>2</sup>/g aufweist. Die spezifische Oberfläche des Pulvers wird mit einer Multipoint BET-Messung überprüft und auf 40 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Somit liegt die spezifische Oberfläche des verwendeten Pulvers im vorgegebenen Bereich der Herstellerangaben. Die Partikelgrößenmessung in Abbildung 5.1 (a) zeigt, dass in einer stabilisierten wasserbasierten Suspension die Partikelgröße d<sub>50</sub> 100 nm beträgt. Über die Beziehung der BET-Oberfläche zur Partikelgröße aus Formel 5.1, welche für kugelförmige Partikel angenommen werden kann, kann ein Äquivalenzdurchmesser der Partikel auch über die gemessene BET-Oberfläche abgeschätzt werden:

$$d_s = \frac{6}{S_{BET} \rho_{th}} \quad (5.1)$$

mit d<sub>s</sub> als Äquivalentdurchmesser der Partikel, S<sub>BET</sub> als BET-Oberfläche und ρ<sub>th</sub> als theoretische Dichte des Pulvers. Die Abschätzung der Partikelgröße über die BET-Oberfläche zeigt mit 64 nm einen etwas kleineren Äquivalentdurchmesser als der d<sub>50</sub>-Wert der Partikelgrößenmessung.

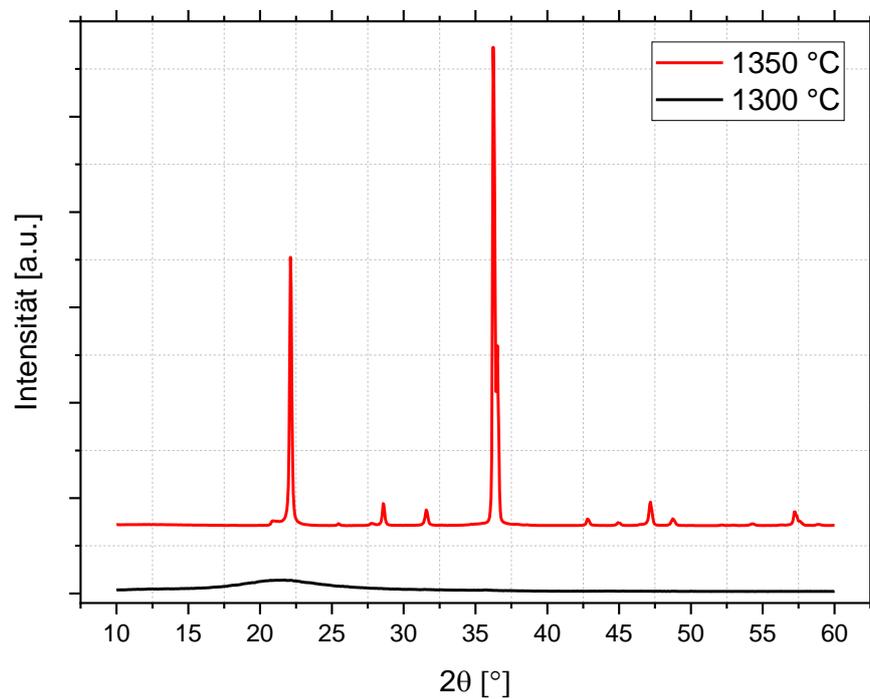
Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Aerosils OX 50 in Abbildung 5.1 (b) verdeutlicht die Größe der Partikel und zeigt, dass die Geometrie der Partikel annähernd sphärisch ist.



**Abbildung 5.1: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Aerosils OX 50 mit einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, die die annähernd sphärischen Partikel verdeutlicht.**

Bevor das Verhalten von Aerosil OX 50 in Suspensionen und Bauteilen untersucht wird, muss das Kristallisationsverhalten des reinen Pulvers mittels röntgenspektrographischer Messungen charakterisiert werden. In Abbildung 5.2 ist gezeigt, dass das Ausgangspulver bis zu Temperaturen von 1300 °C keine kristalline Phase bildet. Nach einer Haltezeit von 12 min bei 1350 °C sind Reflexe im Spektrum zu erkennen,

die auf eine Kristallisation des Aerosils OX 50 hinweisen. Zusätze, die als Kristallisationsbildner fungieren, können die Umwandlungstemperatur verändern und meist herabsetzen. Deswegen ist mit der Messung des reinen Pulvers in dieser Arbeit festzuhalten, dass eine Kristallisation des verwendeten Pulvers bis 1300 °C mit 12 min Haltezeit nicht einsetzt.



**Abbildung 5.2: Röntgendiffraktographische Messung des Aerosil OX 50 Pulvers nach einer Temperaturbehandlung bei 1300 °C und 1350 °C und 12 min Haltezeit.**

## 5.2 Replika-Verfahren

Das Replika-Verfahren bietet die Möglichkeit, offenporöse Strukturen ausgehend von einer stabilisierten Suspension mit Hilfe eines Templates herstellen zu können. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Suspensionscharakterisierung, der Beschichtung und der thermischen Behandlung der Schwämme vorgestellt, die zur Erstellung gläserner Schwammstrukturen notwendig sind. Zudem werden die Ergebnisse der photokatalytischen Umsetzung von Chrom gezeigt, die Aufschluss über die Effizienz der Photokatalyse der porösen Strukturen geben. Einige Ergebnisse dieses Kapitels waren Teil von Veröffentlichungen [97,98].

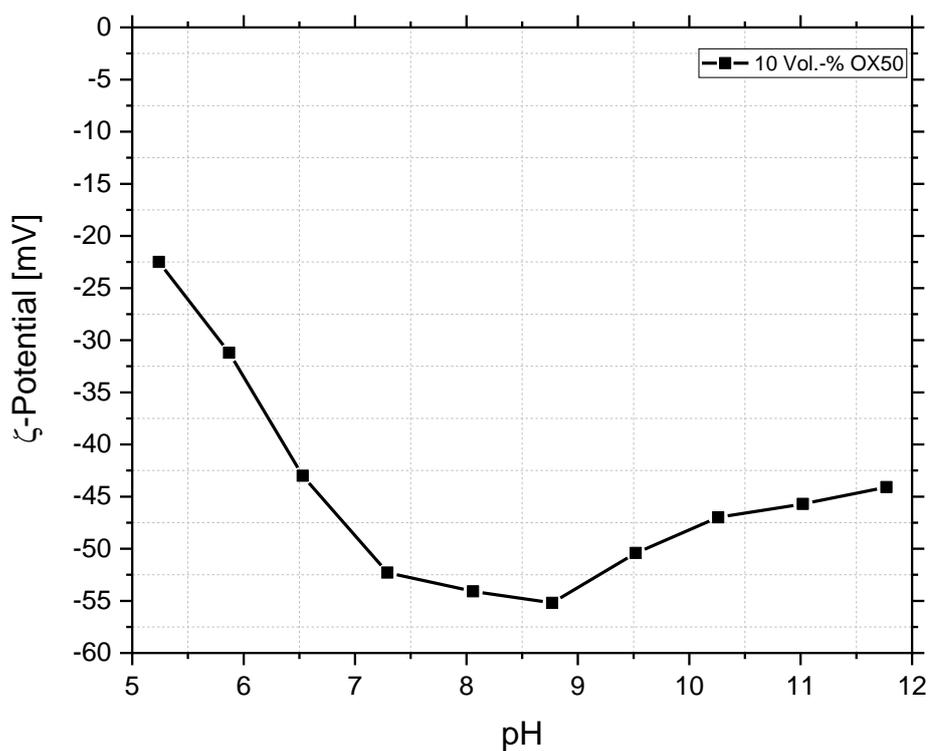


Abbildung 5.3: Zeta-Potential über die Variation des pH-Werts von einer 10 Vol.-% SiO<sub>2</sub> Suspension (veröffentlicht in [98]).

### 5.2.1 Stabilisierung der Suspension

Zur Stabilisierung nach der DLVO-Theorie bildet sich eine elektrische Doppelschicht um die Partikel, deren Potential groß genug ist, um eine Abstoßung der Partikel zu bewirken und eine Agglomeration zu verhindern. Eine Zeta-Potential-Messung des in Wasser dispergierten Siliziumdioxids mit einem Feststoffanteil von 10 Vol.-% wurde im pH-Bereich von 5,2 bis 11,7 durchgeführt, siehe Abbildung 5.3. Ausgehend von einem Zeta-Potential von -22 mV im sauren pH-Bereich steigt das Potential betragsmäßig, wenn der pH-Wert durch die Zugabe der Base TMAH erhöht wird bis es bei einem pH-Wert von 9 ein betragsmäßiges Maximum von -55 mV erreicht. Bei weiterer Zugabe an Base und der Erhöhung des pH-Werts nimmt das Zeta-Potential bis auf einen Wert von -45 mV etwas ab.

### 5.2.2 Rheometrie der wasserbasierten Suspensionen

Die Viskosität der wasserbasierten Suspensionen ist essentiell für die erfolgreiche Beschichtung der Polymerschwämme im Replika-Verfahren. Mit dem Eintauchen des Schwamms in die Suspension sowie dem Ausdrücken der Restsuspension im Schwamm, erfolgt eine Scherung an und in der Suspension, währenddessen die Suspension stabil sein muss. Wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist, wurden rheologische Untersuchungen von Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten durchgeführt. Alle Suspensionen wurden über die Zugabe von TMAH und die Einstellung des pH-Werts auf 10 stabilisiert.

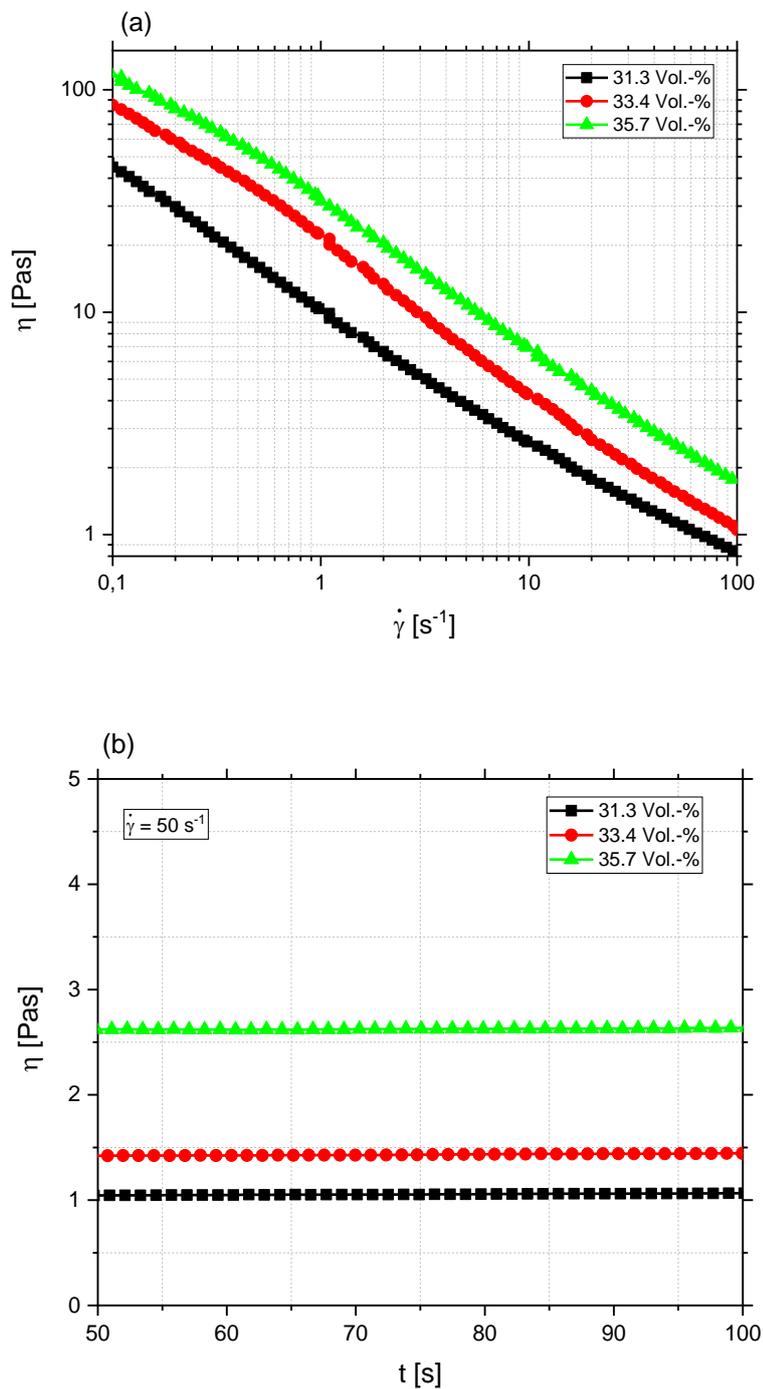


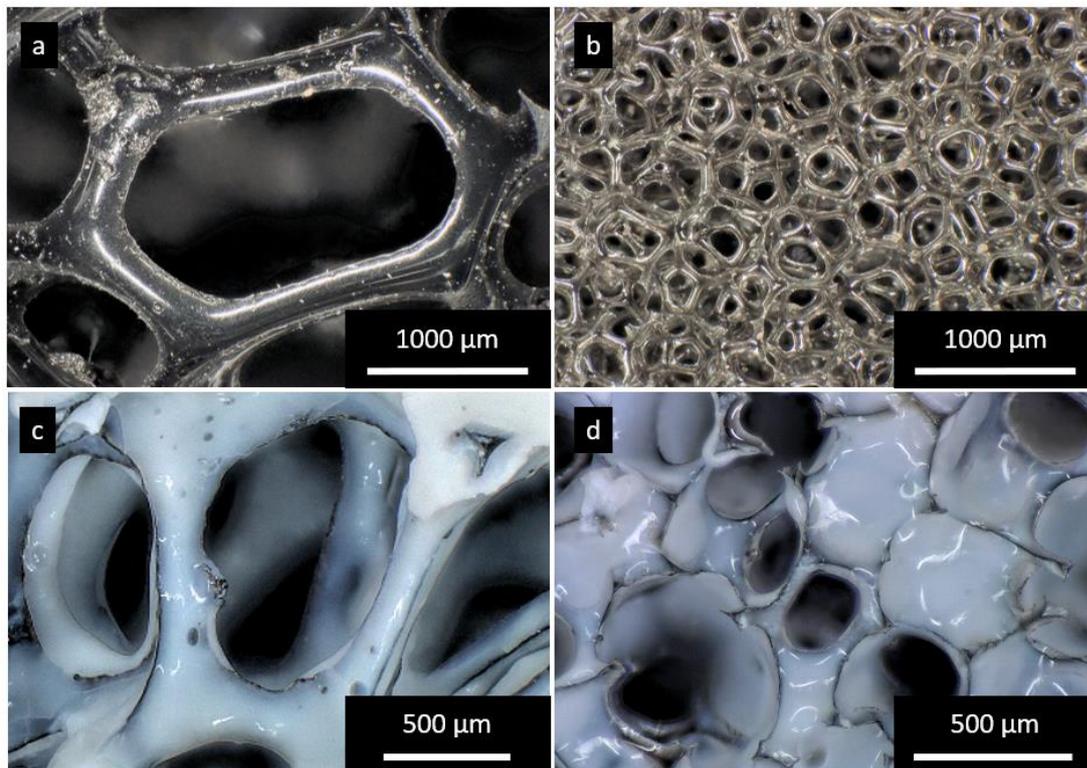
Abbildung 5.4: (a) Viskosität über eine ansteigende Scherrate von 0,1 bis 100  $s^{-1}$  (teilweise veröffentlicht in [98]) und (b) Viskosität bei einer konstanten Scherrate von 50  $s^{-1}$  über 50 s wasserbasierter Suspensionen mit 31,3, 33,4 und 35,7 Vol.-% Feststoffgehalt.

Die Ergebnisse in Abbildung 5.4 zeigen die Viskositätsverläufe wasserbasierter Suspensionen bis zu einem Feststoffanteil von 35,7 Vol.-%. Mit Erhöhung der Scherrate ist ein scherverdünnendes Verhalten der Viskosität aller Suspensionen zu erkennen (a). Wird der Feststoffanteil der Suspension erhöht, steigt auch die Viskosität an. In Graph (b) der Abbildung 5.4 ist die Viskosität der Suspensionen über eine Zeitdauer von 50 s bei einer Scherrate von  $50 \text{ s}^{-1}$  aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich die Viskosität über diesen Zeitraum nicht ändert. Jedoch ist ein Anstieg der Viskosität zu erkennen, wenn eine Erhöhung von 4,4 Vol.-% Feststoffanteil von 31,3 auf 35,7 Vol.-% erfolgt. Die Viskosität steigt von 1 Pas auf über 2,6 Pas. Dies zeigt den Einfluss des Feststoffgehalts auf die Viskosität der Suspensionen.

Es hat sich in den Messungen gezeigt, dass Suspensionen mit einem hohen Feststoffanteil von 35,7 Vol.-% mit adäquater Viskosität, d.h. für die Tauchbeschichtung ausreichend niedrig, von 2,6 Pas mit Vorscherung herstellen lassen können und die wasserbasierten Suspensionen über eine längere Zeit stabil sind. Deshalb werden Suspensionen mit 35,7 Vol.-% Feststoffanteil als Standardsuspension für die Beschichtungen der Templates verwendet.

### 5.2.3 Beschichten und Trocknen

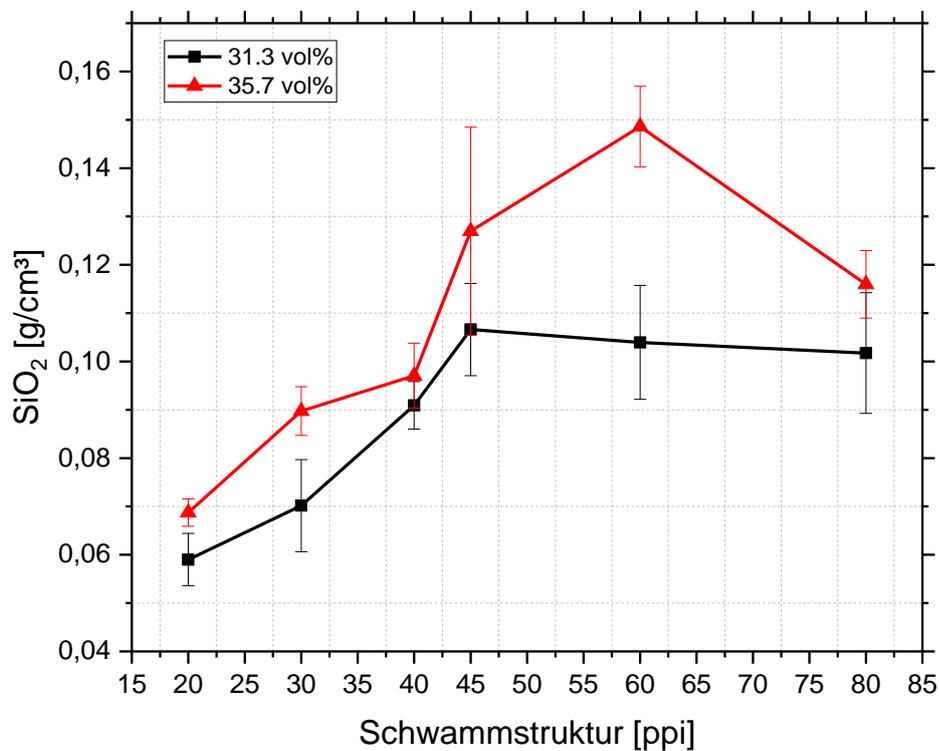
Die Polyurethanschwämme werden mit den jeweiligen Suspensionen tauchbeschichtet, sodass das Siliziumdioxid die Stege des Templates möglichst vollständig umhüllt sind. In Abbildung 5.5 sind lichtmikroskopische Aufnahmen eines 20 ppi (a) und eines 80 ppi (b) Schwamms bei gleicher Vergrößerung gezeigt, welche den Unterschied der Zellengröße und der Stege des Templates verdeutlichen. (c) und (d) in Abbildung 5.5 zeigen einen Ausschnitt der beschichteten und getrockneten Schwämme. An dem abgetrennten Ende des Stegs des 20 ppi Schwamms (Abbildung 5.5 (c), auf der oberen rechten Bildseite) ist die typische Dreiecksform des aufgeschäumten Polymers zu erkennen.



**Abbildung 5.5: Polymertemplate mit 20 ppi (a) und mit 80 ppi (b), beschichtetes Template mit 20 ppi (c) und mit 80 ppi (d) (veröffentlicht in [97]).**

Das Siliziumdioxid beschichtet die Flächen der Stege komplett und bildet eine mehrere Mikrometer dicke Schicht. Vereinzelt lassen sich kleine Inhomogenitäten in der Beschichtung erkennen, die aus Luftblasen resultieren, die sich während des Tauchbeschichtens in der Suspension bei hohen Füllgraden bilden können. Im Vergleich zu einem großzelligen Schwamm sind Unterschiede bei kleinen Zellen zu erkennen. Der Abstand der Stege wird klein und die Suspension bildet teilweise flächige Abschlüsse der Zellen in den Fenstern, die durch die Oberflächenspannung des Wassers erhalten bleiben. Folglich entsteht neben offenen Zellen auch eine gewisse Anzahl an geschlossenen Fenstern und Zellen. Gerade für die Beschichtung der kleinzelligen Schwämme ist somit eine niedrige Viskosität der Suspension essentiell, sodass überflüssige Suspension aus dem Schwamm entfernt werden kann und sich so wenige Zellen und Fenster wie möglich schließen.

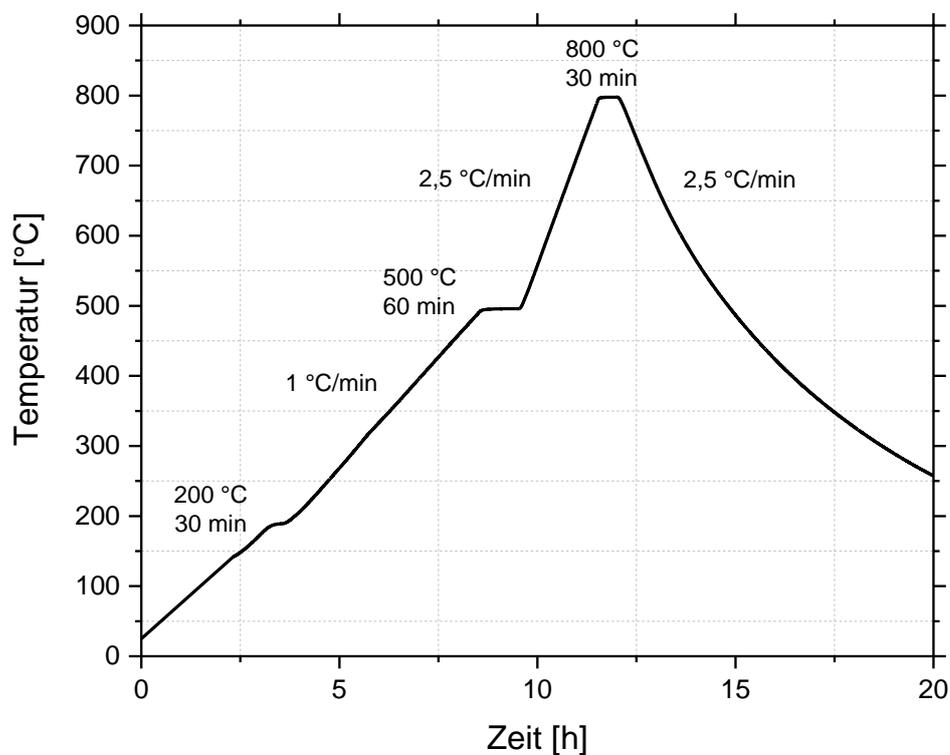
Abbildung 5.6 gibt Aufschluss darüber wie hoch die Menge an Siliziumdioxid ist, die in Abhängigkeit des Polymertemplates und des Feststoffgehalts der Suspension beschichtet wird. Tendenziell erhöht sich die Menge an Siliziumdioxid in der Beschichtung, wenn der Feststoffanteil von 31,3 auf 35,7 Vol.-% steigt. Erhöht sich der ppi-Wert von 20 ppi auf 45 ppi, steigen sowohl die Oberfläche der Stege des Polymers als auch die Menge an beschichtetem Material auf dem Polymer. Für höhere ppi-Werte stagniert die Menge an SiO<sub>2</sub> auf der Schwammstruktur (31,3 Vol.-%) oder fällt nach einem Anstieg bis auf 0,15 g/cm<sup>3</sup> bei 60 ppi wieder bis 80 ppi ab (35,7 Vol.-%).



**Abbildung 5.6: Beschichtungsmenge des SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Polymertemplates und des Feststoffgehalts der Suspension.**

### 5.2.4 Ausbrennprozess des Polymertemplates

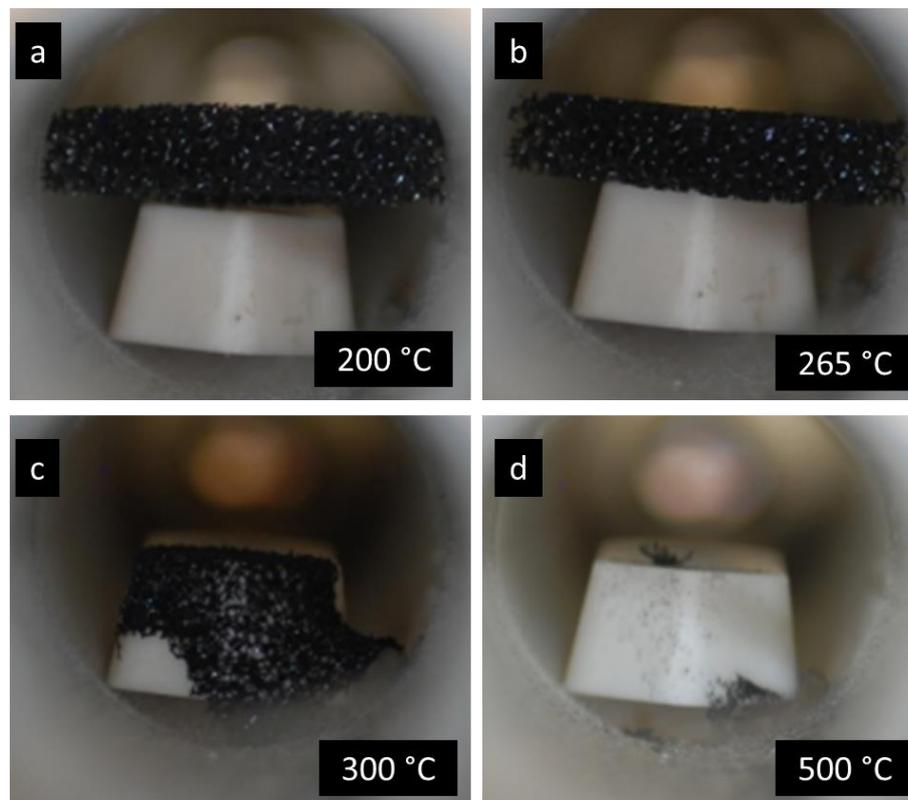
Ein kritischer Schritt im Verlauf des Replika-Verfahrens ist das Ausbrennen des Polyurethantemplates, da die Siliziumdioxidbeschichtung stabil genug sein muss, um nicht zu zerfallen. Deshalb wird ein Ausbrennverlauf, wie er in Abbildung 5.7 aufgetragen ist, verwendet, mit dem ein Ausbrennen des Polymers ermöglicht wird, ohne dass bei geeigneter Beschichtung das Siliziumdioxid in sich zusammenfällt [7].



**Abbildung 5.7: Ausbrennverlauf des Polyurethanschwamms nach Beschichten und Trocknen der Schwämme mit Aerosil OX 50. Der Ausbrennverlauf wurde in einem Vorgängerprojekt entwickelt und für diese Arbeit übernommen [7].**

Die Kameraaufnahmen in Abbildung 5.8 zeigen das Verhalten eines Polyurethanschwamms während eines Temperaturanstiegs bis zu 500 °C bei unterschiedlichen Temperaturen im Ofen auf. Es ist zu erkennen, dass sich die Struktur des Schwamms zwischen 200 °C und 265 °C verändert. Die bei 200 °C etwas gewölbte Form glättet

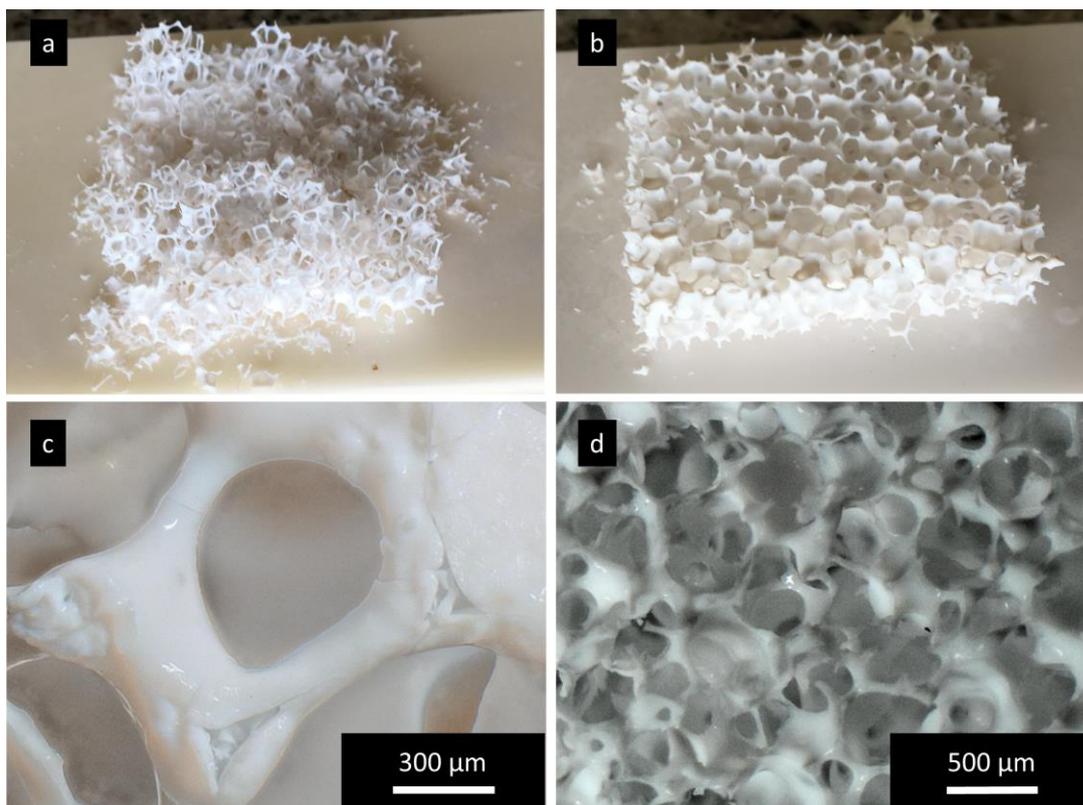
sich an der Oberseite des Schwamms. Wird die Temperatur weiter bis auf 300 °C erhöht, verliert der Polyurethanschwamm seine Schwammstruktur komplett und fällt in sich zusammen. Bei weiterer Temperatursteigerung zersetzt sich das Polyurethan und geht in die Gasphase über.



**Abbildung 5.8: Verhalten des Polymerschwamms während des Ausbrennens in einem Rohrfen (teilweise veröffentlicht in [97]).**

Ist der Ausbrennverlauf nicht korrekt gewählt oder die SiO<sub>2</sub>-Schicht durch einen zu geringen Feststoffanteil in der Suspension nicht homogen genug, verliert die Schicht während des Ausbrennens seine Struktur, wie es die zerfallene Schwammstruktur in Abbildung 5.9 (a) verdeutlicht. Eine homogene Beschichtung mit ausreichend ho-

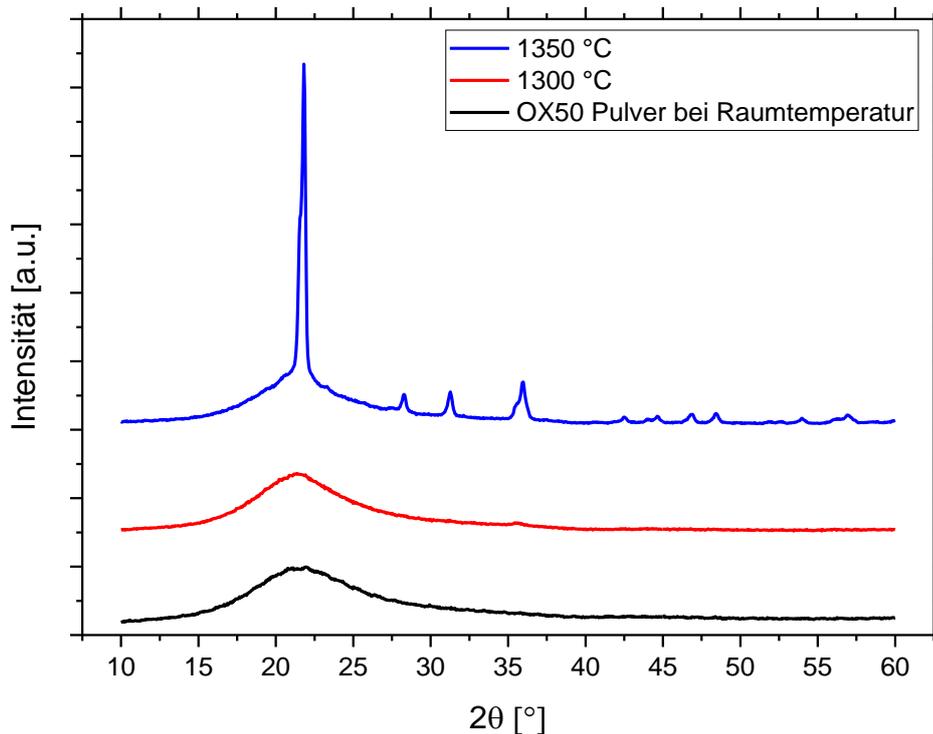
hem Feststoffanteil und einem angepassten Ausbrennverlauf führt trotz der Zersetzung des Templates zu einer Strukturhaltung des Grünkörpers (Abbildung 5.9 (b)). Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.9 (c) und (d) verdeutlichen den Erhalt der Schwammstruktur im Grünkörper. Zudem ist an den oberen Stegen die dreieckige Form zu erkennen, die der Polymerschwamm geformt hat.



**Abbildung 5.9:** Aufnahmen von ausgebrannten 40 ppi Grünkörpern, die mit einem Feststoffgehalt von 31,3 Vol.-% (a) und 35,7 Vol.-% (b) hergestellt wurden. Lichtmikroskopaufnahmen eines Grünkörpers mit 20 ppi (c) und 80 ppi (d), die mit einem Feststoffanteil von 35,7 Vol.-% hergestellt wurden (teilweise veröffentlicht in [97]).

### 5.2.5 Gesinterte Schwammstrukturen

Die Sinterversuche im Verlauf der Arbeit zeigen, dass bei zu niedrigen Sinteremperaturen keine vollständige Sinterung der Struktur stattfindet. Werden die Temperaturen zu hoch gewählt oder waren die Haltezeiten zu lang, kristallisieren die Schwämme aus und werden weißlich. Die röntgenographischen Messungen in Abbildung 5.10 zeigen, dass bei kurzer Haltezeit eine Sinteremperatur von 1300 °C eingestellt werden kann, ohne dass eine Kristallisation des Schwamms einsetzt. Eine Haltezeit von 12 min führt hierbei zur optimalen Sinterung. Wird bei gleicher Haltezeit die Temperatur erhöht, ist eine Kristallisation des Schwamms zu erkennen, wie es auch schon das reine Pulver (Abbildung 5.2) gezeigt hat. Aus den Sinterversuchen wurde schließlich der Sinterverlauf (SV1) evaluiert.

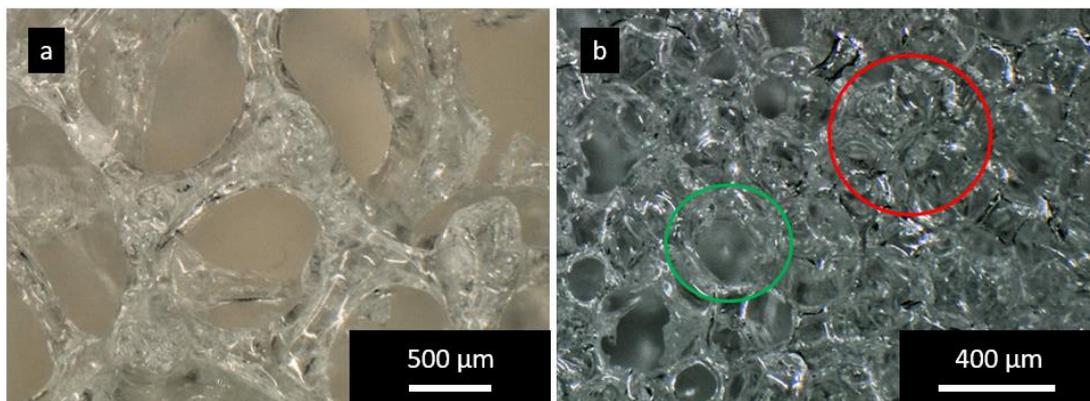


**Abbildung 5.10:** Röntgendiffraktographische Messung des OX 50 Pulvers, eines Schwamms nach einer Sinterung bei 1300 °C für 12 min und bei einer Sinterung bei 1350 °C für 12 min (veröffentlicht in [98]).

## Sinterverlauf 1 (SV1)

$$\text{Raumtemperatur} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 1300\text{ }^{\circ}\text{C}, 12\text{ min} \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} \text{Raumtemperatur}$$
**5.2.5.1 Zweidimensionale Analyse der gesinterten Schwämme**

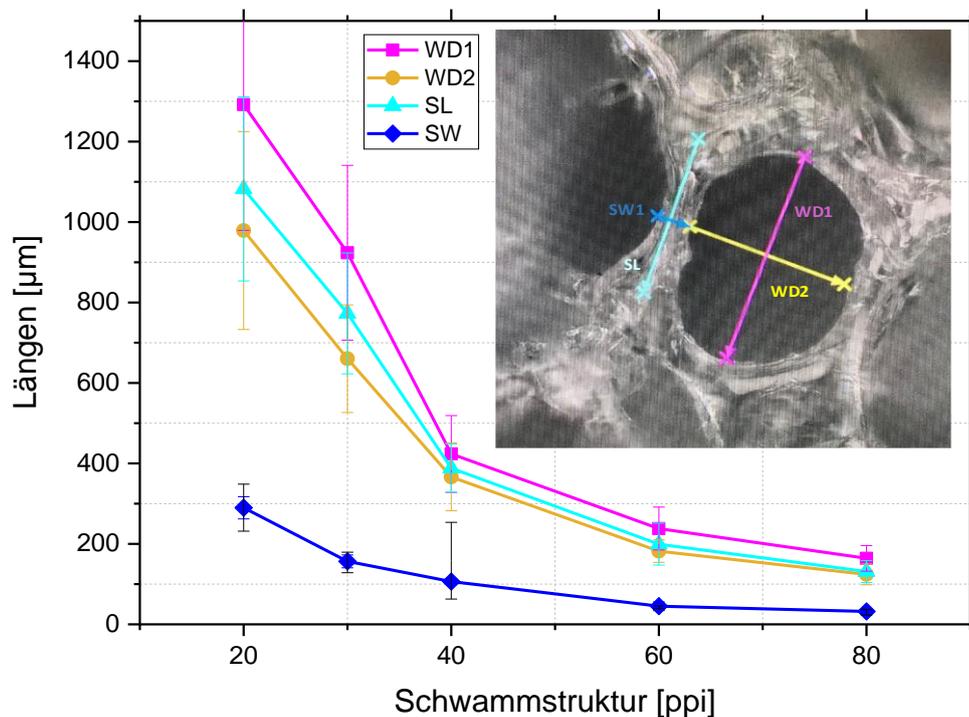
Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.11 zeigen Schwämme, die nach dem Ausbrennprozess mit dem Sinterverlauf SV1 gesintert wurden. Die gläserne Struktur ist sowohl für gesinterte Schwämme mit 20 ppi als auch mit 80 ppi zu erkennen. Die replizierten Stege zeigen eine kontinuierliche Oberfläche und bilden weitestgehend offenzellige Strukturen aus. Bei kleinzelligen Schwämmen, wie den 80 ppi Schwämmen, sind einige geschlossene Zellen zu erkennen, die nach dem Ausbrenn- und Sinterschritt weiterhin vorhanden sind. Die Lichtmikroskopaufnahmen zeigen jeweils einen repräsentativen Ausschnitt eines mehrere Zentimeter großen Schwamms.



**Abbildung 5.11:** Lichtmikroskopaufnahme eines gesinterten Schwamms mit 20 ppi (a) und 80 ppi (b). Der rote Kreis verdeutlicht einen Bereich des Schwamms, indem geschlossene Zellen zu finden sind. Der grüne Kreis zeigt, dass ebenfalls offene Zellen beibehalten werden (veröffentlicht in [97]).

Mittels lichtmikroskopischen Untersuchungen können die Geometrien der Fenster und der Stege der gesinterten Glasschwämme vermessen werden, wie es in Abbildung 5.12 zu erkennen ist. Hierzu wurden jeweils 30 Zellen und Stege in Betracht

gezogen. Dazu sei erwähnt, dass über eine Tiefenschärfe ein quasi dreidimensionales Bild erzeugt werden konnte und die Tiefe in z-Richtung bei der Berechnung der Zell- und Steglängen berücksichtigt wurde.



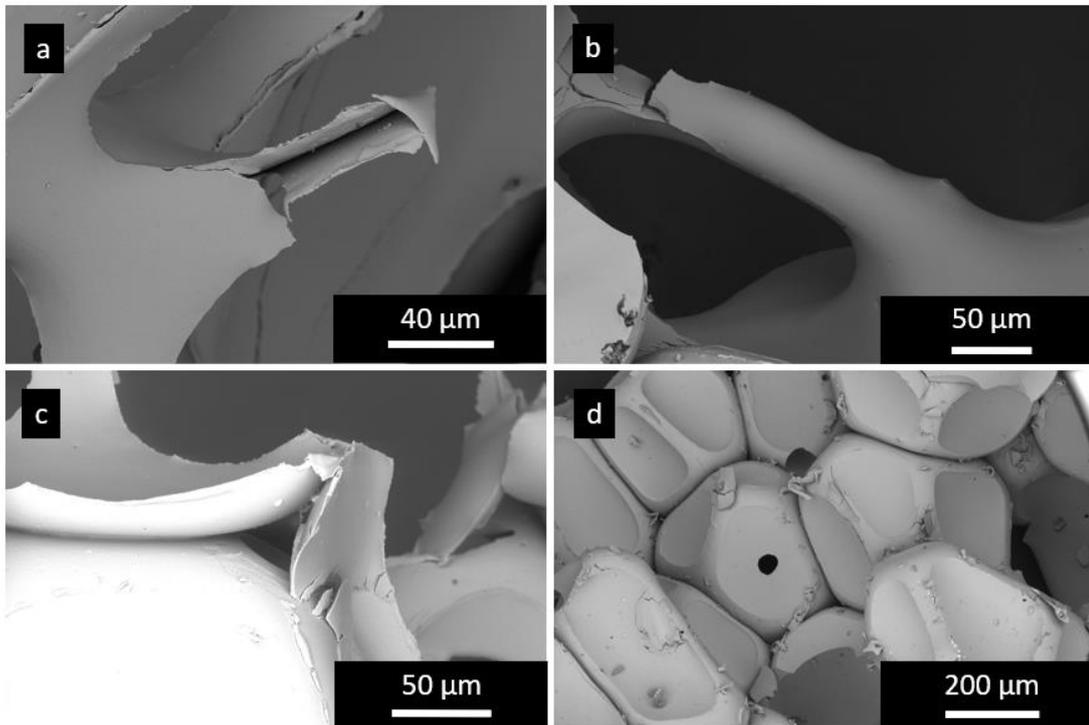
**Abbildung 5.12: Geometrische Bestimmung der Fensterdurchmesser (WD1 & WD2), Steglängen (SL) und -breiten (SW). Im Lichtmikroskopbild sind die Parameter der Legende definiert. Zusätzlich wurden die Längenmessungen in z-Richtung, durch die Messung in Tiefenrichtung, korrigiert.**

Im Graphen von Abbildung 5.12 wird die Abnahme der Fenstergröße bei Erhöhung des ppi-Werts deutlich. Während die Fenster eine Länge von bis zu 1300 µm bei Glasschwämmen aus 20 ppi Templates aufweisen, sinkt der Fensterdurchmesser auf maximal 200 µm bei Glasschwämmen aus 80 ppi Templates. Weiterhin ist eine Anisotropie der Fensterdurchmesser zu erkennen, die aus der Herstellung der Polymertemplates resultieren. Diese Anisotropie der Fensterdurchmesser ist bei allen Glasschwämmen ersichtlich, auch wenn der Unterschied der Durchmesser sich in kleineren Zellen verringert. Die durchschnittliche Steglänge liegt zwischen dem

größten und kleinsten Durchmesser der Fenster. Zu erkennen ist ebenfalls, dass sich die durchschnittliche Stegdicke verringert, wenn sich die Zellengröße verkleinert.

Zusätzlich zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden Aufnahmen mit höherer Vergrößerung am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, wie sie in Abbildung 5.13 dargestellt sind. Zunächst ist auffällig, dass die Stege und Kreuzpunkte, wie sie in (a) und (b) zu erkennen sind, an ihrer Oberfläche homogen und größtenteils rissfrei sind. Das deutet darauf hin, dass eine amorphe Struktur vorhanden ist, wie es die röntgenographischen Messungen bestätigen. Auskristallisierte Schwämme können eine schuppige und rissbehaftete Oberfläche aufweisen, die sich durch die Phasenumwandlung zu Cristobalit und deren Volumenänderung bildet, wie es in Bucharsky et al. beschrieben wurde [7].

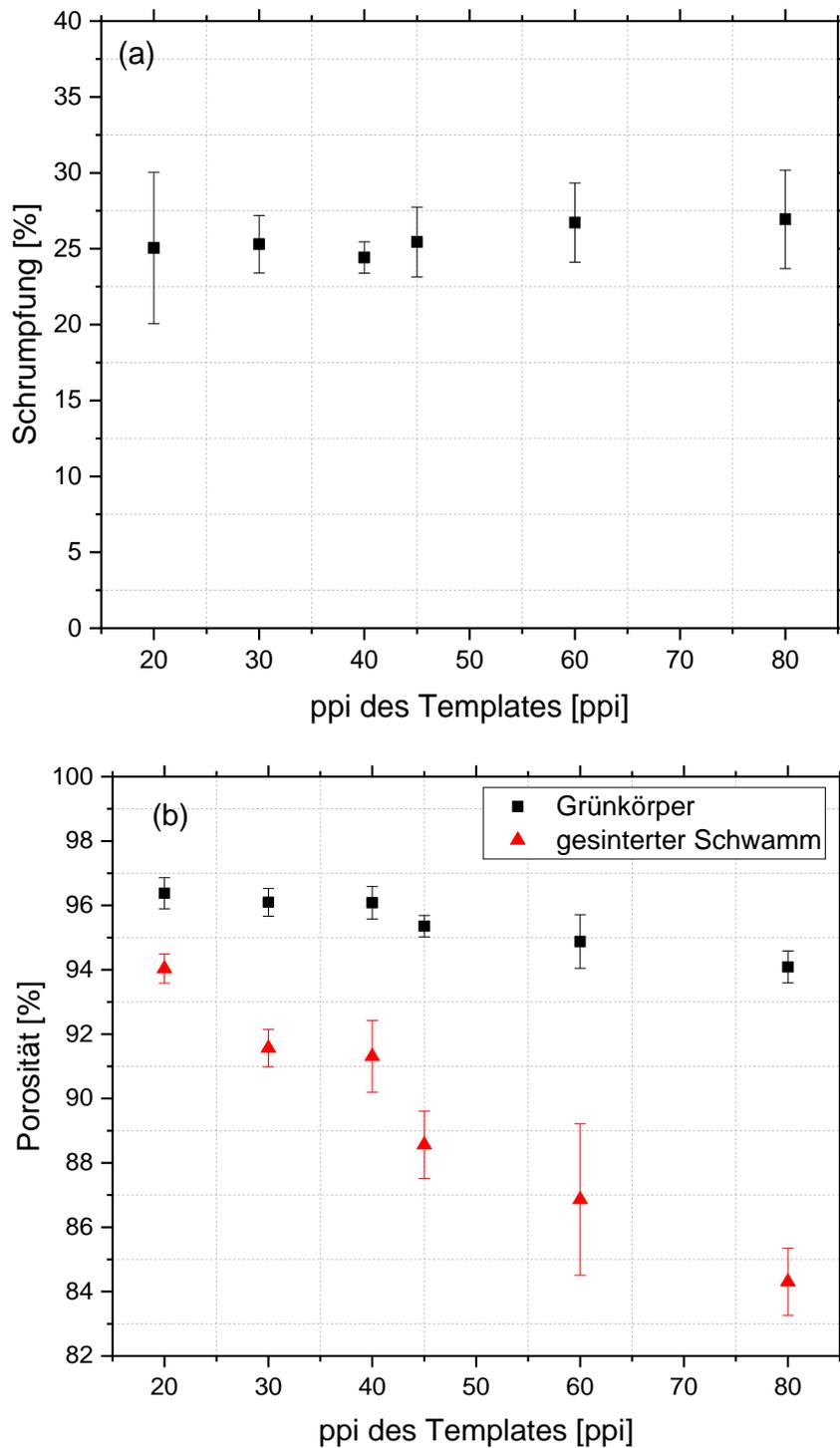
Die Aufnahme (a) in Abbildung 5.13 zeigt einen Steg, der nur an einem Kreuzpunkt verbunden ist und somit einen Endsteg bildet. Auf der Vorderseite ist dieser aufgebrochen. Sowohl das Dreieck am Ende des Stegs als auch die Hohlstruktur im Inneren des Stegs zeigen Stegporosität und Struktur der Formgebung des Polymerchwamms. Die Kanten um den Steg herum schließen den Steg ab. Aus den Aufnahmen ist ersichtlich, dass eine gewisse geschlossene Porosität in den Stegen zu erkennen ist. Da die Rasterelektronenaufnahmen an einem kleinzelligen 80 ppi Schwamm durchgeführt wurden, sind ebenfalls Zellen zu erkennen, die über größere Flächen miteinander verbunden sind, wie in Aufnahme (c) und (d) gezeigt. Sind die Zellen nicht nur an einer Seite geschlossen, sondern an mehreren Fenstern, bilden sich Formen, die ein wenig wie Bälle aussehen (Aufnahme (d)). Diese Bälle können an Fenstern zusammenhängen und bilden ein Konstrukt aus mehreren Bällen, zwischen denen Hohlstrukturen zu erkennen sind, die aus dem Polyurethantemplate folgen. Die geschlossenen Fenster haben zur Folge, dass auch komplette Zellen geschlossen sein können.



**Abbildung 5.13:** Rasterelektronenaufnahmen eines Endstegs (a) (veröffentlicht in [98]), eines Stegs einer Zelle (b) und gefüllter und geschlossener Fenster (c, d) eines gesinterten Schwamms mit 80 ppi.

#### 5.2.5.2 Dreidimensionale Analyse der gesinterten Schwämme

Die gesinterten Schwämme werden geometrisch vermessen und charakterisiert. Ein relevanter Parameter hierbei ist die Größe bzw. das Volumen der Schwämme. Durch die thermische Behandlung bei 1300 °C und die daraus resultierende Sinterung der Stege verändern die Schwämme ihr Volumen im Vergleich zum Grünkörper. In Abbildung 5.14 (a) ist die Schrumpfung der Schwämme, verglichen mit der Kantenlänge der längsten Kante vor und nach dem Sintern, aufgetragen. Im Rahmen der Messungenauigkeit und des Fehlerbereichs ist die Schrumpfung in linearer Richtung mit etwa 25 % annähernd konstant über die Variation des ppi-Bereichs. Obwohl die Schrumpfung über die Variation der ppi-Werte konstant bleibt, gibt es in der geometrisch berechneten Porosität Unterschiede.



**Abbildung 5.14: Die Schrumpfung in Abhängigkeit des verwendeten Polymers (a) (veröffentlicht in [98]). Dabei wurde die Geometrie des Grünkörpers und anschließend des gesinteren Schwamms ins Verhältnis gesetzt. Mit Hilfe der Geometrie und des Gewichts wurde die Porosität der Grünkörper und der gesinteren Schwämme berechnet (b).**

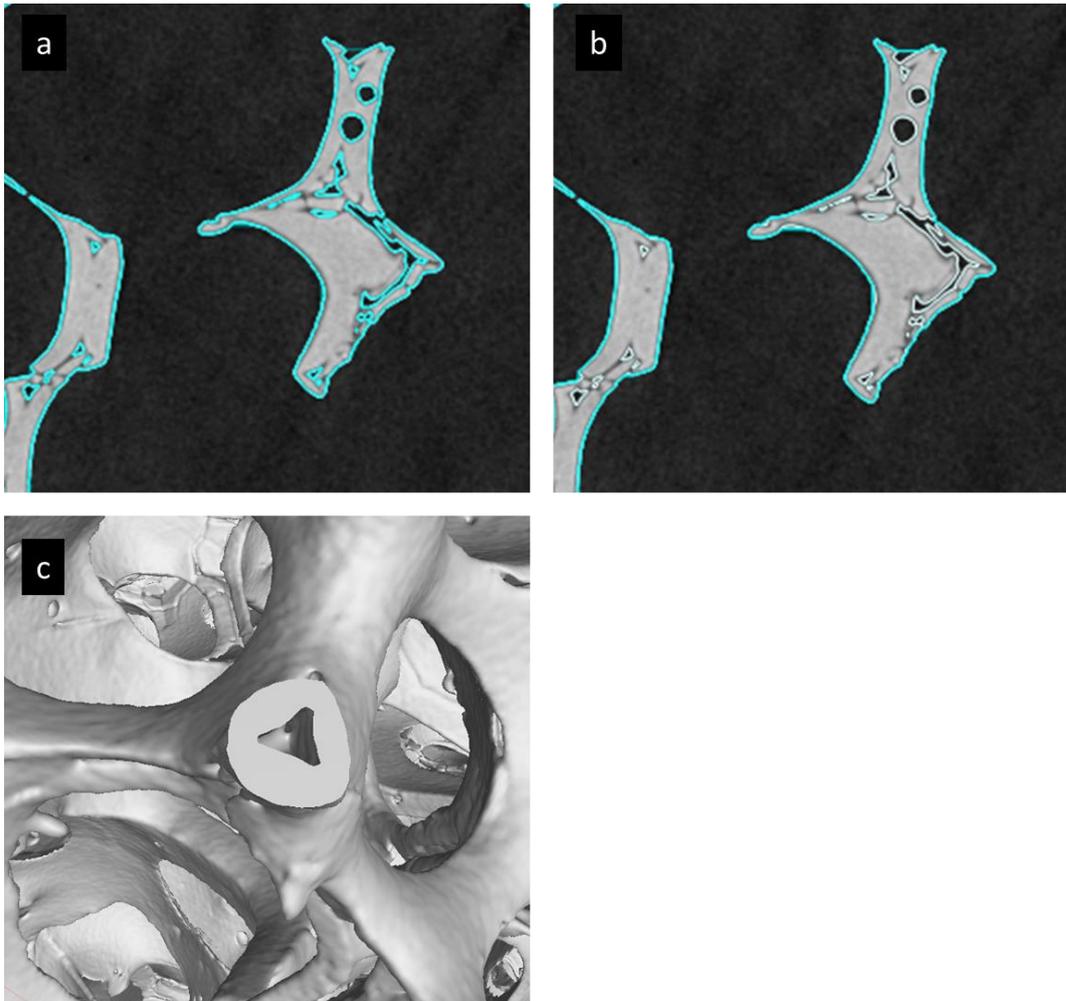
In Abbildung 5.14 (b) ist die Porosität über die Zellgröße aufgetragen, die über das Verhältnis des Volumens der gesinterten Schwammstruktur und der theoretischen Dichte des Aerosils OX 50 berechnet wird. Sehr gut zu erkennen ist, dass sehr hohe Porositäten über alle Zellgrößenvarianten mittels Replika-Verfahren erreicht werden können. Die schwarzen Messwerte zeigen die Porosität der Grünkörper, die vor der Sinterung und der Schrumpfung der Schwämme nochmals höher liegen. Die hohe Porosität und die noch nicht mechanisch stabil gesinterten Stege haben jedoch zur Folge, dass die Grünkörper vor der Sinterung noch sehr instabil sind. Die roten Messwerte geben die Porositäten der gesinterten Schwämme wieder. Der Graph zeigt, dass durch die Verwendung von 20 ppi Polymertemplates Porositäten der gesinterten Glasschwämme von 94 % erreicht werden können. Steigt die Anzahl der Stege im Schwamm und der ppi-Wert nimmt zu, nimmt auch die Porosität leicht ab. Glasschwämme, die durch die Verwendung eines 80 ppi Polymertemplates hergestellt wurden, erreichen nichtsdestotrotz eine Porosität von über 84 %.

Um eine weitergehende Analyse der Schwammstrukturen durchführen zu können, wurden mikrocomputertomographische Messungen der Schwämme durchgeführt: Mit einer kommerziellen Software<sup>8</sup> können so die Struktur der Schwämme, Porosität und spezifische Oberfläche bestimmt werden. Die mikrocomputertomographischen Aufnahmen geben Aufschluss darüber, ob neben der offenporigen Struktur der Zellen auch geschlossene Poren in den Stegen vorhanden sind (Abbildung 5.15). Die geschlossene Porosität der Stege wird im Folgenden als Stegporosität definiert. Über das Aufspannen einer digitalen Oberfläche, wie sie als türkise Linien in Abbildung 5.15 zu erkennen ist, lässt sich definieren, welcher Bereich des Bildes als Material gezählt wird und welcher Bereich eine Pore bzw. Zelle abbildet. Bild (a) in Abbildung 5.15 zeigt die generierte Oberfläche der Software über die Stege und in den Poren der Stege. Folglich werden Poren in den Stegen als Porosität berücksichtigt und zur Gesamtporosität der Schwammstruktur dazu addiert. In Bild (b) umschließt die Oberfläche jeweils einen kompletten Steg, wodurch Poren im Inneren des Stegs vernachlässigt werden und die Stege als porenfrei angesehen werden können. So

---

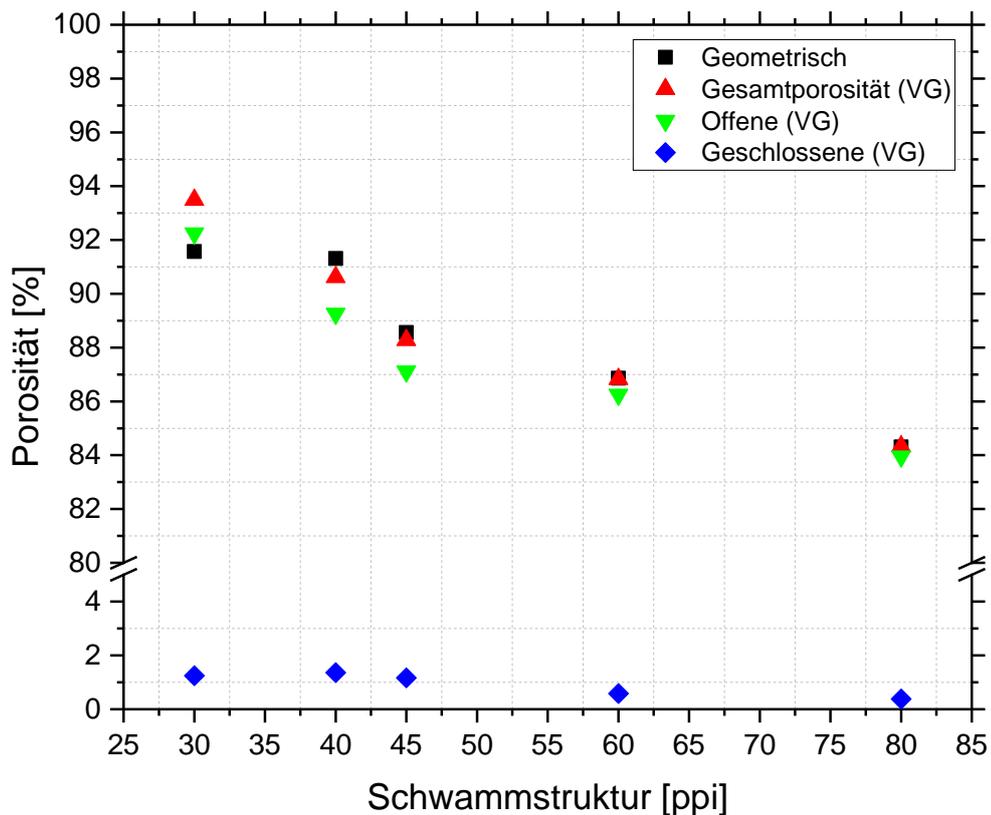
<sup>8</sup> StudioMax der Firma Volume Graphics GmbH

kann eine rein offene Porosität der gesamten Schwammstruktur angenähert werden, welche dann relevant ist, wenn beispielsweise die Oberfläche der Schwammstruktur mit einem photokatalytischen Material beschichtet werden soll.



**Abbildung 5.15:** Bestimmung der Oberfläche zur Definition der Stege, der Poren und der Porositäten mit der Software StudioMAX. Im zweidimensionalen Bild des rekonstruierten Schwamms (a) werden geschlossene Poren in den Stegen berücksichtigt. In (b) wird die geschlossene Porosität in den Stegen vernachlässigt, indem die Oberfläche über die gesamte Stegstruktur gespannt wird. In (c) wird im berechneten dreidimensionalen Modell die offene Porosität der Schwämme und die geschlossene Porosität in den Stegen verdeutlicht.

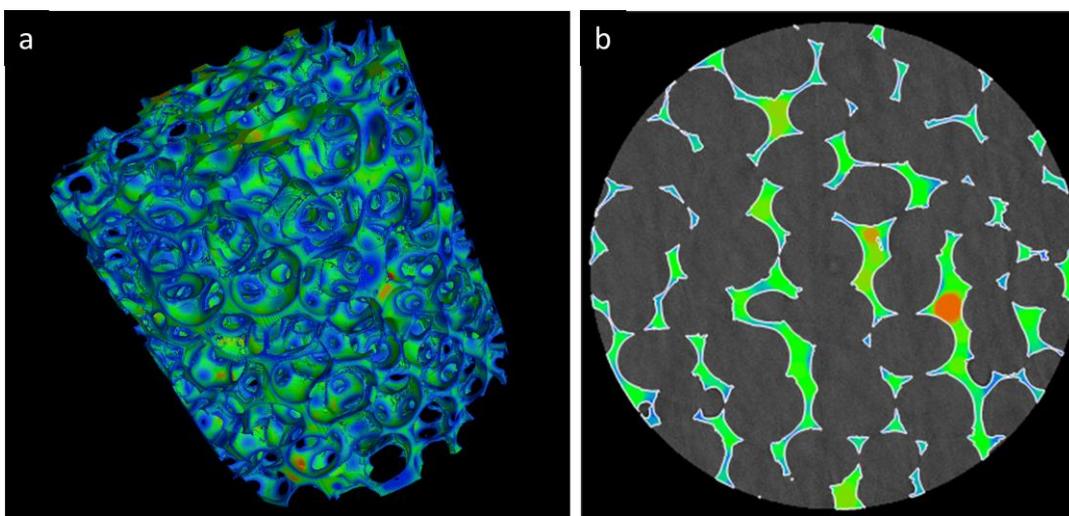
Die Differenz der Berechnungen der Porosität aus Abbildung 5.15 (a) und (b) gibt schließlich den Anteil der geschlossenen Porosität bzw. der Stegporosität des Schwamms an. Abbildung 5.15 (c) verdeutlicht nochmals in einer generierten dreidimensionalen Aufnahme die offene Porosität des Schwamms und die geschlossene Porosität in den Stegen an einem offenen Endsteg.



**Abbildung 5.16: Vergleich der Gesamtporosität, die geometrisch und mittels der Software StudioMAX (VG) bestimmt wurde. Zudem wird der berechnete Anteil an offener und geschlossener Porosität angegeben.**

Es können nun die Porositätswerte der geometrischen Messungen aus Abbildung 5.14 mit den Berechnungen der Porosität mittels Softwareanalyse miteinander verglichen werden (Abbildung 5.16). Die Gesamtporosität der Softwareanalyse liegt näherungsweise im Bereich der geometrisch vermessenen Werte, welche die Mittelwerte der Messung der gesinterten Schwämme aus Abbildung 5.14 nochmals

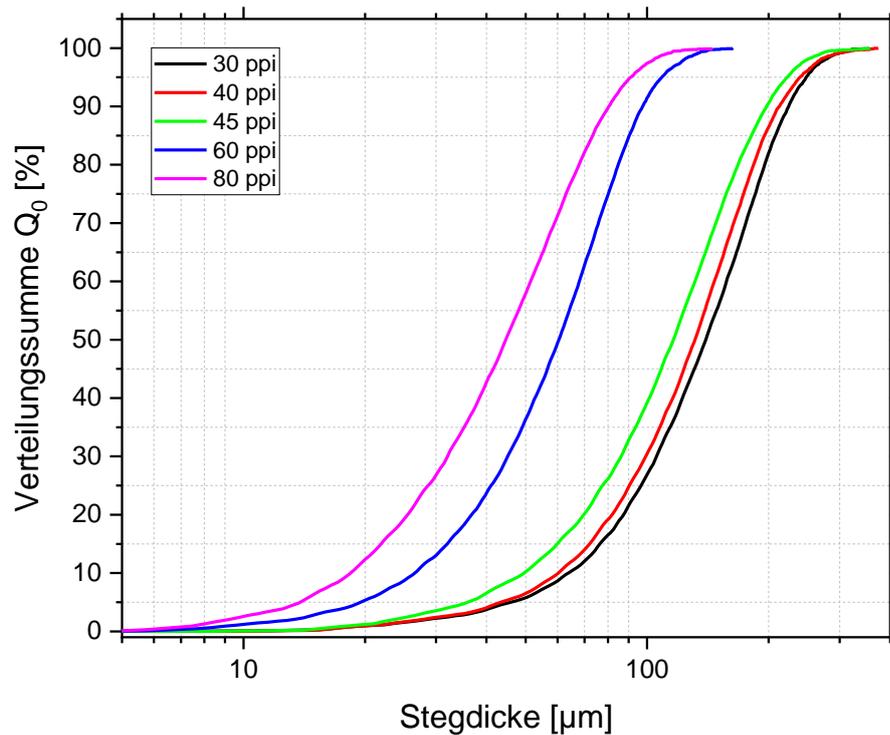
aufgreift. Zusätzlich kann der Anteil Stegporosität bzw. der geschlossenen Porosität abgeschätzt werden. Die geschlossene Porosität erstreckt sich über alle Zellgrößen über einen Bereich von 0,5 bis 1,5 %, wobei die geschlossene Porosität mit dem Anstieg des ppi-Werts abnimmt. Aus dem Anteil der geschlossenen Porosität an der Gesamtporosität folgt eine Verringerung der offenen Porosität über eben genau diesen Betrag für jeden ppi-Wert. Die offene Porosität erreicht bei 30 ppi 92 % und verringert sich auf 84 % für eine Schwammstruktur mit 80 ppi.



**Abbildung 5.17: Stegauswertung an dreidimensionalen  $\mu$ CT-Aufnahmen eines 60 ppi-Schwamms (a) und an einem zweidimensionalen Schnitt des gleichen Schwamms (b) mit der Software StudioMAX.**

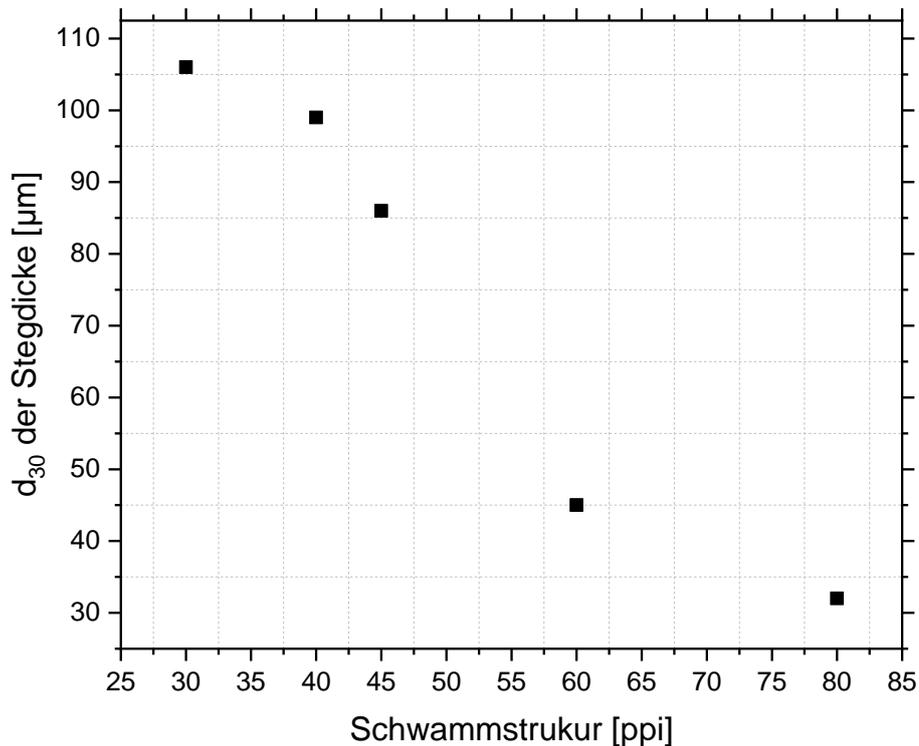
Mit Hilfe der StudioMAX-Software kann die Schwammstruktur auf ihre Stegbreite und die Zellvolumina nochmals genauer untersucht werden. Abbildung 5.17 veranschaulicht die Struktur der Stege am Beispiel eines 60 ppi-Schwamms. In dieser Auswertung wurde die Stegporosität vernachlässigt, sodass ausschließlich die äußere Struktur der Stege evaluiert werden konnte. Die Software gibt hier jedoch nicht von jedem Steg den Durchmesser an, sondern es wird in der kompletten Schwammstruktur an jedem Punkt der größte Abstand zur Stegoberfläche berechnet. Die Falschfarbenbilder in Abbildung 5.17 verdeutlichen die Stegdicken, vor al-

lem an Kreuzpunkten, an denen sich Stegenden treffen, welche einen hohen Durchmesser aufweisen. Die Ergebnisse der Steganalyse sind aus diesen Gründen als Verteilungssummenkurve in Abbildung 5.18 aufgetragen.



**Abbildung 5.18: Verteilungssummenfunktion der Stegdicken in Variation der ppi-Werte gesinterter Schwämme, analysiert mit der Software StudioMAX.**

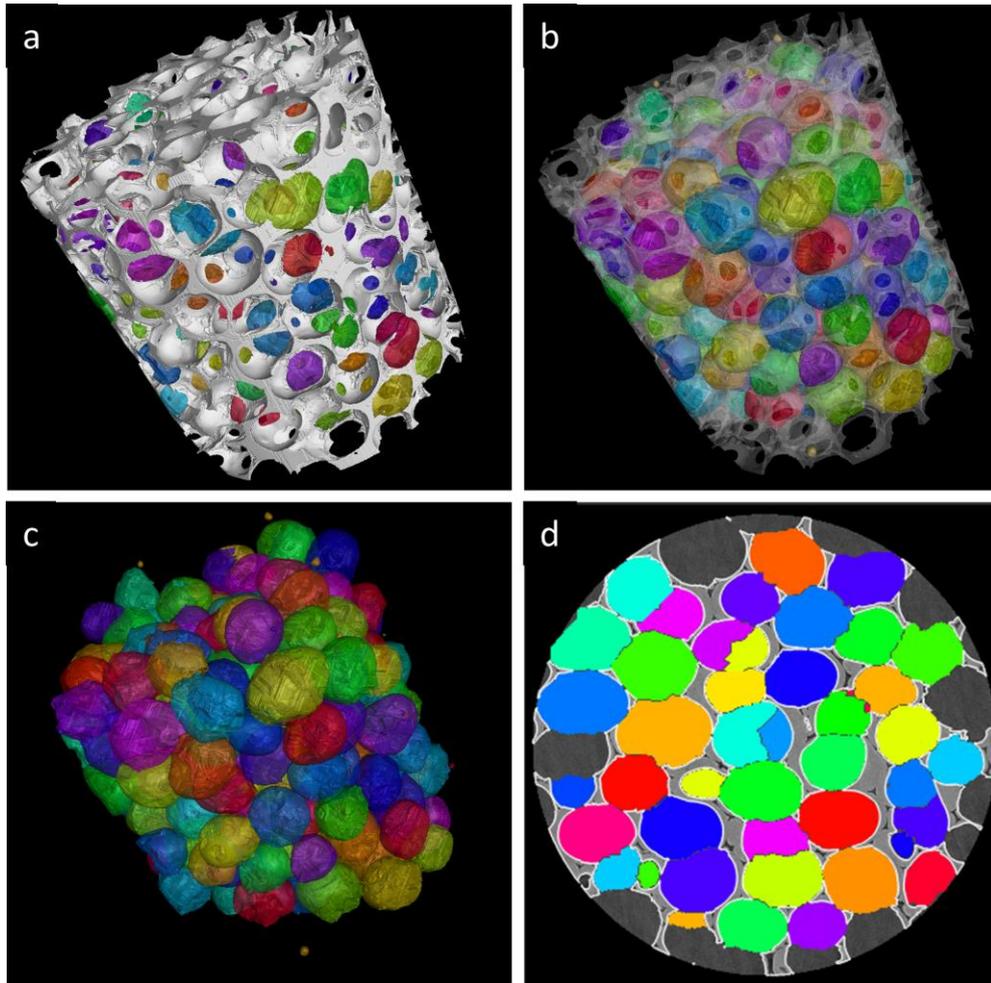
Wie auch schon aus der geometrischen Analyse der Schwämme abgeleitet werden konnte, fällt die Stegdicke bei Erhöhung der ppi-Zahl ab. 30 ppi-Schwämme besitzen die höchsten Stegdicken im Volumen von  $d_{30} = 106 \mu$ . 80 ppi-Schwämme erreichen ein  $d_{30}$  von  $32 \mu\text{m}$ . Die  $d_{30}$ -Werte geben näherungsweise die Stegdicken mit der Vernachlässigung hoher Durchmesser der Kreuzpunkte an, welche in Abbildung 5.19 nochmal zur Verdeutlichung aufgetragen sind, und decken sich mit den linearen Messwerten der geometrischen Stegdickenbestimmung aus Abbildung 5.12.



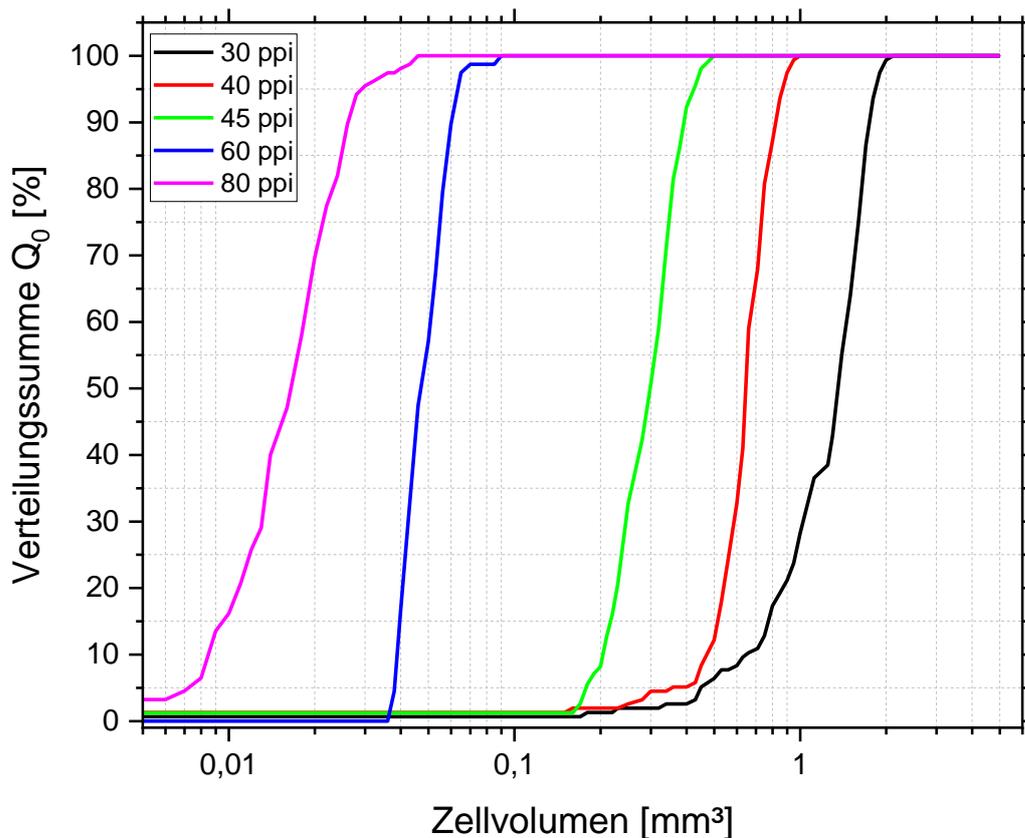
**Abbildung 5.19: D<sub>30</sub>-Werte der Stegdicken in Variation der ppi-Werte gesinterter Schwämme, analysiert mit der Software StudioMAX.**

Abbildung 5.20 veranschaulicht die Analyse der Zellen, die für die offene Porosität der Schwammstruktur verantwortlich sind. Die Analyse wurde nur an Zellen im Inneren der Schwammstruktur der  $\mu$ CT-Aufnahmen durchgeführt, um einen Fehler durch abgeschnittene Randzellen zu vermeiden. Die Aufnahmen (a) bis (c) von Abbildung 5.20 zeigen die Zellanalyse im dreidimensionalen Schwamm. Aufnahme (d) verdeutlicht die Analyse im Schnittbild. Die Farbgebung ist hier willkürlich gewählt und gibt keine Tendenz der Zellvolumina an. Sie verhilft ausschließlich zur Unterscheidung der Zellen. Da eine Verteilung von verschiedenen Zellvolumina resultiert, können diese ebenfalls in einer Verteilungssummenfunktion (Abbildung 5.21) aufgetragen werden. Diese zeigt eine Verringerung der Zellvolumina bei einer Erhöhung des ppi-Werts. Die größten Zellen des 30 ppi-Schwamms erreichen ein Volumen von  $2 \text{ mm}^3$ , wobei der Wert für  $d_{50}$  des 30 ppi-Schwamms bei  $1,4 \text{ mm}^3$  liegt. Die

Zellvolumina verringern sich über die Variation des ppi-Werts über  $d_{50}$  (40ppi) =  $0,65 \text{ mm}^3$ ,  $d_{50}$  (45 ppi) =  $0,30 \text{ mm}^3$  und  $d_{50}$  (60 ppi) =  $0,047 \text{ mm}^3$  auf ein  $d_{50}$  bei 80 ppi von  $0,0165 \text{ mm}^3$ .



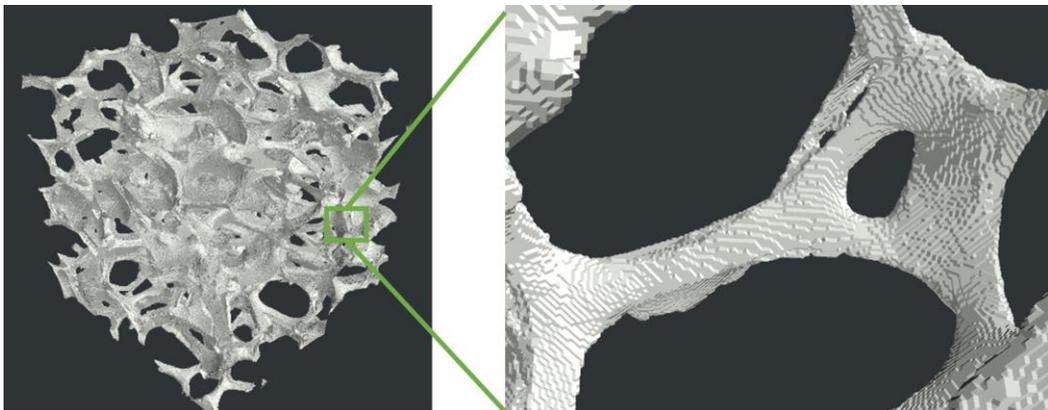
**Abbildung 5.20: Bestimmung der Zellvolumina über die Software StudioMAX im dreidimensionalen Schwamm (a-c) und im Schnittbild (d).**



**Abbildung 5.21: Verteilungssummenfunktion der Zellvolumina in Variation der ppi-Werte, analysiert mit der Software StudioMAX.**

Weitergehend können an den mikrocomputertomographischen Aufnahmen Berechnungen durchgeführt werden, die Aufschluss auf die spezifische Oberfläche der Schwämme geben. Mit der kommerziellen Software kann die spezifische Oberfläche mit und ohne Berücksichtigung der Stegporosität der Schwammstrukturen berechnet werden, welche in Abbildung 5.23 aufgetragen sind. Zusätzlich werden die Schwammstrukturen mit einem eigen verfassten Analyseskript charakterisiert. Das Analyseskript, welches in Kapitel 4.1.4.2 erläutert ist, wird hier als Python-Skript definiert. Es ermöglicht die Berechnung der spezifischen Oberflächen mit einem bekannten Algorithmus zu überprüfen, was in der kommerziellen Software nicht möglich ist. Dazu werden die Daten der Rekonstruktion nach der mikro-computertomographischen Messung über einen Thresholdwert binarisiert. Da im Folgenden die

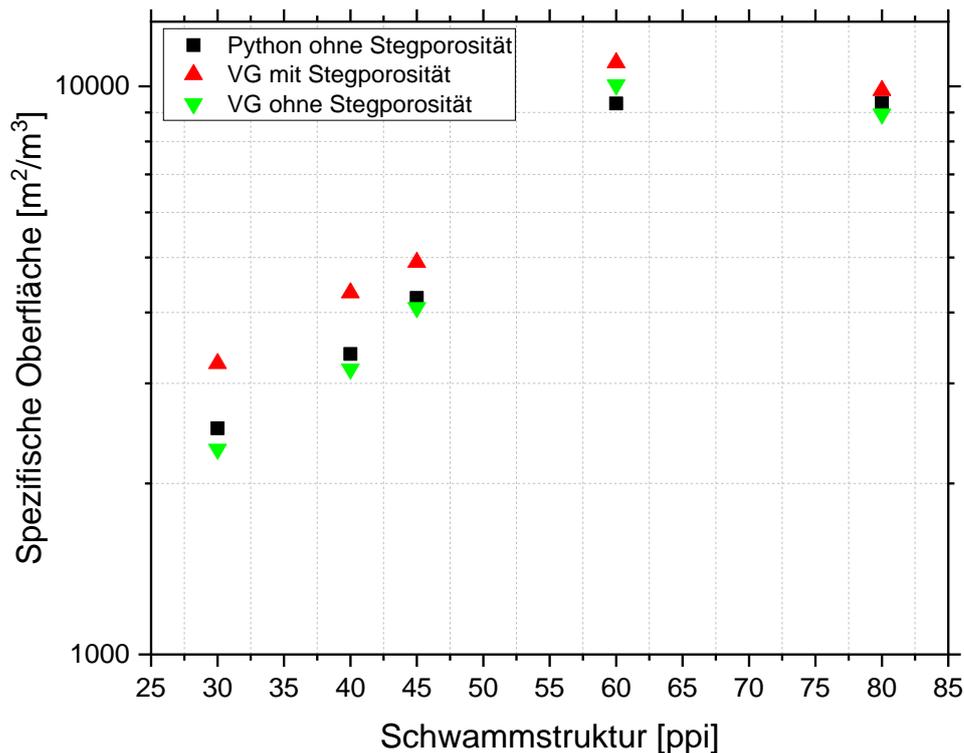
spezifische Oberfläche der Schwämme berechnet wird, wird die Stegporosität vernachlässigt. Hierbei wird die binarisierte Darstellung über eine morphologische Schließung modifiziert. Auf diese binarisierte und modifizierte Darstellung wird ein Marching-Cube-Algorithmus angewendet, wodurch sich eine Oberfläche des Schwamms bildet, wie sie in der dreidimensionalen Darstellung in Abbildung 5.22 gezeigt ist. Die daraus berechneten spezifischen Oberflächen sind in Abbildung 5.23 aufgetragen.



**Abbildung 5.22:** Die dreidimensionale Darstellung eines 40 ppi-Schwamms zeigt die über einen Marching-Cube-Algorithmus berechnete Oberfläche des Schwamms.

Mit dem Anstieg des ppi-Werts und den tendenziell kleiner werdenden Zellen, steigt auch die spezifische Oberfläche an. Die Berechnung der spezifischen Oberflächen über das Python-Skript und der Software StudioMAX mit Ausschluss der Stegporen zeigen hierbei sehr ähnliche Verläufe. Schwammstrukturen mit 30 ppi und großen Zellen erreichen eine spezifische Oberfläche von  $2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  nach „VG ohne Stegporosität“. Mit Anstieg der Zell- und Steganzahl, erhöht sich die spezifische Oberfläche nahezu bis etwa  $8600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Bei kleinen Zellen im Bereich von 60 – 80 ppi ist zu erkennen, dass sich die spezifische Oberfläche nicht mehr erhöht. Die Stegporosität, die wie oben angegeben im Bereich von 0,5 bis 1,5 % der Gesamtporosität liegt, zeigt eine Auswirkung auf die spezifische Oberfläche. Die Oberfläche vergrößert sich

nach der Berücksichtigung der Stegporosität bei 30, 40 und 45 ppi-Schwämmen um etwa  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Für die Schwammstruktur von 60 ppi erhöht sich die Oberfläche von  $8600 \text{ m}^2/\text{m}^3$  auf  $11200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .



**Abbildung 5.23: Berechnete spezifische Oberflächen mittels Python-Skript (Python) und kommerzieller Software StudioMax (VG). Mit der kommerziellen Software kann die spezifische Oberfläche mit und ohne Stegporosität berechnet werden (teilweise veröffentlicht in [98]).**

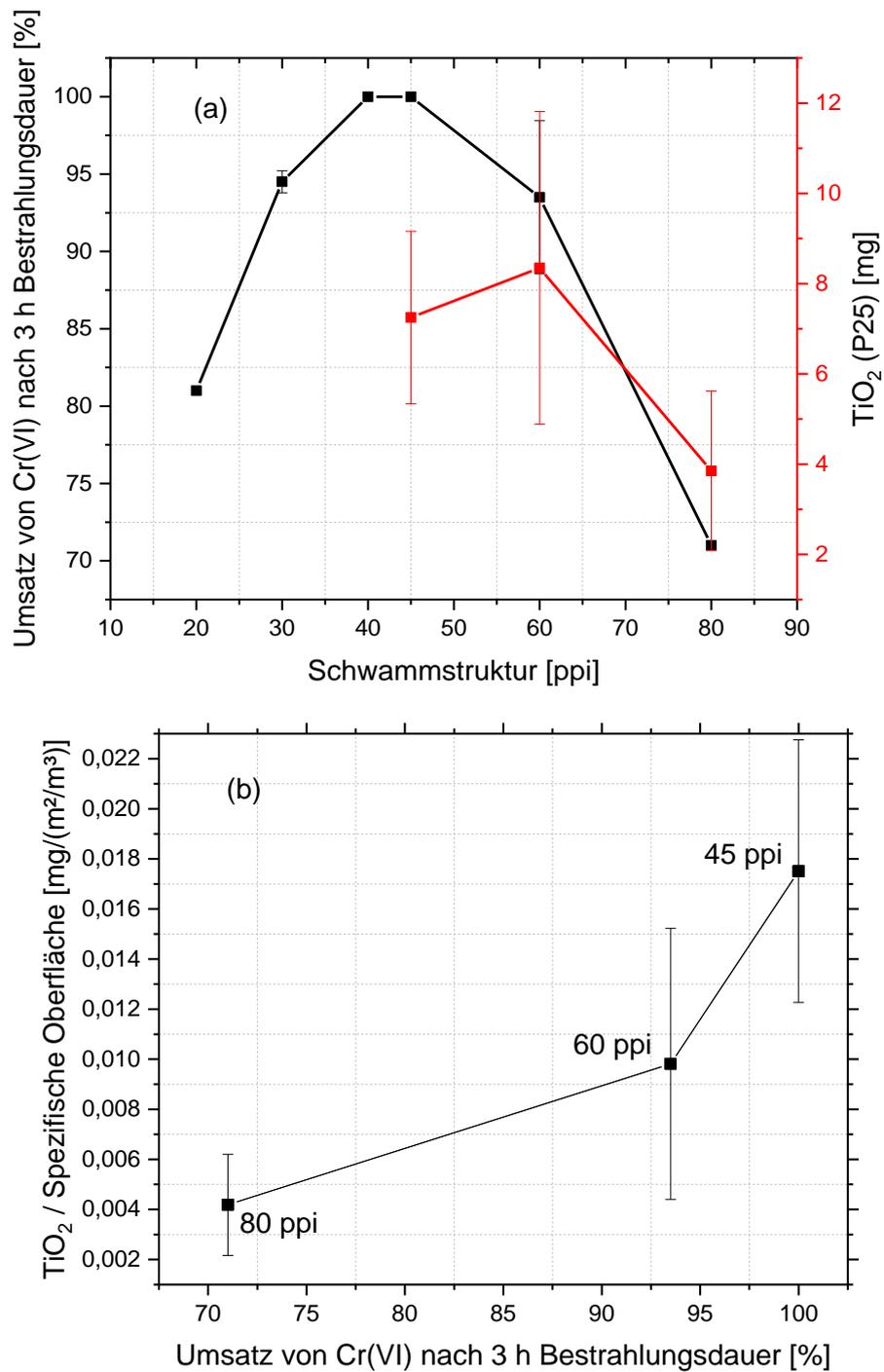
### 5.2.5.3 Ergebnisse zur Photokatalyse von beschichteten Glasschwämmen

In Zusammenarbeit mit dem Instituto de Materiales de Misiones der Universidad Nacional de Misiones (UNICET) konnte die photokatalytische Effektivität der Schwammstrukturen untersucht werden [98]. Die gesinterten Schwämme werden

---

hierbei in einer Titandioxid Suspension tauchbeschichtet und getrocknet. Anschließend wird unter Bestrahlung ( $E_0 = 3520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) eines Cr(VI)/EDTA Systems der Umsatz von Cr(VI) zu Cr(III) analysiert.

In Bezug auf die Variation der ppi-Werte sind in Abbildung 5.24 die beschichtete Menge an  $\text{TiO}_2$  (P25) (a, roter Graph) und der Umsatz von Cr(VI) nach 3 h Belichtungszeit (a, schwarzer Graph) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Menge an  $\text{TiO}_2$ , welches auf der Schwammstruktur beschichtet wird, unterschiedlich groß ist. Die Menge an  $\text{TiO}_2$  liegt bei einer 45 ppi-Struktur bei 7,2 mg, welche sich im Mittel auf etwa 8,3 mg  $\text{TiO}_2$  bei einer 60 ppi-Schwammstruktur erhöht. Die Menge an  $\text{TiO}_2$  nimmt schließlich bei 80 ppi-Schwämmen wieder mit 4 mg ab. Der Umsatz des Chroms ist neben der Menge an  $\text{TiO}_2$  stark von der Schwammstruktur abhängig. So steigt der Umsatz nach 3 h Belichtungszeit, wenn der ppi-Wert von 20 ppi auf 40 oder 45 ppi erhöht wird. Eine weitere Erhöhung der ppi-Werte zeigt wiederum einen Abfall des Umsatzes auf 70 % bei 80 ppi.

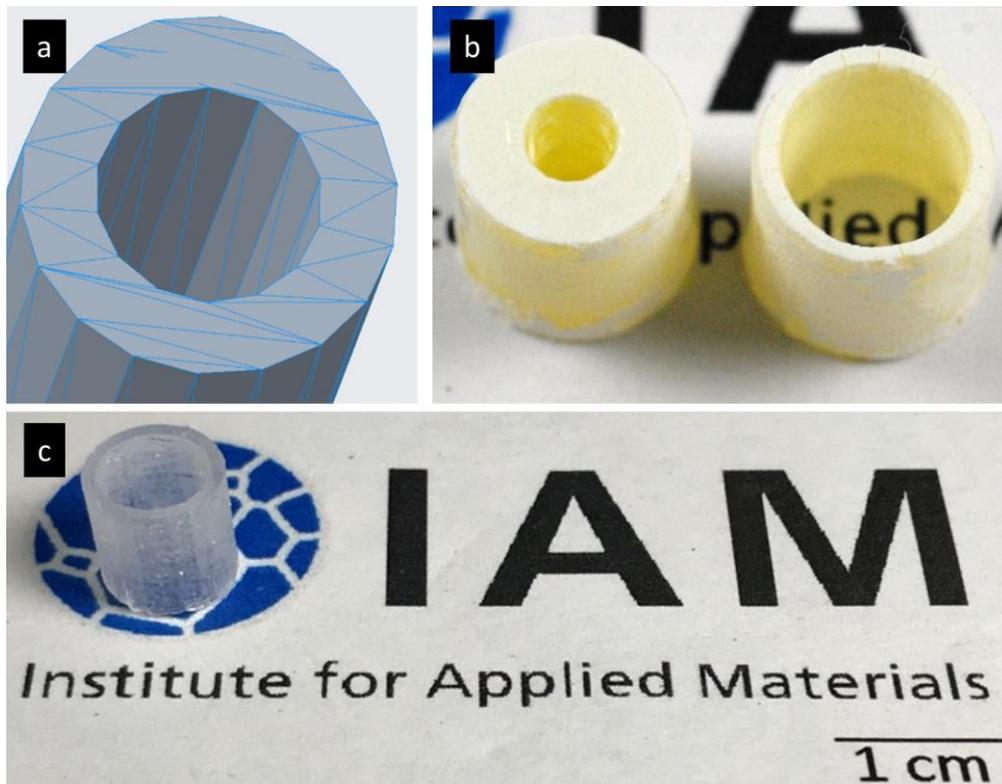


**Abbildung 5.24:** Umsatz von Cr(VI) nach drei stündiger Bestrahlungsdauer in Abhängigkeit der Schwammstruktur und des TiO<sub>2</sub>-Gehalts (a). Menge an beschichtetem TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Zellgröße (b)(veröffentlicht in [98]).

Um den Umsatz des Chroms in Abhängigkeit des ppi-Werts und der TiO<sub>2</sub>-Menge zu analysieren, wurde in Abbildung 5.24 (b) der Umsatz über die auf die spezifische Oberfläche normierte TiO<sub>2</sub>-Menge aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass der höchste Umsatz an Cr(VI) bei der Verwendung von Glasschwämmen mit 45 ppi erreicht wird, auch wenn die Menge an photokatalytisch wirkendem TiO<sub>2</sub> geringer ausfällt.

Zusätzlich zu den Schwammstrukturen wurden in dieser Testreihe ebenfalls TiO<sub>2</sub>-Suspensionen und planare mit TiO<sub>2</sub>-beschichtete Glasplättchen auf ihren Umsatz an Chrom untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Umsatz um einen wesentlichen Anteil steigt, wenn anstatt planarer Substrate oder Titandioxid in Suspension poröse Glasschwämme als Substrat verwendet werden. Alle zugehörigen Ergebnisse der Katalyseergebnisse sind in Löffler et al. [98] aufgeführt.

### 5.3 Bauteilerzeugung mittels Stereolithographie

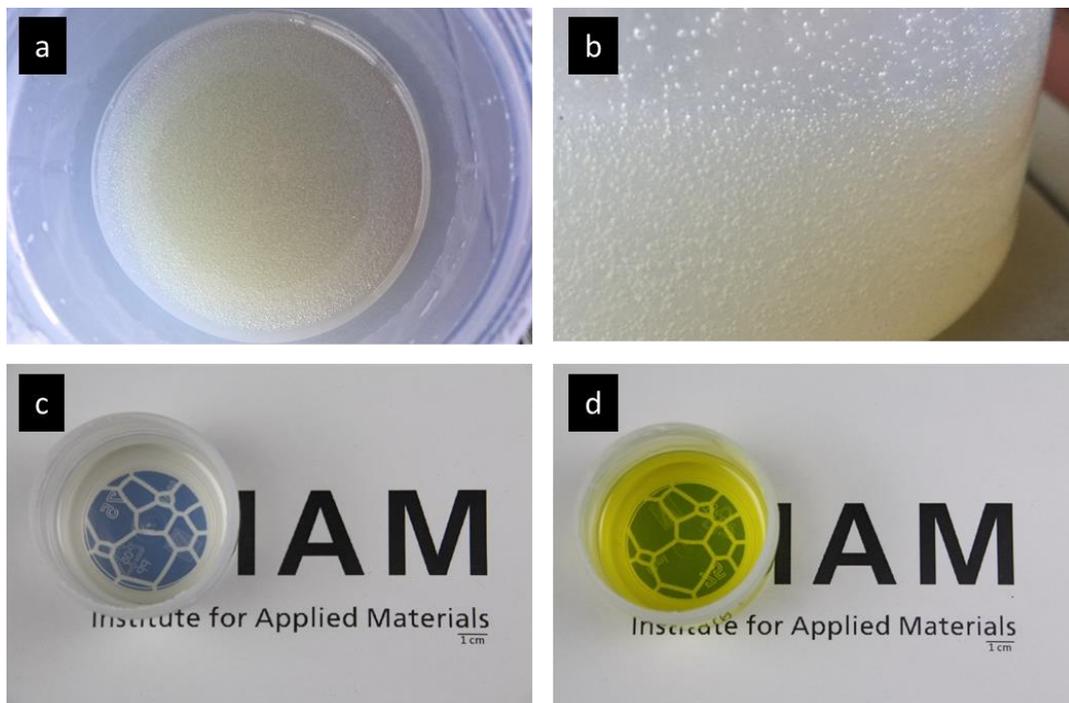


**Abbildung 5.25:** Überblick über die wesentlichen Prozessschritte des stereolithographischen Drucks anhand in dieser Arbeit erstellten Zylinders: Modellierung des Bauteils via CAD (a), das Drucken des Bauteils mit einer dafür entwickelten Suspension (b) und das gläserne Bauteil nach thermischer Behandlung (c).

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung von Bauteilen aus Siliziumdioxid mittels Stereolithographie dargestellt. Dazu werden Suspensionen entwickelt, mit welchen ein stereolithographischer Druck ermöglicht wird und woraus gläserne Bauteile, auch mit komplexer Struktur, erstellt werden können. Abbildung 5.25 fasst anhand eines Zylinders die elementaren Schritte vom Konstruieren eines Bauteils über den Prozess der Stereolithographie zusammen: Modellierung des Bauteils via CAD (a), Entwicklung einer photoaushärtbaren Suspension und deren Formgebung über den stereolithographischen Druck (b) und die thermische Behandlung (c) mit dem Resultat eines gläsernen Bauteils.

In den folgenden Kapiteln wird auf die Schritte Suspensionsentwicklung, stereolithografischer Druck (b) und die thermische Behandlung (c) detailliert eingegangen. Die Entwicklung der CAD-Modelle soll in dieser Arbeit vernachlässigt werden, da ausschließlich standardisierte Bauteile, wie beispielsweise Würfel, Zylinder, Platten oder Wabenstrukturen selbst erstellt wurden. CAD-Modelle komplexerer Strukturen und deren .stl-Dateien wurden über die Plattform <https://www.thingiverse.com/> bezogen.

Einige Ergebnisse dieses Kapitels sind Teil der Veröffentlichung Löffler et al. [99].



**Abbildung 5.26:** Suspensionen mit 43 Vol.-% Siliziumdioxid-Anteil, die mit der dual asymmetrischen Zentrifuge dispergiert wurden. (a) und (b) zeigen eine Suspension, die bei Normaldruck dispergiert wurde. (c) zeigt eine Suspension, die unter einem Luftdruck von etwa 100 mbar dispergiert wurde. (d) zeigt eine Suspension, die ebenfalls bei 100 mbar dispergiert wurde und 0,5 Gew.-% Photoinitiatoranteil (CQ/EDMAB) enthält (teilweise veröffentlicht in [99]).

### 5.3.1 Charakterisierung der organischen Suspensionen

In Abbildung 5.26 sind Suspensionen gezeigt, deren Zusammensetzung aus 4-HBA, TEGDA und Aerosil OX 50 besteht. Während der Herstellung der Suspensionen können sich prozessbedingt Luftblasen bilden, die in der Suspension fein verteilt sind, wie es in Abbildung 5.26 in (a) und (b) zu erkennen ist. Diese Luftblasen führen zu einer Streuung des Lichts, woraus ein Mangel an Transparenz der Suspension entsteht und die Viskosität der Suspension beeinflusst werden kann. Die Versuche zur Suspensionsherstellung zeigen, dass ein Luftdruck von etwa 100 mbar in der Kammer während des Dispergierens die Luftblasenbildung vollständig verhindert. Abbildung 5.26 (c) und (d) zeigen luftblasenfreie Suspensionen: ohne (c) und mit (d) Verwendung eines Photoinitiatorsystems (CQ/EDMAB). Diese Suspensionen sind klar durchscheinend. Mit Hilfe der dual asymmetrischen Zentrifuge (DAZ) und einer hohen Schergeschwindigkeit der Suspension während des Dispergierens des Siliziumdioxids in der Organik, können Suspensionen erstellt werden, die einen Feststoffanteil von bis zu 43 Vol.-% enthalten. Die hier gezeigten Suspensionen mit 43 Vol.-% Feststoffanteil sind übertragbar auf alle Suspensionen, die im weiteren Verlauf der Arbeit rheometrisch und optisch charakterisiert werden.

#### 5.3.1.1 Viskositätsverhalten und kritische Scherrate

Zunächst wird der Einfluss des Feststoffanteils auf die Viskosität der Suspensionen untersucht (Abbildung 5.27). Alle Suspensionen werden unter gleichen Bedingungen prozessiert. Nach dem Dispergieren in der DAZ werden sie für 24 h bei 4 °C gelagert und vor den Messungen für 2 h bei Raumtemperatur akklimatisiert. Die Platte des Rheometers wird auf 20 °C temperiert, sodass alle Messungen bei gleicher Temperatur durchgeführt werden. Zudem wurde die Viskosität jeder Suspension dreifach bestimmt.

In Abbildung 5.27 ist zu erkennen, dass die organikbasierten Suspensionen ein scherverdünnendes Verhalten aufweisen. Im Bereich kleiner Scherraten bis  $1 \text{ s}^{-1}$  ist ein etwas stärkerer Abfall der Viskosität zu erkennen. Während die Viskosität der

32 Vol.-% Suspension von 20 Pas auf 4 Pas bei  $1 \text{ s}^{-1}$  absinkt, verringert sich die Viskosität der 43 Vol.-% Suspension anfänglich von etwa 500 Pas auf 50 Pas. Wird der Scherratenbereich zwischen  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $100 \text{ s}^{-1}$  betrachtet, ist eine Verringerung der Viskosität aller Suspensionen zu erkennen. Das scherverdünnende Verhalten reicht bei einer Suspension mit 32 Vol.-% bis etwa 2,2 Pas bei einer kritischen Scherrate von  $82 \text{ s}^{-1}$ , wodurch sich die Viskosität sprunghaft erhöht. Eine Suspension mit 37,5 Vol.-% Feststoffanteil erreicht eine kritische Scherrate von  $26 \text{ s}^{-1}$  und eine Viskosität von etwa 7,2 Pas. Die Suspension mit dem Maximum an Feststoffanteil von 43 Vol.-% erreicht eine Viskosität von unter 20 Pas bei einer kritischen Scherrate von  $17 \text{ s}^{-1}$ .

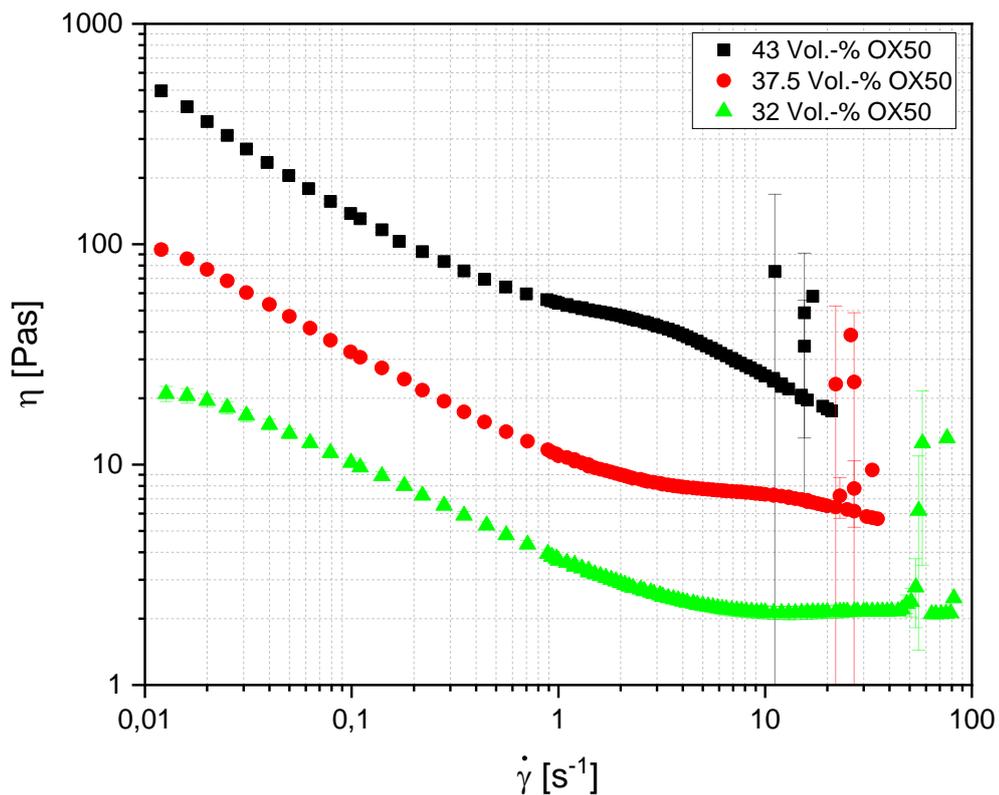


Abbildung 5.27: Viskosität über die Scherrate in Variation des Feststoffgehalts (veröffentlicht in [99]).

Die kritische Scherrate gibt an, ab welcher Scherrate sich die Viskosität der Suspension sprunghaft erhöht [21]. Eine Ausflockung der Suspension, welche während der Experimenten auch optisch zu erkennen ist, erklärt die sprunghafte Änderung der Viskosität im Bereich der kritischen Scherrate, welche die Inhomogenität der Suspension während der Messung an der kritischen Scherrate verdeutlichen soll.

**Tabelle 3: Berechnung der maximalen Scherrate der Suspension in der Wanne während eines stereolithographischen Drucks bei unterschiedlichen Spalthöhen. Die Drehgeschwindigkeit ist am Rand der Wanne mit einem Radius von 7,5 cm maximal.**

<b>Drehgeschwindigkeit</b>		<b>Scherrate bei</b>		
		<b>200 <math>\mu\text{m}^9</math></b>	<b>300 <math>\mu\text{m}^9</math></b>	<b>400 <math>\mu\text{m}^9</math></b>
<b>Steps/s<sup>10</sup></b>	<b>m/s<sup>11</sup></b>	<b>[s<sup>-1</sup>]</b>	<b>[s<sup>-1</sup>]</b>	<b>[s<sup>-1</sup>]</b>
<b>20</b>	<i>0,0150</i>	<i>75,2</i>	<i>50,1</i>	<i>37,6</i>
<b>30</b>	<i>0,0225</i>	<i>112,5</i>	<i>75,0</i>	<i>56,2</i>
<b>100</b>	<i>0,0752</i>	<i>376,2</i>	<i>250,8</i>	<i>188,1</i>

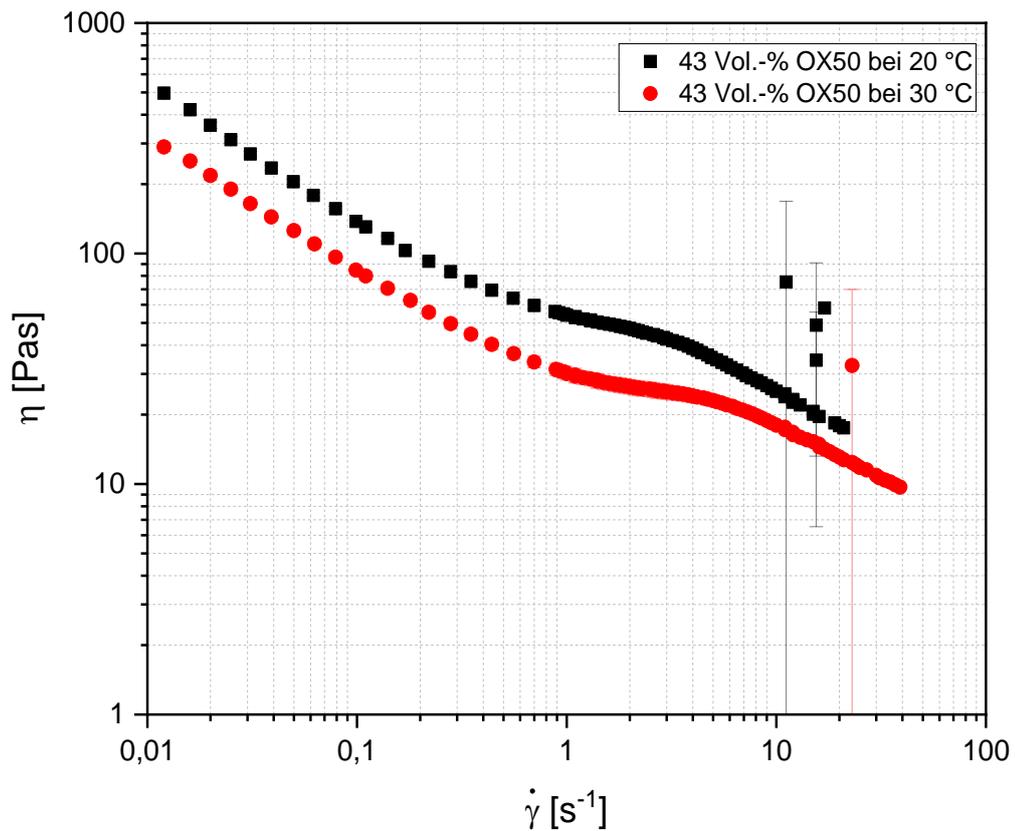
Die Abhängigkeit des Scherverhaltens der Suspension ist sehr relevant für die Anwendung im Druckprozess. Da durch die Scherung der Suspension an der Rakel die Suspension in der Wanne während des Druckprozesses homogenisiert wird, wird dort die größte Scherung generiert. Die Scherung selbst ist dabei abhängig von der Drehgeschwindigkeit der Wanne und der eingestellten Spalthöhe. Tabelle 3 zeigt die maximalen Scherraten am äußersten Rand der Wanne in Abhängigkeit der Spalthöhe (200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  und 400  $\mu\text{m}$ ) und der jeweiligen Drehgeschwindigkeit. Dabei ist zu erkennen, dass hohe Scherraten von etwa 376  $\text{s}^{-1}$  erreicht werden können, wenn die Drehgeschwindigkeit 0,0752 m/s bei einer Spalthöhe von 200  $\mu\text{m}$  beträgt. Um die Scherrate in der Suspension zu verringern, kann die Drehgeschwindigkeit verlangsamt und die Spalthöhe erhöht werden. So kann die Scherrate beispielsweise

<sup>9</sup> Spalthöhe zwischen Rakel und Wanne

<sup>10</sup> Einheit der Drehgeschwindigkeit am CeraFab 7500

<sup>11</sup> Drehgeschwindigkeit am äußersten Punkt der Wanne bei einem Radius von 7,5 cm

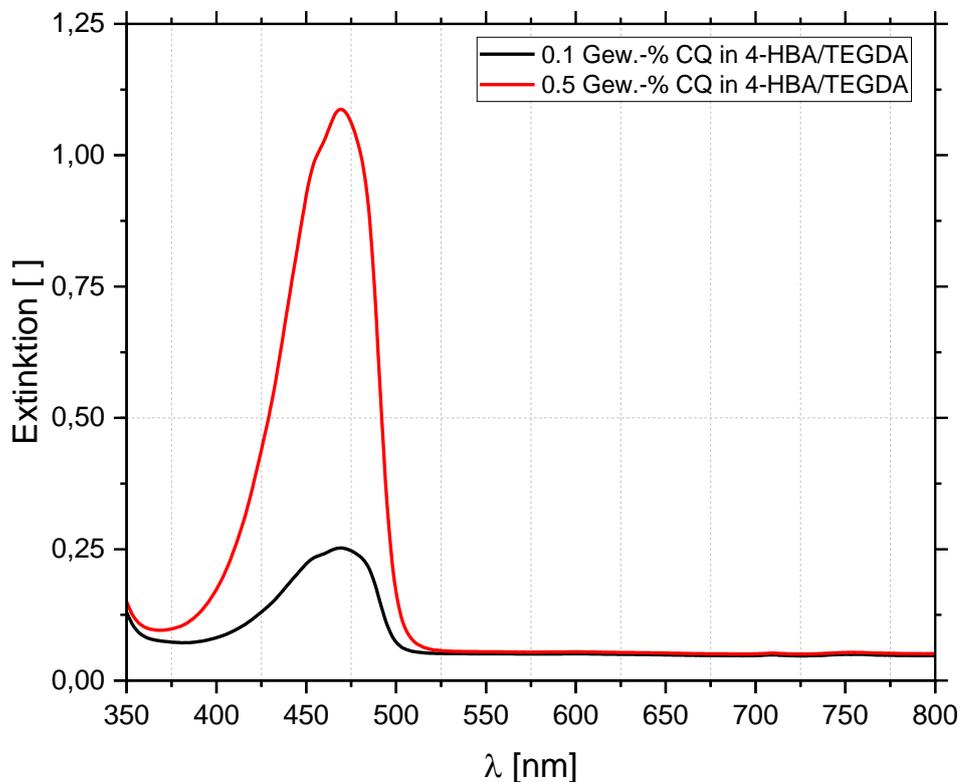
auf etwa  $37,5 \text{ s}^{-1}$  verringert werden, wenn eine Drehgeschwindigkeit von  $0,015 \text{ m/s}$  und eine Spalthöhe von  $400 \mu\text{m}$  eingestellt wird. Die Versuche im Verlauf dieser Arbeit zeigen, dass selbst eine Suspension mit 43 Vol.-% Feststoffanteil, bei ausreichend großer Spalthöhe gedrückt werden kann, ohne die kritische Scherrate zu übersteigen



**Abbildung 5.28: Viskosität über die Scherrate in Abhängigkeit der Temperatur.**

Der Einfluss der Temperatur auf das rheologische Verhalten der Suspensionen ist aus der Literatur, u.a. in [21], bekannt und wird mit den Messungen in Abbildung 5.28 bestätigt. Diese zeigen, dass die Viskosität der Suspension herabgesetzt werden kann, wenn die Temperatur der Suspension erhöht wird. Zudem ist zu erkennen, dass die kritische Scherrate der 43 Vol.-% Suspension bei Erhöhung der Temperatur von  $20 \text{ s}^{-1}$  auf  $40 \text{ s}^{-1}$  ebenfalls steigt.

### 5.3.1.2 Optische Eigenschaften der organischen Suspension



**Abbildung 5.29:** Extinktion über die Wellenlänge in Variation des Campherchinongehalts (CQ) in 4-HBA/TEGDA ohne Aerosil OX 50 (veröffentlicht in [99]).

Da die photoaushärtbare Suspension während des Druckprozesses mit einer Belichtungseinheit bestrahlt wird und folglich polymerisiert, müssen die optischen Eigenschaften der Suspension untersucht werden. Um eine Aussage über die Aushärte-tiefe der Suspension treffen zu können, werden die Extinktion und die Dämpfungslänge von der organischen Suspension bestimmt. Abbildung 5.29 zeigt UV-Vis Spektren von Suspensionen aus 4-HBA und TEGDA mit 0,1 Gew.-% und 0,5 Gew.-% CQ. Es ist zu erkennen, dass das Maximum der Extinktion bei einer Wellenlänge vergleichbar zur Literatur [100] bei  $\lambda_{\max} = 469$  nm erreicht wird. In Abhängigkeit des Anteils an CQ ändert sich das Maximum der Extinktion und steigt um 0,84 von 0,25 auf 1,08 bei einer Erhöhung von 0,1 Gew.-% auf 0,5 Gew.-% CQ. Die

hohe Extinktion der Suspension überlagert den Bereich der Wellenlänge der Belichtungseinheit des Druckers, welche bei  $\lambda = 455 \text{ nm}$  liegt.

Am Beispiel der Extinktionsmessungen mit 0,1 und 0,5 Gew.-% CQ-Suspension kann der molare Extinktionskoeffizient berechnet werden. Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz, Formel (5.2), mit der Konzentration  $c$  des CQ, der Länge der Quarzküvette  $L$  und der maximalen Extinktion  $A$ , wird ein molarer Extinktionskoeffizient von 44,21 L/mol\*cm für 0,1 Gew.-% CQ bzw. 37,76 L/mol\*cm für 0,5 Gew.-% CQ berechnet, wie er ebenfalls in Tabelle 4 angegeben ist.

$$A = \varepsilon c L \quad (5.2)$$

Die berechneten Extinktionskoeffizienten liegt im Bereich bzw. nahe des Literaturwerts von  $46 \pm 2 \text{ L/mol*cm}$  [100]. Unterschiede können durch den Einfluss der verwendeten Organik oder Messdefekte auftreten.

**Tabelle 4: Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten der Aushärtetiefe und des Streuparameters für eine 20 ml organische Mischung mit 0,1 und 0,5 Gew.-% CQ und ohne Feststoffanteil**

	$M$	$m_{\text{Einwaage}}$	$c_{\text{CQ}}$	$L$	$A_{\text{max}}$	$\varepsilon_{\text{CQ}}$	$D_p$	$S$
	[g/mol]	[g]	[mol/L]	[cm]	[1]	[L/mol*cm]	[cm]	[1/cm]
<b>CQ 0,1 Gew.-%</b>	166,22	0,019	0,0057	1	0,252	44,21	3,45	0,29
<b>CQ 0,5 Gew.-%</b>	166,22	0,095	0,0286	1	1,08	37,76	2,49	0,40

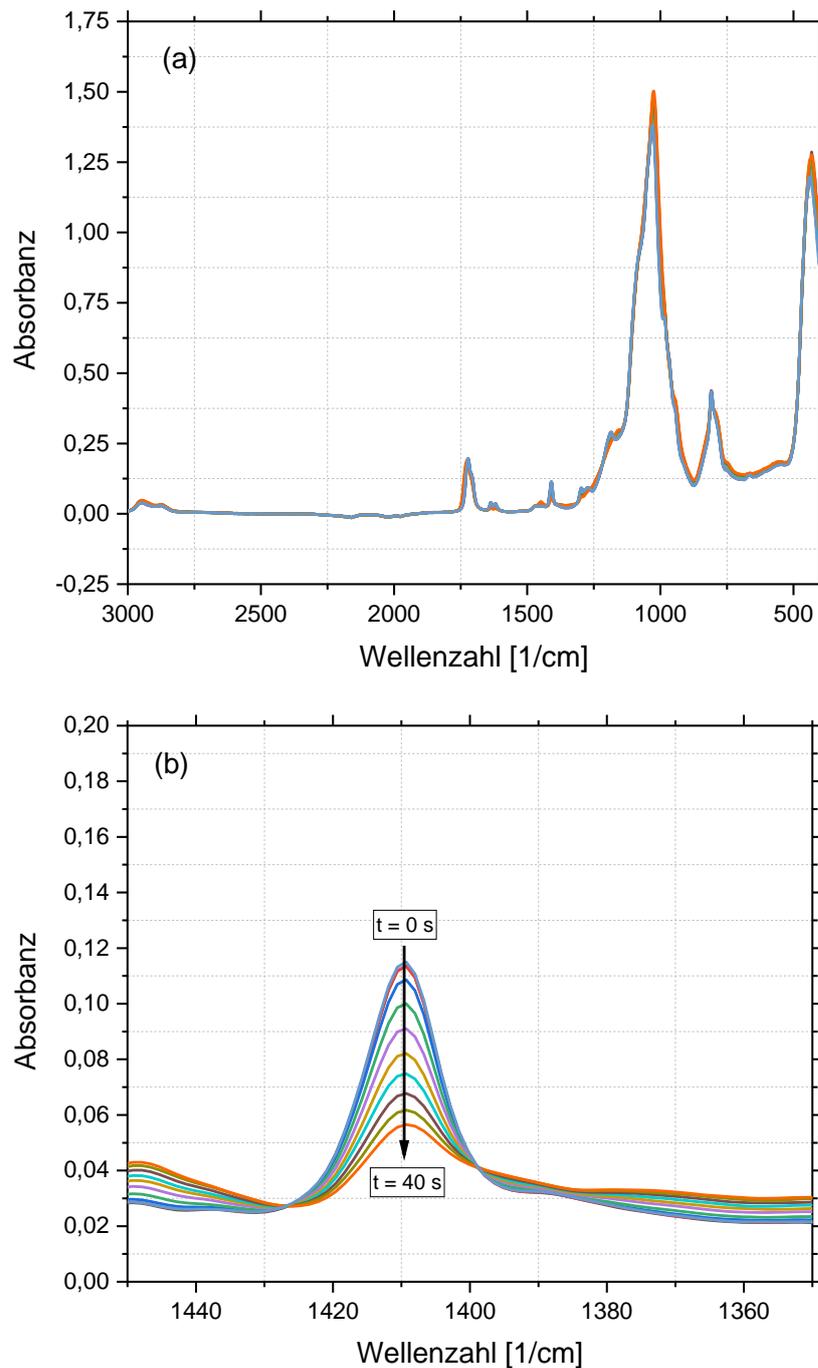
Der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{CQ}}$  wird aus dem Suspensionsmedium bestimmt, also ohne Feststoffanteil an Siliziumdioxid. Der Grund dafür ist, dass sich beim Ein-

füllen der Suspension mit Feststoffanteil in der Küvette sehr viele Luftbläschen gebildet haben, die eine Absorptionsmessung verfälscht hätten. Die Suspension ohne Feststoffanteil, wie sie in Tabelle 4 beschrieben ist, besitzt eine Dämpfungslänge  $D_p$  von 3,45 cm bzw. 2,49 cm und folglich einen Streuparameter von  $0,29 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ . Wird angenommen, dass durch die Anpassung der Brechungsindizes der Organik und des Siliziumoxids das Siliziumoxid nur einen schwachen Einfluss auf die Dämpfungslänge besitzt, besteht eine hohe Dämpfungslänge und eine niedrige Streuung des Systems, was für die Druckeigenschaften der Suspension von Vorteil ist.

### 5.3.1.3 Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie

Die Polymerisationskinetik der Suspension während des Drucks ist ausschlaggebend dafür, ob ein Bauteil erfolgreich gedruckt und konturtreu hergestellt werden kann oder nicht. Anhand von zeitaufgelösten IR-Messungen, kann der Polymerisationsgrad der Suspension in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter abgeschätzt werden. Abbildung 5.30 zeigt repräsentativ ein zeitaufgelöstes IR-Spektrum einer Suspension mit 0,5 Gew.-% CQ mit 1:1 molaren EDMAB-Anteil. Hierbei wurde alle 4 s über einen Zeitraum von 40 s ein IR-Spektrum aufgenommen, während die Suspension mit einer Belichtungseinheit bestrahlt wurde. In Abbildung 5.30 (b) ist der Bereich um den Peak bei  $1410 \text{ cm}^{-1}$  vergrößert dargestellt. Dieser wird als Acrylat-Peak identifiziert, worauf sich die Analyse des Spektrums bezieht.

Es ist zu erkennen, dass sich das Absorptionsspektrum mit der Belichtungszeit ändert. Zu Beginn der Belichtung, Zeitpunkt von  $t = 0 \text{ s}$ , und kurzer Zeit nach der Belichtung,  $t = 4 \text{ s}$ , ist zu erkennen, dass sich die Absorbanz nicht verringert. Bei längerer Belichtungszeit ist jedoch eine Abnahme der Absorbanz des  $1410 \text{ cm}^{-1}$  Peaks zu erkennen. Nach 40 s ist die Absorbanz nur noch gering, jedoch noch nicht vollständig verschwunden.



**Abbildung 5.30:** Infrarotspektroskopie der organischen Suspension mit 0,5 Gew.-% CQ/EDMAB bei einer Belichtungsintensität von  $42 \text{ mW/cm}^2$  während des Polymerisationsvorgangs über einen Zeitraum von 40 s: Das gesamte detektierte Spektrum (a) und der relevante Bereich des Spektrums (b) (veröffentlicht in [99]). Der relevante Ausschnitt zeigt den Umsatz der Doppelbindung des Acrylats bei einer Wellenzahl von  $1410 \text{ cm}^{-1}$ .

Diese IR-Spektren wurden von unterschiedlichen Suspensionszusammensetzungen und Belichtungsvariationen aufgenommen, welche in Abbildung 6.5 in Kapitel 6.4 gezeigt und ausführlich diskutiert werden.

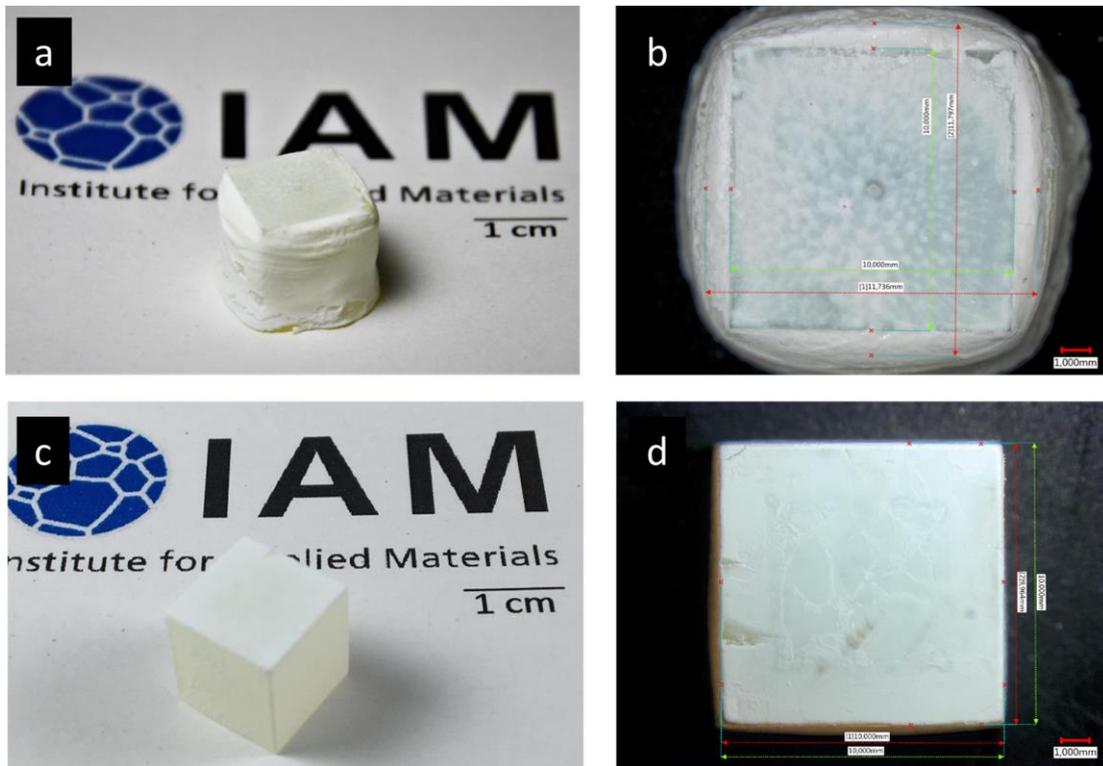
### **5.3.2 Ergebnisse zur Herstellung von Druckerzeugnissen**

In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der Druckerzeugnisse insbesondere hinsichtlich der Auswirkung der Druckparameter und der Suspensionszusammensetzung eingegangen. Am Ende des Kapitels wird gezeigt, dass sich auch komplexe Strukturen drucken lassen und dass die Bauteile mittels mikrocomputertomographischen Rekonstruktionen analysiert werden können.

#### **5.3.2.1 Einfluss der Druckparameter**

Auf zwei essentielle Prozessschritte muss bei der Entwicklung der Druckparameter eingegangen werden: Die Fließeigenschaften der Suspension in der Wanne und das Verhalten der Suspension während der Belichtung. Die Suspension wird auf zwei Arten belastet: Einerseits durch eine Scherung an der Rakel und andererseits durch die zur Aushärtung führende Belichtung. In Bezug auf die Rheologie der Suspension ist es daher dringend notwendig die kritische Scherrate an der Rakel nicht zu überschreiten. Die Drehgeschwindigkeit der Wanne wirkt sich dabei essentiell auf die Scherrate aus. Bei hohem Feststoffgehalt von 43 Vol.-% muss darauf geachtet werden, dass eine langsame Drehgeschwindigkeit der Wanne von 20 Steps/s, welche zu einer maximalen Drehgeschwindigkeit von 0,0150 m/s äquivalent ist (siehe Tabelle 3 in Kapitel 5.3.1.1), eingestellt wird, sodass die kritische Scherrate nicht überschritten wird. Bei angepasster Spalthöhe ( $> 400 \mu\text{m}$ ) und niedriger Drehgeschwindigkeit (0,0150 m/s) lässt sich eine 43 Vol.-% Suspension ohne überschreiten der kritischen Scherrate drucken. Bei niedrigeren Feststoffgehalten bzw. geringeren Viskositäten wären höhere Drehgeschwindigkeiten der Wanne möglich gewesen, welche die Druckzeit verkürzen könnten. Im Zuge der Vergleichbarkeit der Drucke wurde

jedoch darauf verzichtet die Drehgeschwindigkeit der Wanne bei den hier gezeigten Druckversuchen zu variieren.



**Abbildung 5.31:** Zwei gedruckte Würfel (40 Vol.-% Feststoffanteil) mit unterschiedlicher Belichtungsenergie. (a) und (b) zeigen einen Würfel mit einer Belichtungsenergie von  $240 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Darstellung in (b) verdeutlicht die Überpolymerisation des Bauteils, was an der Kante der letzten Druckschicht zu erkennen ist. (c) und (d) zeigen einen Würfel, der mit einer Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$  gedruckt wurde. Der Kantenabschluss ist wesentlich schärfer.

Die Bauteile selbst lassen sich mit der Schichtdicke der Druckschicht und den Belichtungsparametern, der Belichtungsintensität und der Belichtungszeit, beeinflussen. Dieser Einfluss kann anhand von Überpolymerisation der Bauteile verdeutlicht werden. In Abbildung 5.31 sind zwei gedruckte Würfel gezeigt, an denen der Einfluss der Belichtungsenergie veranschaulicht wird. Der erste Würfel, welcher in den Aufnahmen (a) und (b) abgebildet ist, wurde mit einer Belichtungsenergie von  $240 \text{ mJ/cm}^2$  bei einer Belichtungszeit von 24 s gedruckt. In (b) wird das Übermaß

der Polymerisation anhand des Kantenabschlusses der letzten Druckschicht sichtbar und mittels Längenmessungen am Lichtmikroskop bestätigt. Die Längenmessungen zeigen, dass die oberste zu erkennende Schicht, die auch die letztgedruckte Schicht abbildet, ein Quadrat in Soll-Länge von je 10 mm abbildet. Die zuvor gedruckten Schichten weisen breitere Schichten auf, die in etwa 11,8 mm je Richtung und sogar mehr messen. Wird die Belichtungsenergie durch eine Verringerung der Intensität auf  $120 \text{ mJ/cm}^2$  halbiert, ohne dass die Belichtungsdauer verändert wird, verbessert sich die Konturtreue des Drucks essentiell. Der zweite Würfel (Aufnahmen (c) und (d)) wurde mit  $120 \text{ mJ/cm}^2$  gedruckt. Die Kanten des Würfels sind klar zu erkennen und die Strukturtreue ist gegeben.

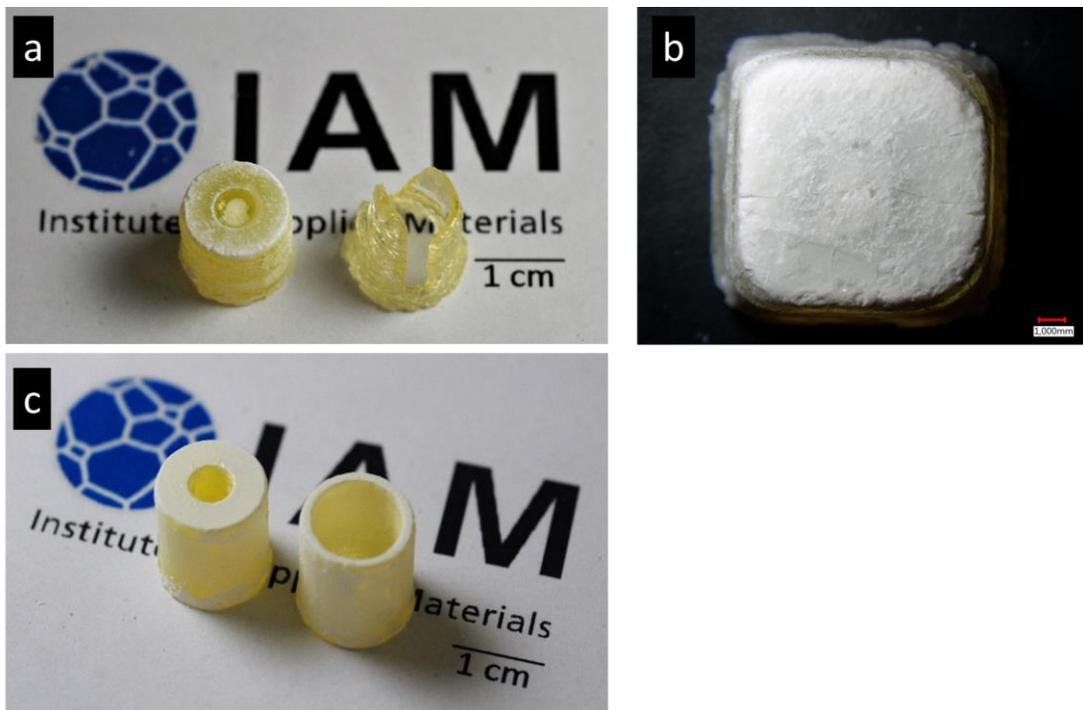
Aus einer Vielzahl an Druckversuchen entwickelten sich folgende Parameter als sinnvoll für die meisten Suspensionen, welche für die weiteren Druckversuche verwendet wurden:  $120 \text{ mJ/cm}^2$  mit 24 s Belichtungszeit und  $5 \text{ mW/cm}^2$  Belichtungsintensität,  $100 \mu\text{m}$  Schichtdicke und eine relativ langsame Drehgeschwindigkeit von 20 Steps/s (Vergleich in Tabelle 3) der Wanne. Alle weiteren Druckparameter sind im Anhang der Arbeit aufgeführt.

### **5.3.2.2 Einfluss der Bestandteile der organikbasierten Suspension**

#### ***Einfluss des Photoinitiatorsystems aus Initiator (CQ) und Co-Initiator (EDMAB)***

Im Verlauf der Experimente hat sich herausgestellt, dass das Photoinitiatorsystem eine sehr große Auswirkung auf das Druckergebnis haben kann. Hierbei wird untersucht, wie sich das Photoinitiatorsystem auf die Strukturtreue der Bauteile auswirkt. Um die Notwendigkeit des zweiteiligen Photoinitiatorsystems zu verdeutlichen, werden Bauteile gedruckt, die ausschließlich CQ beinhalten und der Co-initiator EDMAB fehlt. Abbildung 5.32 (a) zeigt auf der linken Seite zwei Zylinder, die aus einer 40 Vol.-%- $\text{SiO}_2$ -Suspension mit 0,5 Gew.-% CQ gedruckt wurden, in der kein EDMAB als Co-Initiator verwendet wurde. Zu erkennen ist, dass der dünnwandige Zylinder mit einer geplanten Wandstärke von 2 mm keine ausreichende Wandstruktur erreicht hat, um einen stabilen Druck auszubilden. Zudem ist zu erkennen,

dass der dickwandige Zylinder mit einer Wandstärke von 7 mm keine Öffnung im Inneren besitzt. Der Würfel von Abbildung 5.33 (b) verdeutlicht die geringe Konturtreue des Drucks, verglichen mit der Strukturtreue des Würfels aus Abbildung 5.31 (d). Vergleichbare Zylinder, welche mit einem äquimolaren Verhältnis an CQ und dem Co-Initiator EDMAB erzeugt wurden, sind in Abbildung 5.32 (c) gezeigt, mit welchen sich die Verbesserung der Strukturtreue unter Anwendung des zweiteiligen Photoinitiatorsystems bestätigen lässt.



**Abbildung 5.32:** Bauteile, die kein EDMAB als Co-Initiator beinhalten (a) und (b) und die EDMAB enthalten (c). Die Bauteile wurden jeweils mit einer Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$  gedruckt.

### ***Einfluss des Photoinitiatoranteils***

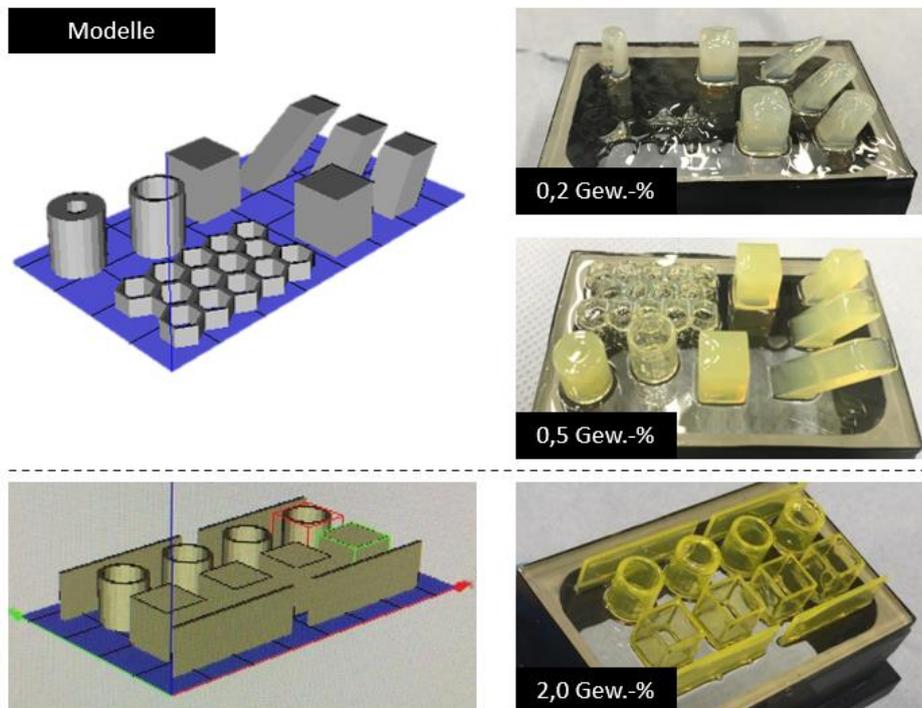
Die Konzentration des Photoinitiatorgehalts beeinflusst die Absorption der Belichtung während des Drucks, wodurch folglich der Aushärtvorgang verändert wird. Um die Auswirkung des Photoinitiatoranteils auf konkrete Bauteile zu untersuchen,

werden Standardbauteile hergestellt, an denen sich die Strukturtreue erkennen lässt. In Abbildung 5.33 sind auf der linken Seite zwei Bauplattformen mit den zu druckenden Modellen zu erkennen. Neben Vollmaterial-Bauteilen, wie beispielsweise Würfel und Paralleleogramme, wurden auch Bauteile mit dünnen Wänden mit Wandstärken von etwa 1 – 2 mm, wie eine Wabenstruktur, Zylinder oder hohle Würfelstrukturen, konstruiert und gedruckt. An diesen Bauteilen soll untersucht werden, ob Überhänge (Paralleleogramme), grobe (Würfel) und feine (Zylinder, Wabenstruktur) Strukturen hergestellt werden können, an welchen der Einfluss des Photoinitiatorgehalts verglichen werden kann.

Das Ergebnis der Drucke mit variablem Photoinitiatorgehalt ist auf der rechten Seite in Abbildung 5.33 zu erkennen. Wie das Ergebnis der Suspension mit 0,2 Gew.-% CQ mit äquimolarem EDMAB zeigt, ist ein Druck mit dieser Zusammensetzung zwar teilweise möglich, jedoch ist die Druckqualität sehr gering. Die Würfelstrukturen werden gedruckt, verfügen jedoch über einen sehr rundlichen Kantenabschluss und verlieren dadurch ihre Strukturtreue zum Modell. Die drei Paralleleogramme, mit denen ein Überhangdruck mit unterschiedlichen Winkeln zur Druckplatte symbolisiert werden soll, werden nur teilweise gedruckt. Die dünnwandigen Strukturen, wie die Wabenstruktur und die Zylinder, konnten mit dieser Suspension nicht abgebildet werden.

Eine Erhöhung des Photoinitiatorgehalts führt, wie es im zweiten Bild auf der rechten Seite zu erkennen ist, zu einer strukturgenaueren Herstellung der Bauteile. Es ist zu erkennen, dass die Kanten der Würfel scharf gedruckt wurden und dass die Paralleleogramme mit ihren Winkeln im Überhang sehr gut abgebildet sind. Die dünnwandigen Bauteile wurden vollständig gedruckt und weisen ebenfalls eine strukturgetreue Form auf. Wird der Photoinitiatorgehalt nochmals erhöht, wie es in Abbildung 5.33 rechts unten mit 2 Gew.-% CQ mit EDMAB zu erkennen ist, fällt eine erhöhte Gelbfärbung wegen des erhöhten CQ-Gehalts auf. Der hohe Photoinitiatoranteil führt zu einer nochmals erhöhten Strukturtreue der Bauteile, welche in allen dünnwandigen Bauteilen zu erkennen ist. Sowohl die hohlen Würfel als auch die

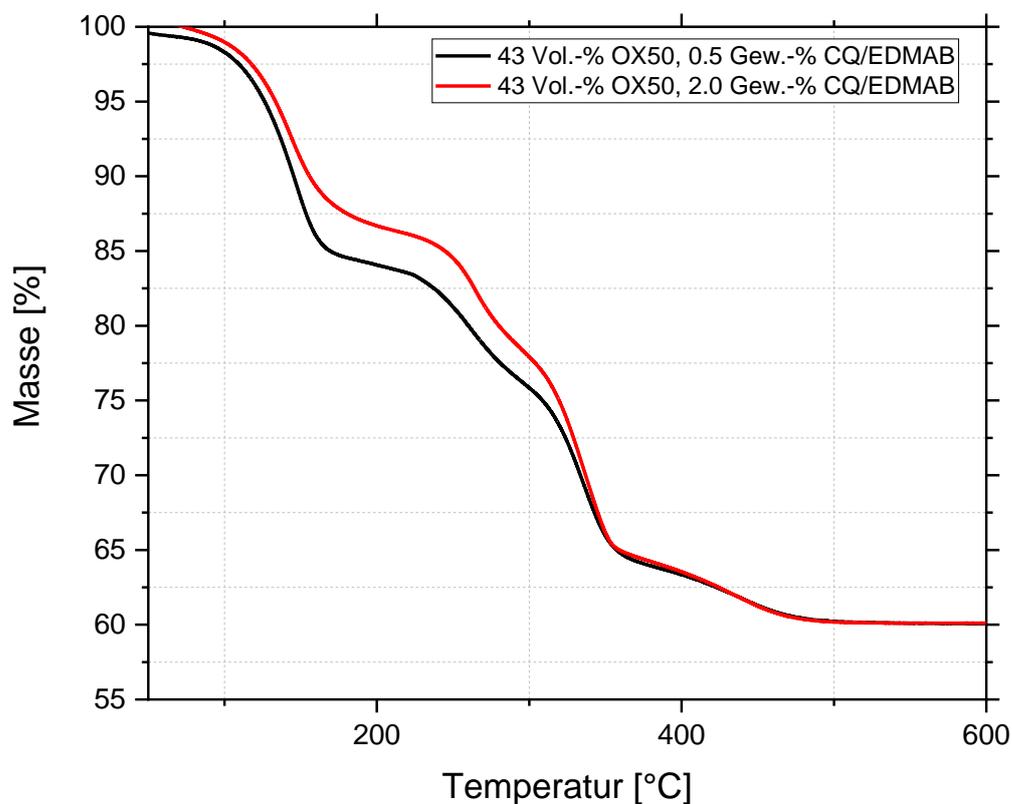
Platten und die Zylinder weisen keine Druckfehler auf und wurden vollständig gedruckt.



**Abbildung 5.33: Druckbauteile mit 40 Vol.-%-SiO<sub>2</sub>-Suspensionen mit unterschiedlichem Photoinitiatorgehalt (CQ und 1:1 molaren EDMAB). Gedruckt mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm<sup>2</sup>.**

Thermogravimetrische Untersuchungen, die den Masseverlust zur Temperatur ins Verhältnis setzen, können dabei helfen, Unterschiede im Polymerisationsgrad der gedruckten Bauteile zu erkennen. Diese thermogravimetrischen Messungen gedruckter Testbauteile sind in Abbildung 5.34 gezeigt. In diesem Vergleich werden zwei Suspensionen mit 0,5 Gew.-% und 2 Gew.-% CQ (mit 1:1 molaren EDMAB-Anteil) untersucht. Der Masseverlust zeigt ähnliche Verläufe beider Kurven, die jeweils bei 150 °C und 350 °C einen hohen Masseverlust aufzeigen. Jedoch ist bei diesen Temperaturen im Vergleich der Photoinitiatorgehalte ein Unterschied in der Höhe des Masseverlusts zu erkennen. Das Bauteil der 2 Gew.-% CQ-Suspension besitzt bei

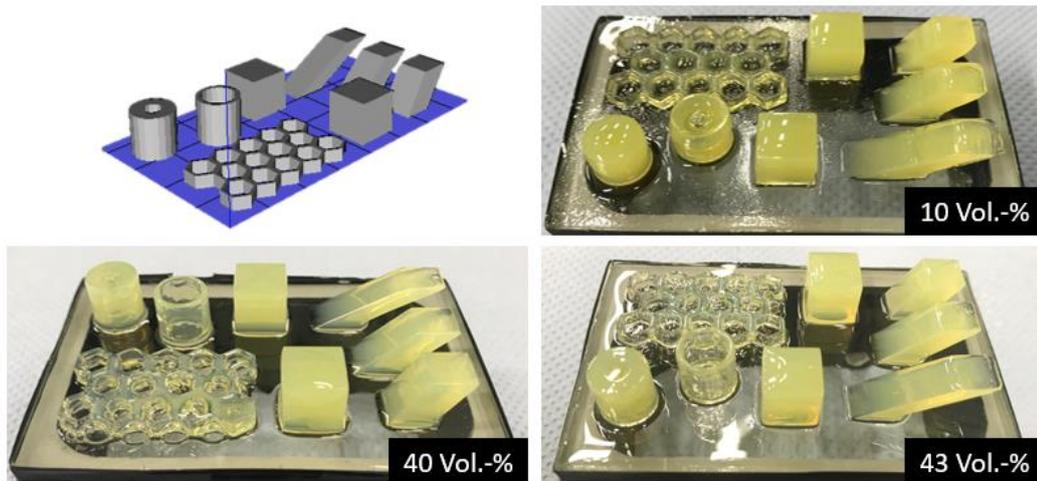
einer Temperatur von 200 °C einen Masseverlust von etwa 12,5 %, welcher bei der Verwendung von 0,5 Gew.-% CQ sich bis auf über 16 % erhöht. Im Umkehrschluss ist der Masseverlust bei höheren Temperaturen für die 0,5 Gew.-% CQ-Suspension geringer als für die 2 Gew.-% CQ-Suspension, da sie über den kompletten Temperaturbereich den gleichen Masseverlust aufweisen.



**Abbildung 5.34: Masseverlust ausgehärteter Bauteile mit einer Variation des Photoinitiatorgehalts (teilweise veröffentlicht in [99]).**

### ***Einfluss des Feststoffanteils***

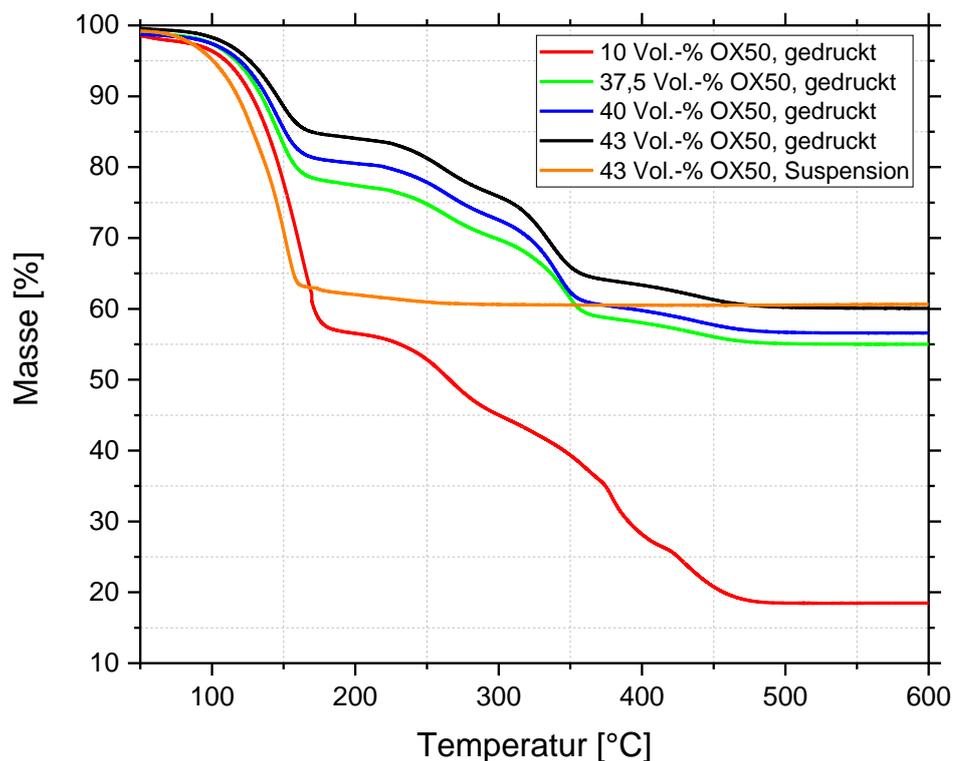
Dass sich der Feststoffgehalt auf die rheologischen Eigenschaften der Suspension auswirkt, wurde in Kapitel 5.3.1.1 erläutert. Mit dieser Beobachtung wurden Testbauteile hergestellt, die mit Suspensionen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt gedruckt wurden.



**Abbildung 5.35: Druckbauteile mit einer Variation an Feststoffanteilen in der Suspension und gleichem Anteil an Photoinitiator (0,5 Gew.-% CQ mit 1:1 EDMAB). Gedruckt mit einer Belichtungsenergie von 120 mJ/cm<sup>2</sup>.**

Abbildung 5.35 zeigt die zu druckende Druckplattform mit den Druckbauteil-Modellen und die dazugehörigen Drucke mit 10 Vol.-%, 40 Vol.-% und 43 Vol.-% Feststoffanteil an SiO<sub>2</sub> in der Suspension. Zunächst ist zu erkennen, dass alle Bauteile unabhängig vom Feststoffanteil gedruckt werden können. Die massiveren Bauteile, wie die Parallelepipede und die Würfel, zeigen bei allen verwendeten Suspensionen eine klare Struktur und bilden die vorgegebene Form ab. Essentielle Unterschiede im Druck sind an den beiden Zylindern zu erkennen. Wird ein höherer Feststoffanteil verwendet, ist die Konturtreue ebenfalls höher. Auch der dünnwandige Zylinder ist sehr formtreu hergestellt. Im Vergleich der Feststoffanteile zeigt der dünnwandige Zylinder, der mittels 10 Vol.-%iger Suspension erstellt wurde, eine relativ große Konturabweichung. Die Wände sind sehr rundlich und besitzen keinen definierten Konturabschluss. Die Unterschiede des dickwandigen Zylinders sind auf den gezeigten Bildern nicht eindeutig zu erkennen. Jedoch wurde im Labor festgestellt, dass die zylindrische Aussparung bei Verwendung der 10 Vol.-%igen Suspension nicht abgebildet werden konnte. Ebenfalls wurde die Aussparung bei der 43 Vol.-%igen Suspension nur zum Teil gedruckt. Restliche Suspension in der Aussparung

wurde durch die Wiederholung der Belichtung ebenfalls polymerisiert und ausgehärtet. Einzig der dickwandige Zylinder der 40 Vol.-%igen Suspension zeigt eine strukturgetreue Abbildung der zylindrischen Aussparung, woraus geschlossen werden kann, dass die rheologischen und optischen Eigenschaften der 40 Vol.-%igen Suspension optimal an den Druckprozess angepasst sind.



**Abbildung 5.36: Masseverlust von gedruckten Standardbauteilen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt und einer nichtausgehärteten Suspension (veröffentlicht in [99]).**

In Abbildung 5.36 sind die Masseverluste der gedruckten Bauteile in Variation des Feststoffanteils aufgetragen. Da folglich die Restmasse abhängig vom Feststoffgehalt ist, ist der Masseverlust der 10 Vol.-%igen Suspension wesentlich höher als der Masseverlust von Suspensionen mit höherem Feststoffanteil. Im Vergleich zu den gedruckten Bauteilen, an denen der Masseverlust bestimmt wird, wird auch der Masseverlust einer nicht ausgehärteten 43 Vol.-%igen Suspension bestimmt. Daran ist

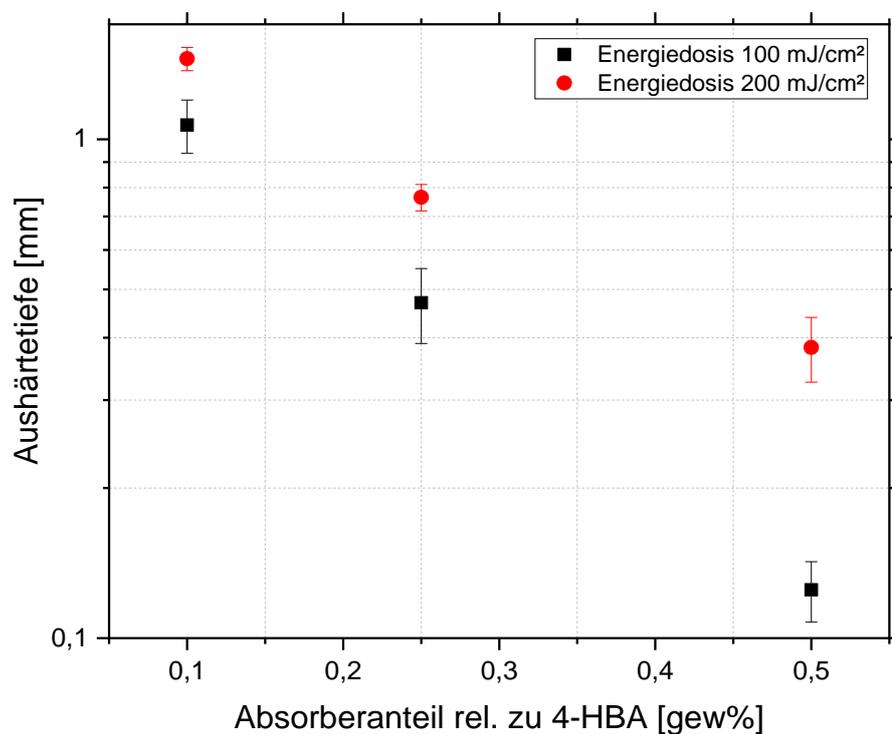
zu erkennen, dass sich im Temperaturbereich bis etwa 160 °C der Hauptbestandteil der Suspension zersetzt und verflüchtigt. Im Temperaturbereich bis 250 °C verläuft die Masseverlustkurve sehr flach. Oberhalb von 250 °C besteht nahezu kein Masseverlust mehr. Verglichen zur nicht ausgehärteten Suspension sind die Verläufe der polymerisierten Bauteile zueinander verschoben, aber untereinander recht ähnlich. Es ist ein Verlust der Masse bis zu 160 °C zu erkennen. Anschließend ist der Masseverlust in mehreren Stufen zu erkennen bis ab etwa 500 °C das Gewicht des Anteils des Siliziumdioxids erreicht ist.

### ***Einfluss des Absorbers (Graphit)***

In dieser Arbeit wird ebenfalls die Auswirkung eines Absorbers auf die Druckeigenschaften untersucht. Es wurden Messungen für Suspensionen durchgeführt, in denen Graphit als Absorbermaterial verwendet wurde. In Abbildung 5.37 ist die Aushärtetiefe der Suspension über den Anteil des Absorbermaterials angegeben. Wird eine Suspension mit 0,1 Gew.-% Absorber mit einer Energiedosis von 100 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt, wird eine Aushärtetiefe von etwa 1 mm erreicht. Eine Erhöhung der Energiedosis auf 200 mJ/cm<sup>2</sup> erhöht die Aushärtetiefe auf 1,5 mm. Wird die Konzentration des Absorbers erhöht, sinkt die Aushärtetiefe. Ein hier maximaler Absorberanteil von 0,5 Gew.-% zeigt eine Reduzierung der Aushärtetiefe auf etwa 0,125 mm bei 100 mJ/cm<sup>2</sup> bzw. 0,4 mm bei 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Der Verlauf der Messpunkte zeigt, dass die Änderung der Aushärtetiefe nahezu exponentiell mit der Erhöhung des Absorberanteils einhergeht, welcher im Druckprozess berücksichtigt werden muss.

In dieser Arbeit wird ebenfalls die Auswirkung eines Absorbers auf die Druckeigenschaften untersucht. Es wurden Messungen für Suspensionen durchgeführt, in denen Graphit als Absorbermaterial verwendet wurde. In Abbildung 5.37 ist die Aushärtetiefe der Suspension über den Anteil des Absorbermaterials angegeben. Wird eine Suspension mit 0,1 Gew.-% Absorber mit einer Energiedosis von 100 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt, wird eine Aushärtetiefe von etwa 1 mm erreicht. Eine Erhöhung der Ener-

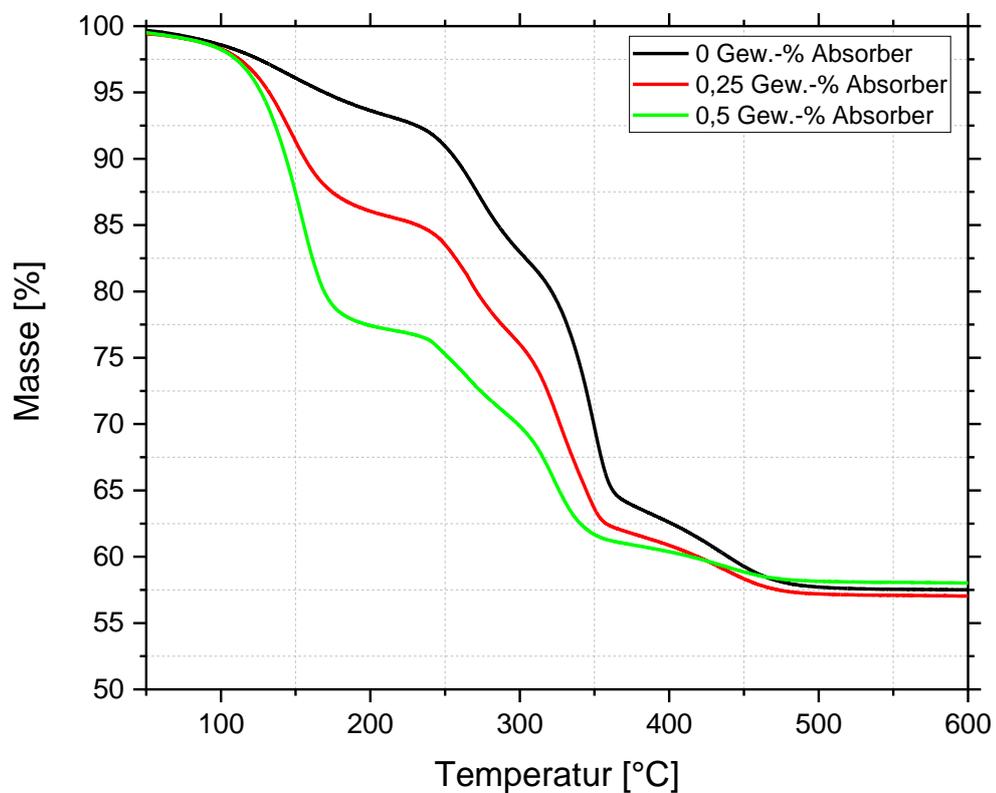
giedosis auf  $200 \text{ mJ/cm}^2$  erhöht die Aushärtetiefe auf  $1,5 \text{ mm}$ . Wird die Konzentration des Absorbers erhöht, sinkt die Aushärtetiefe. Ein hier maximaler Absorberanteil von  $0,5 \text{ Gew.-%}$  zeigt eine Reduzierung der Aushärtetiefe auf etwa  $0,125 \text{ mm}$  bei  $100 \text{ mJ/cm}^2$  bzw.  $0,4 \text{ mm}$  bei  $200 \text{ mJ/cm}^2$ . Der Verlauf der Messpunkte zeigt, dass die Änderung der Aushärtetiefe nahezu exponentiell mit der Erhöhung des Absorberanteils einhergeht, welcher im Druckprozess berücksichtigt werden kann.



**Abbildung 5.37: Aushärtetiefe in Abhängigkeit des Absorberanteils mit unterschiedlicher Belichtungsintensität.**

Die Auswirkung des Absorbers auf den Polymerisationsgrad kann ebenfalls über thermogravimetrische Messungen analysiert werden. In Abbildung 5.38 sind die Masseverlustmessungen von Druckbauteilen aufgetragen, die mit variablem Absorbergehalt erstellt wurden. Der Graph zeigt wieder ähnliche Stufenverläufe wie zuvor, jedoch sind die Unterschiede der Masseverluste bei unterschiedlichen Temperaturen wesentlich größer. Der Masseverlust bis  $200 \text{ °C}$  zeigt, dass die Bauteile mit

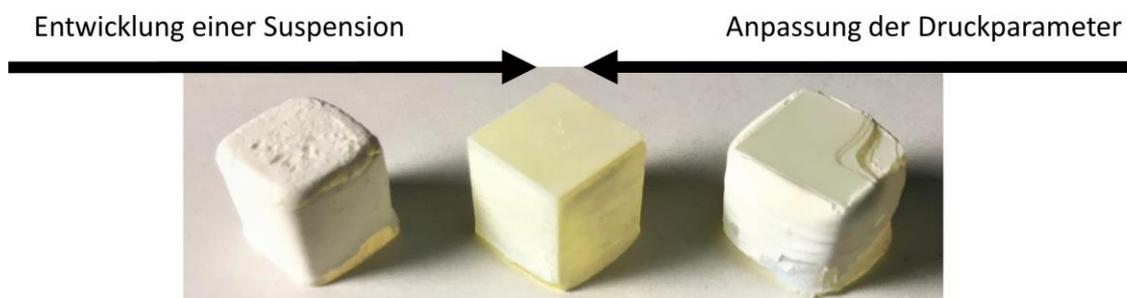
erhöhtem Absorberanteil einen wesentlich höheren Verlust der Masse bei niedrigeren Temperaturen aufweisen. Das Bauteil mit 0,25 Gew.-% Absorberanteil zeigt einen Masseverlust von 15 % und das Bauteil mit 0,5 Gew.-% Absorberanteil zeigt einen Masseverlust von über 22 %. Dieser Unterschied im Masseverlust wird etwa bei 480 °C aufgeholt. So gleichen sich die Verläufe bis 500 °C an, bis die Organik vollständig zersetzt ist.



**Abbildung 5.38: Masseverlust von gedruckten Standardbauteilen mit variablem Absorbergehalt.**

### 5.3.2.3 Ergebnisse der Druckerzeugnisse

Über die Suspensionszusammensetzung und mittels angepasster Druckparameter kann die Strukturtreue der Bauteile, wie es die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, verbessert werden. Abbildung 5.39 soll diese Entwicklung veranschaulichen. Dabei ist zu erkennen, dass die Strukturtreue bei einer nicht an das System angepassten Suspension nicht erreicht werden kann (links) und dass ohne die Verwendung der richtigen Druckparameter Fehlstellen im Bauteil entstehen können (rechts).

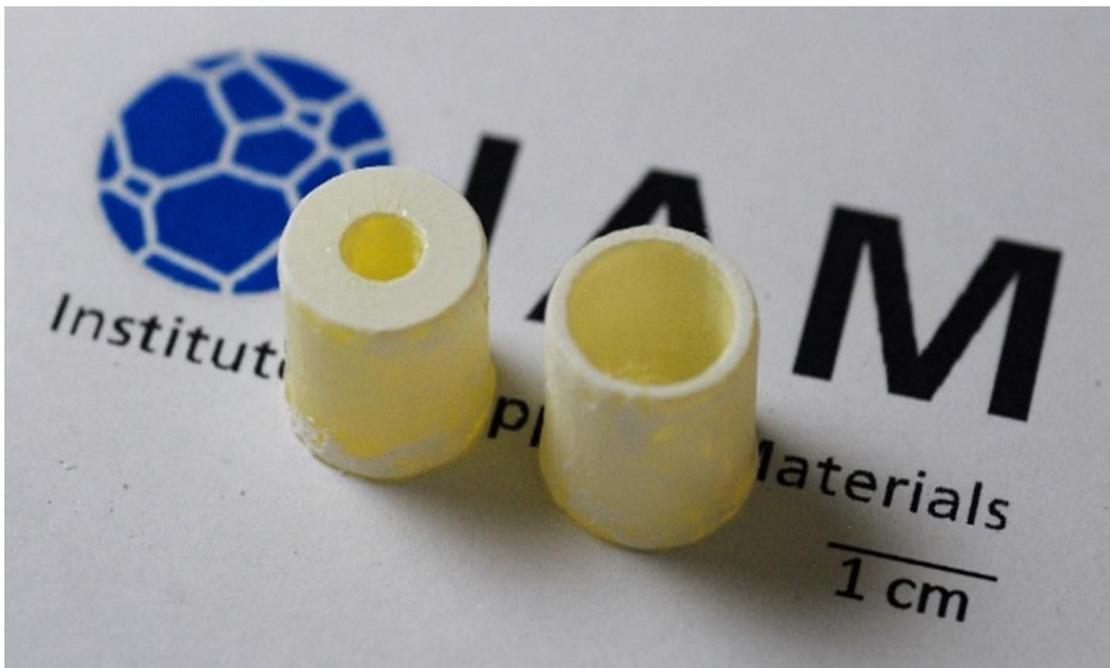


**Abbildung 5.39: Bildliche Verbesserung der Strukturtreue eines Würfels durch Anpassung der Suspensionszusammensetzung und der Druckparameter auf die Suspension (Kantenlänge der Würfel: 1 cm) (veröffentlicht in [99]).**

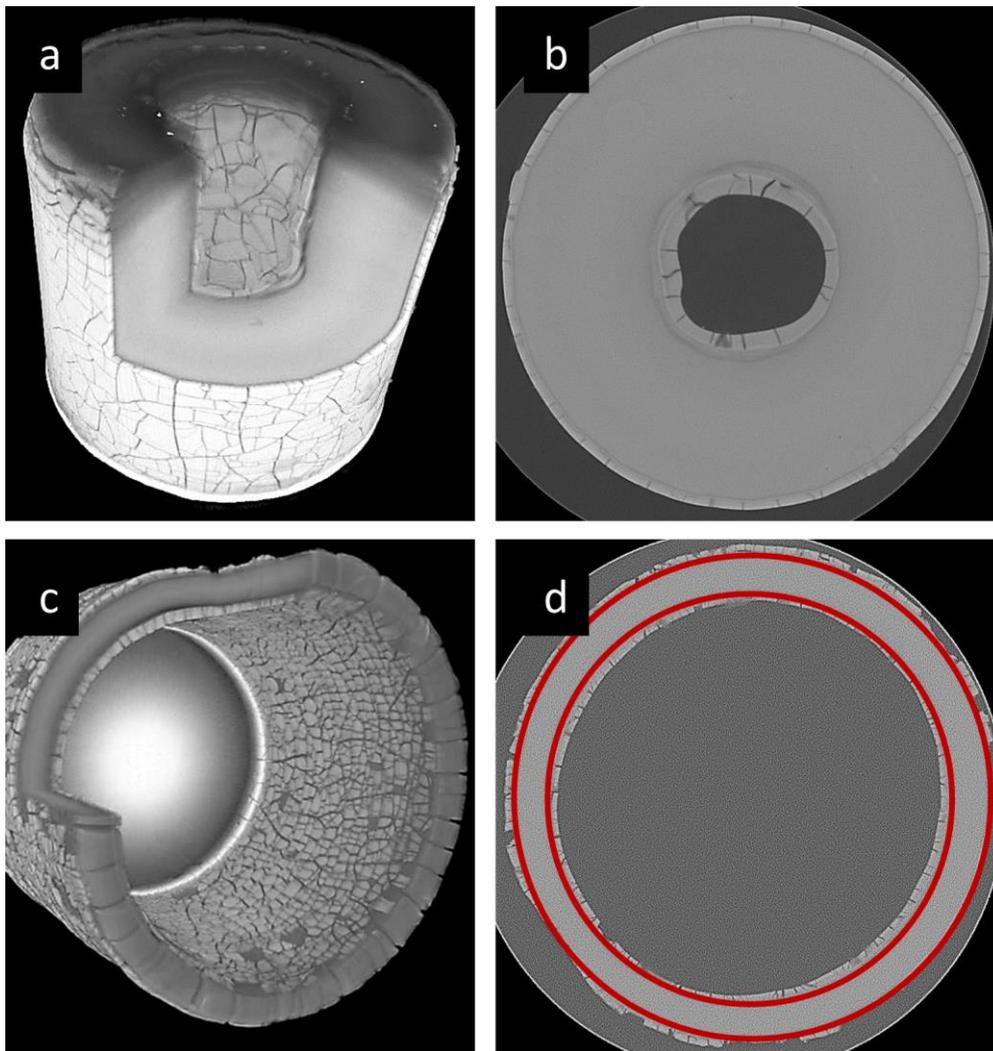
Ein weiteres Ergebnis der evaluierten Suspension und der dazu angepassten Druck-einstellungen ist in Abbildung 5.40 gezeigt. Die zwei Zylinder, dünnwandig (2 mm) und dickwandig (7 mm), können strukturgetreu erstellt werden. Um die gedruckten Bauteile auf Fehlstellen im Inneren zu untersuchen, werden diese mittels mikro-computertomographischen Messungen ( $\mu$ CT) untersucht. In Abbildung 5.41 sind die zugehörigen  $\mu$ CT-Aufnahmen abgebildet. Die Abbildungen (a) und (c) zeigen die aus der Messung gewonnene, dreidimensionale Struktur der Zylinder.

Einen Einblick in die Wandstruktur im rekonstruierten dreidimensionalen Modell zeigt in Abbildung 5.41 (b) und (d) je ein zweidimensionaler Querschnitt der Zylinder. Es ist zu erkennen, dass beide Zylinder im Inneren vollständig polymerisiert sind. Fehlstellen im Inneren der Struktur konnten im kompletten Bauteil nicht festgestellt werden. Auf den Oberflächen der Wände ist eine Struktur zu erkennen, die

aus Resten der getrockneten Suspension besteht. Der klare Übergang des polymerisierten Bauteils und der getrockneten Suspension auf seiner Oberfläche lässt auf einen sehr präzisen Druck schließen, der mittels des roten Kreises in (d) nochmals verdeutlicht wird.

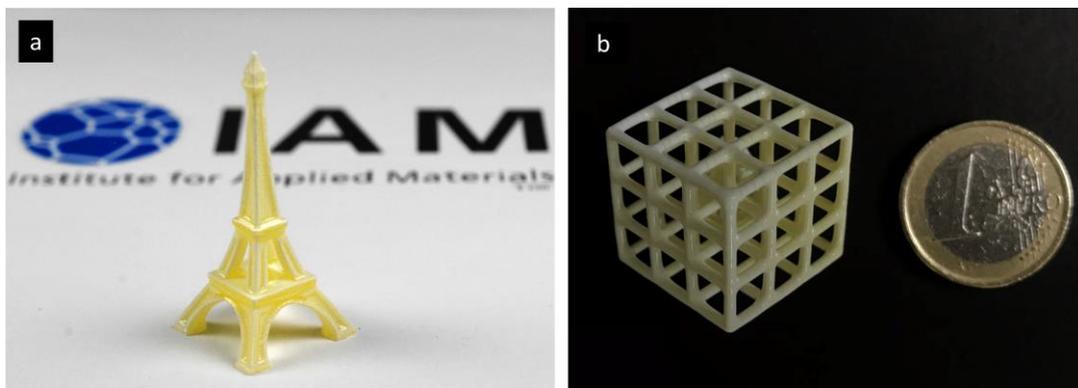


**Abbildung 5.40: Zylinder mit unterschiedlicher Wandstärke, die zur Untersuchung am  $\mu$ CT erstellt wurden.**



**Abbildung 5.41:  $\mu$ CT-Aufnahmen der Zylinder mit unterschiedlicher Wandstärke. (a) und (c) zeigen die dreidimensionale Rekonstruktion der Zylinder, aus denen mit Hilfe der Software ein Ausschnitt der Wand extrahiert werden konnte, um die innere Struktur freizulegen. (b) und (d) zeigen ein rekonstruiertes zweidimensionales Bild der  $\mu$ CT Aufnahme. (d) verdeutlicht die kreisförmige Struktur und gibt Aufschluss über die polymerisierte Wand und die rissige, nicht-polymerisierte Oberfläche aus Suspensionsresten.**

Die entwickelten Suspensionen und die daraus resultierenden Druckeinstellungen werden schließlich auch für Drucke komplexer Strukturen verwendet. So kann gezeigt werden, dass nicht nur einfache Teststrukturen erstellt werden können, sondern auch komplexe Strukturen, wie in Abbildung 5.42 gezeigt. Der Druck des Eiffelturms (a), der etwa 5 cm hoch ist, zeigt, dass sowohl hohle Strukturen als auch Überhänge realisiert werden können. Das Gitter in Bild (b) gibt Aufschluss darüber, dass das Verhältnis zwischen Stegen und Zellen sehr hoch sein kann und die Struktur trotzdem einwandfrei erstellt werden kann. Die hier gezeigte Gitterstruktur besitzt eine Kantenlänge von 2,5 cm und eine Stegdicke von 1,6 mm.



**Abbildung 5.42:** Beispiele komplex gedruckter Strukturen, die mit einer Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$  gedruckt wurden. Die Suspension beinhaltet einen Feststoffgehalt von 40 Vol.-%. Der Eiffelturm (a, Höhe: 5 cm) beinhaltet 0,5 Gew.-% CQ und 1:1 EDMAB. Die Gitterstruktur in (b) beinhaltet 2 Gew.-% CQ und 1:1 EDMAB.

### 5.3.3 Ergebnisse der thermischen Behandlung der Druckerzeugnisse

Um gläserne Strukturen aus den gedruckten Bauteilen zu erhalten, müssen diese entbindert und gesintert werden. Dabei ist essentiell, dass das Polymer zersetzt wird und das nanoskalige Siliziumdioxid zu einem stabilen Bauteil sintert. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermischen Behandlung der Druckerzeugnisse erläutert.

### 5.3.3.1 Entbinderung

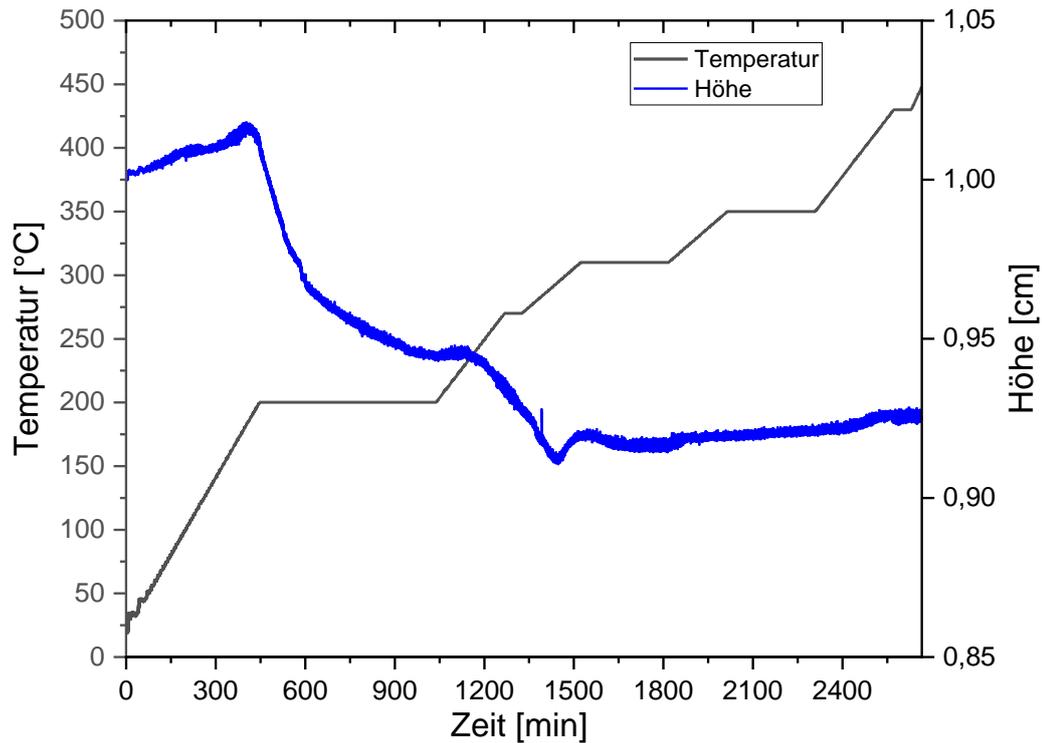
Die Entbinderung ist für die Nachbehandlung der gedruckten Bauteile notwendig, um das vernetzte Polymer aus dem Bauteil zu entfernen. Dazu sind sensible Temperaturverläufe nötig, um ein Zerstören der Bauteile zu verhindern oder eine Rissbildung in den Bauteilen zu minimieren. Ausgehend von den thermogravimetrischen Messungen, die zuvor vorgestellt wurden, wurde zunächst folgender Entbinderungsverlauf entwickelt:

Entbinderungsverlauf 1 (EV1)

$$\begin{aligned}
 RT &\xrightarrow{0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 200\text{ }^{\circ}\text{C}, 10\text{ h} \xrightarrow{0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 270\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ h} \xrightarrow{0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 310\text{ }^{\circ}\text{C}, 5\text{ h} \\
 &\xrightarrow{0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 350\text{ }^{\circ}\text{C}, 5\text{ h} \xrightarrow{0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 430\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ h} \xrightarrow{0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 500\text{ }^{\circ}\text{C} \\
 &\xrightarrow{0,7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 800\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ h} \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} RT
 \end{aligned}$$

Die Haltezeiten und Raten des Entbinderungsverlaufs EV1 wurden aus der thermographischen Messung entwickelt, die in Abbildung 5.34 (Variation des Photoinitiatorgehalts) mit einem Photoinitiatorgehalt von 0,5 Gew.-% gezeigt ist. Die Temperaturen der Haltezeiten orientieren sich an dem Masseverlust und die Länge der Haltezeiten wird so definiert, dass die Organik genügend Zeit bekommt, um sich bei der jeweiligen Temperatur komplett zersetzen zu können.

In Abbildung 5.43 ist die Höhenänderung eines gedruckten Würfels bei einer Temperaturbehandlung EV1 gezeigt. Zu Beginn der Haltezeit bei 200 °C ist eine kleine Höhenänderung zu erkennen, woraus sich schließen lässt, dass eine Expansion des Bauteils stattfindet. Weiterhin zeigt sich, dass eine Höhenänderung von etwa 5 % (0,05 mm) im Bereich der 10-stündigen Haltezeit bei einer Temperatur von 200 °C resultiert. Werden höhere Temperaturen angefahren, zeigen sich ebenfalls kleine geometrische Änderungen des Würfels. Aus dieser Messung lässt sich nicht detailliert beschreiben, welche Änderungen im Inneren des Bauteils stattfinden, jedoch ist klar zu erkennen, dass eine Schrumpfung vor allem im Haltezeitbereich von 200 °C resultiert.



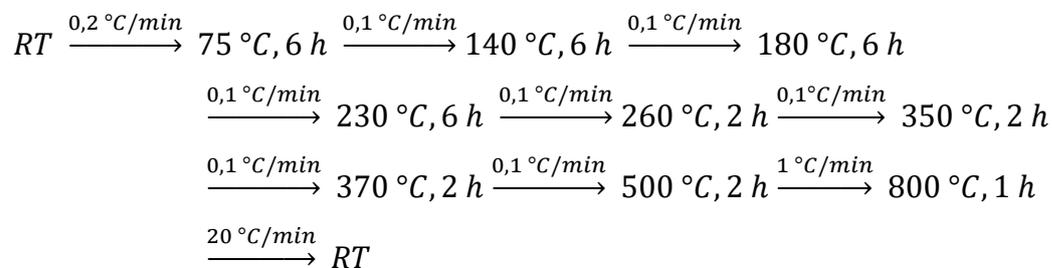
**Abbildung 5.43: Optische Dilatometermessung eines Würfels (40 Vol.-% Feststoffanteil und 2 Gew.-% Photoinitiatoranteil mit EDMAB) während des Entbinderungs Vorgangs mit EV1.**

Um der Zersetzung mehr Zeit zu lassen, gab es Anlass dazu, den Entbinderungsverlauf EV1 zu aktualisieren und einen Entbinderungsverlauf EV2 zu entwickeln. Dabei wurde vor allem darauf geachtet, dass Haltezeiten bei Temperaturen unter 200 °C zugefügt wurden und die Aufheizraten mit größtenteils 0,1 °C/min in den kritischen Bereichen sehr klein gehalten wurden.

In Abhängigkeit des Entbinderungsverlaufs EV2 wurden Abbruchversuche durchgeführt, durch die der Zustand der Bauteile nach jeweiliger Temperatur und Haltezeit festgehalten wird. Dabei wurde sowohl die Geometrie als auch das Gewicht vermessen. In Abbildung 5.44 sind die Würfel zu erkennen, die unentbindert (25 °C) und jeweils nach 75 °C, 140 °C, 180 °C, 230 °C, 260 °C, 310 °C (ohne Haltezeit), 350 °C, 370 °C und 500 °C und der zugehörigen Haltezeit aus dem Entbinderungs-

ofen geholt wurden. Zunächst ist auffällig, dass die Oberfläche der Bauteile von weißem Pulver bedeckt ist. Durch die Temperaturerhöhung auf bis zu 140 °C verflüchtigt sich die getrocknete Restsuspension auf der Oberfläche, wodurch restliches Siliziumdioxid auf der Oberfläche zum Vorschein kommt. Da sowohl die Siliziumdioxidschicht an der Oberfläche sehr klein ist als auch das Gewicht des Siliziumdioxids auf der Oberfläche sehr gering ist, hat dies keinen essentiellen Einfluss auf die Geometrie – bzw. Gewichtsmessungen der Proben.

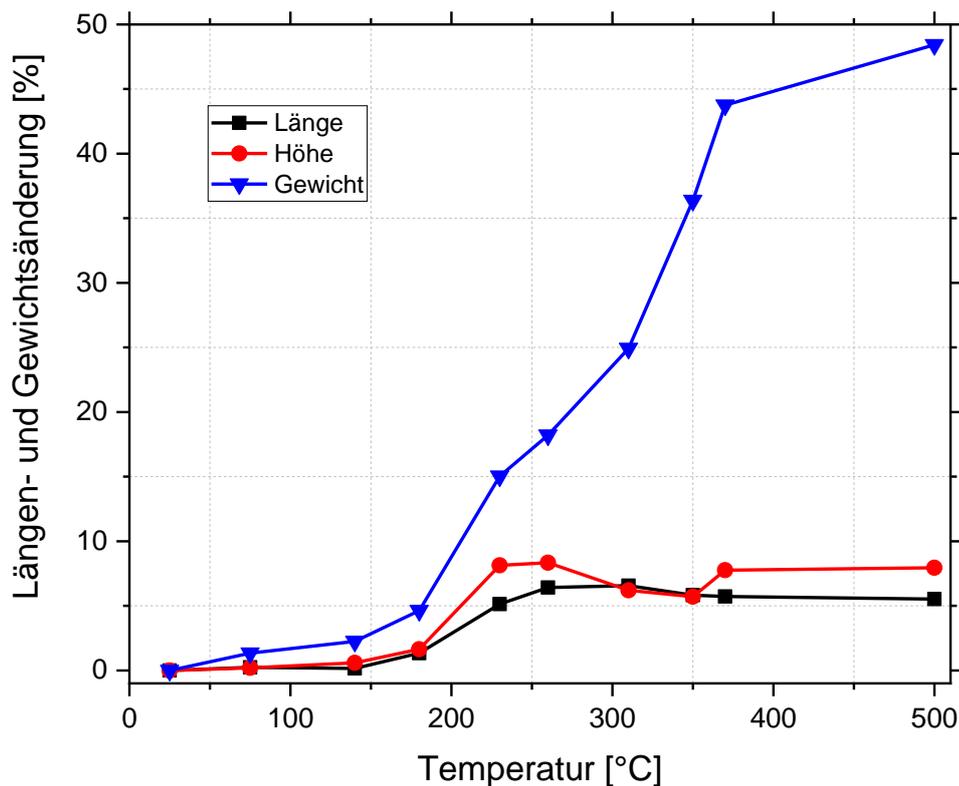
Entbinderungsverlauf 2 (EV2):



**Abbildung 5.44:** Druckerzeugnisse nach dem Abbruchentbinderungsverlauf bis zur jeweiligen Temperatur inklusive der zugehörigen Haltezeit von EV2 und zusätzlich bei einer Temperatur von 310 °C ohne Haltezeit. Die ursprüngliche Kantenlänge der Würfel beträgt 1 cm.

Bis zu einer Temperatur von 140 °C sind die Bauteile noch weißlich-gelb, wie sie auch nach dem Druck bei Raumtemperatur erscheinen. Werden Temperaturen über 140 °C erreicht, ändert sich die Farbe der Bauteile und es kann auf eine Änderung

der chemischen Bindungen in der Zusammensetzung geschlossen werden. Bei 260 °C erscheinen die Bauteile rötlich und bis zu 350 °C ändert sich die Farbe in dunkelbraun-schwarz. Ab einer Temperatur von 500 °C ist schließlich das gesamte Polymer zersetzt und verflüchtigt und die Bauteile erscheinen weiß.



**Abbildung 5.45: Längenänderung und Gewichtsverlust gedruckter Würfelstrukturen nach Abbruchversuchen des Entbinderungsverlaufs (EV2).**

Ausgehend von den Abbruchversuchen konnten die Längen und die Massen der Bauteile zur jeweiligen Temperatur bestimmt werden, welche im Falle der Würfel aus Abbildung 5.44 in Abbildung 5.45 aufgetragen sind. Es ist zu erkennen, dass bis 140 °C eine kleine Änderung der Masse stattgefunden hat. Obwohl die Bauteile kaum optische Veränderungen aufweisen, wird ein Masseverlust von etwa 4 % detektiert.

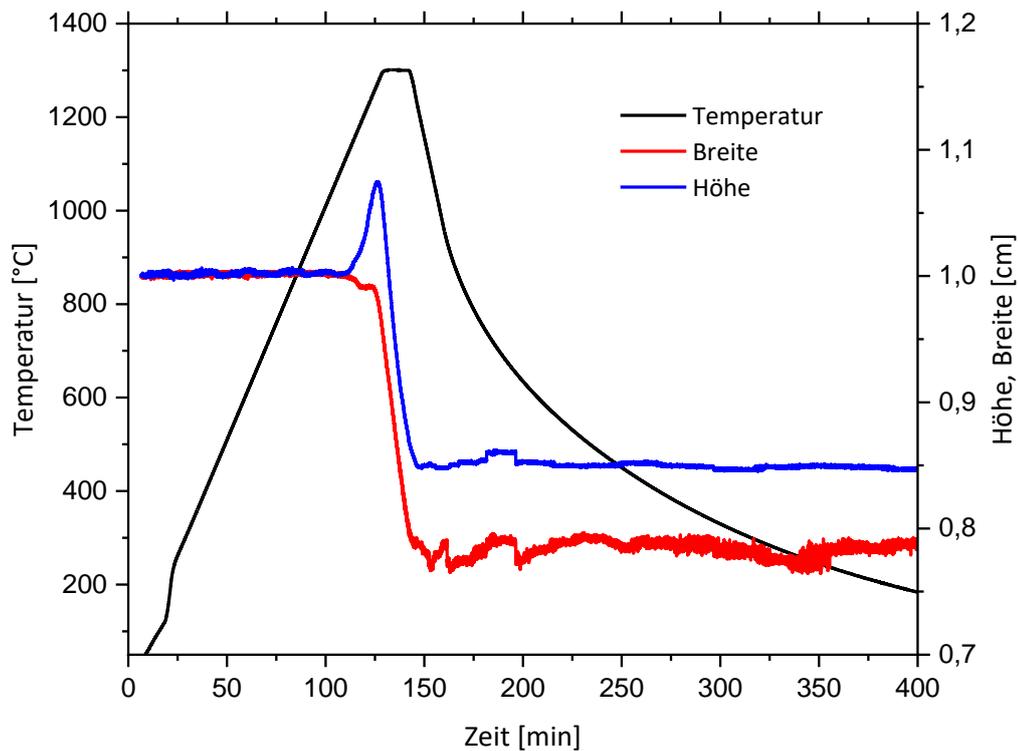
Die Geometrie ändert sich in diesem Temperaturbereich nur wenig. Im Temperaturbereich zwischen 140 °C und 260 °C kommt es zur Schrumpfung der Würfel bis zu 5 – 7 %. Ebenfalls wird der Masseverlust der thermogravimetrischen Messungen durch Gewichtsmessungen der Abbruchversuche bestätigt. Bei einer Temperatur von 260 °C liegt der Masseverlust bei etwa 18 %, welcher sich mit den Werten der TG-Messungen ebenfalls deckt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird auch das restliche Polymer zersetzt und entbindert, welches zu einem weiteren Anstieg des Masseverlusts bis etwa 50 % bei 500 °C führt. Im Gegensatz zur Masse ändert sich jedoch die Geometrie während des Entbinderns des restlichen Polymers nicht mehr essentiell und bleibt im Bereich der linearen Schrumpfung von etwa 5 – 7 % konstant. Jedoch ist nicht zu vernachlässigen, dass die Längen- und Höhenänderung über 200 °C etwas voneinander abweichen und so die Geometrie verändert wird.

#### **5.3.3.2 Sinterung**

Das Sinterverhalten im Replika-Verfahren zeigt, dass es nur einen kleinen Temperaturbereich gibt, in dem die Schwämme vollständig gesintert werden können und keine Kristallisation zu Cristobalit stattfindet. Ausgehend von diesen Ergebnissen werden zunächst Sinterungen der gedruckten Bauteile mit gleichem Sinterverlauf (SV1) (siehe Kapitel 5.2.5) zur Sinterung der Replika-Schwämme durchgeführt.

In Abbildung 5.46 sind die Sinterverläufe und die mittels optischem Dilatometers aufgenommenen Änderungen in Höhe und Breite eines Würfels mit 40 Vol.-% Feststoffanteil aufgetragen. Kurz vor Erreichen der Endtemperatur ist eine Expansion des Würfels in die Höhe zu erkennen. Die Expansion liegt bei 0,07 cm auf 1,07 cm bzw. 7 %, bevor die Sinterschrumpfung eintritt. Durch die Ausdehnung in der Höhe bilden sich Fehlstellen in der Probe, wodurch keine vollständige Sinterschrumpfung erreicht wird. Daher liegt die Sinterschrumpfung in Höhenrichtung folglich bei nur 0,15 cm bzw. 15 %. Die Messung der Geometrie in der Breite ergibt eine Sinterschrumpfung von etwa 0,225 cm bzw. 22,5 %. In Abbildung 5.47 ist ein Würfel nach der Sinterung im optischen Dilatometer exemplarisch dargestellt. Ausgehend von

der gezeigten Expansion in die Höhe ist es nicht überraschend, dass sich Risse im Bauteil bilden. In diesem Beispiel können sehr große Risse erkannt werden, die sowohl senkrecht als auch waagrecht zur Druckrichtung verlaufen.



**Abbildung 5.46: Sinterung im optischen Dilatometer von einem zuvor entbinderten Würfel mit 40 Vol.-% Feststoffanteil mit dem Sinterungsverlauf SV1.**

Da die gedruckten Bauteile, die in dieser Arbeit erstellt wurden, meist ein höheres Volumen als die dünnen Stege der Glasschwämme des Replika-Verfahrens besaßen, wurde ein weiterer Sinterverlauf entwickelt, der die Sinterung von Bauteilen mit größerem Volumen verbessern soll. Die Idee dahinter ist, einen konstanten Temperaturverlauf in der Probe zu erzeugen, ohne eine Kristallisation zu initiieren. Dazu wurde eine Heizrate von 5 °C/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C verwendet. Die Haltezeit bei 400 °C war hier optional und wurde verwendet, um Verunreinigungen nach längerer Lagerung der Bauteile nach dem Entbindern zu entfernen. Je-

doch zeigten die Bauteile im Ergebnis keinen Unterschied, ob eine Haltezeit bei einer Temperatur von 400 °C eingestellt wurde oder nicht. Essentiell ist in diesem Sinterverlauf die niedrige Heizrate von 2,5 °C/min ab 1000 °C und eine verlängerte Haltezeit von 30 min bei 1300 °C, wie es im untenstehenden Sinterverlauf nochmals dargestellt ist.



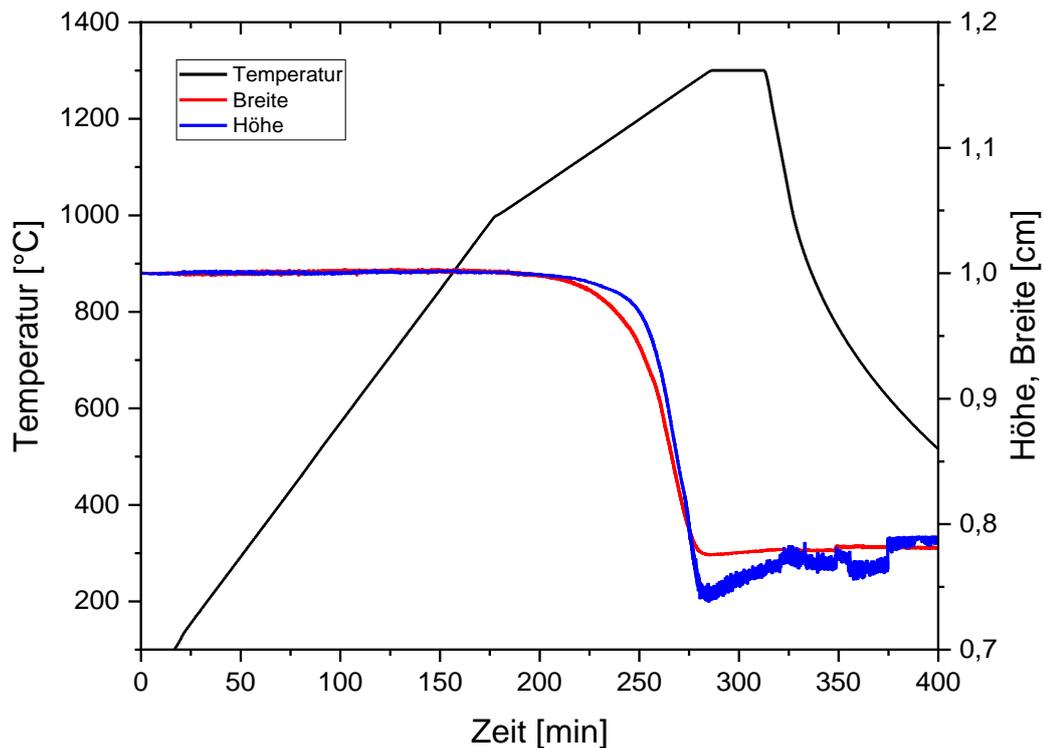
**Abbildung 5.47: Lichtmikroskopische Aufnahme des Würfels mit 40 Vol.-% Feststoffanteil nach der Sinterung (SV1) im optischen Dilatometer. Die Druckrichtung verläuft von der unteren Seite des Bildes zur oberen (z).**

Sinterverlauf 2 (SV2)

$$RT \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 400\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ h} \xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 1000\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 1300\text{ }^{\circ}\text{C}, 0,5\text{ h} \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} RT$$

Mit diesem Sinterverlauf SV2 wurden Höhen- und Breitenänderungen eines weiteren Würfels während einer Sinterfahrt im optischen Dilatometer vermessen (Abbildung 5.48). Die Verläufe über die Zeit und in Abhängigkeit der Temperatur zeigen einen Beginn der Sinterung bei 1100 °C – 1200 °C mit rascher Abnahme in Höhe und Breite. Zu Beginn der Haltezeit bei 1300 °C ist das Maximum der Schrumpfung mit

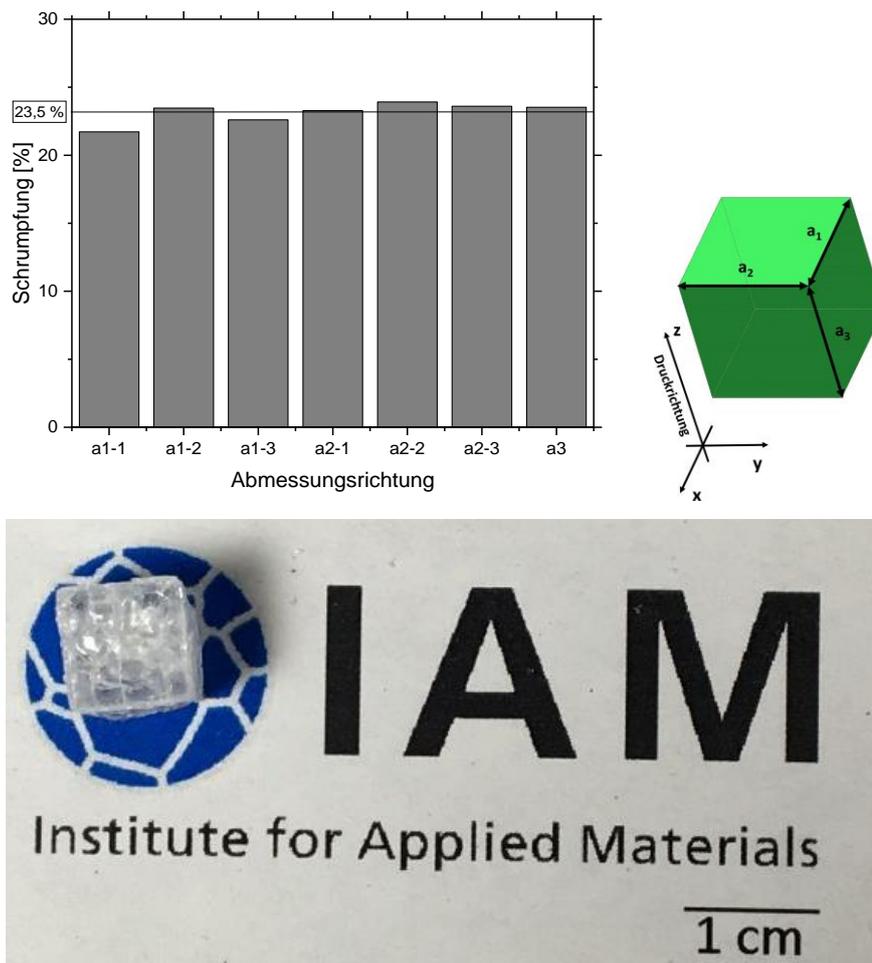
etwa 0,22 cm bzw. 22 % in der Breite erreicht. Die Höhenänderung zeigt ebenfalls eine Schrumpfung von 22 %, wobei in der Haltezeit die Höhe wiederum etwas ansteigt.



**Abbildung 5.48: Sinterung im optischen Dilatometer von einem zuvor entbinderten Würfel mit 40 Vol.-% Feststoffanteil mit Sinterverlauf SV2.**

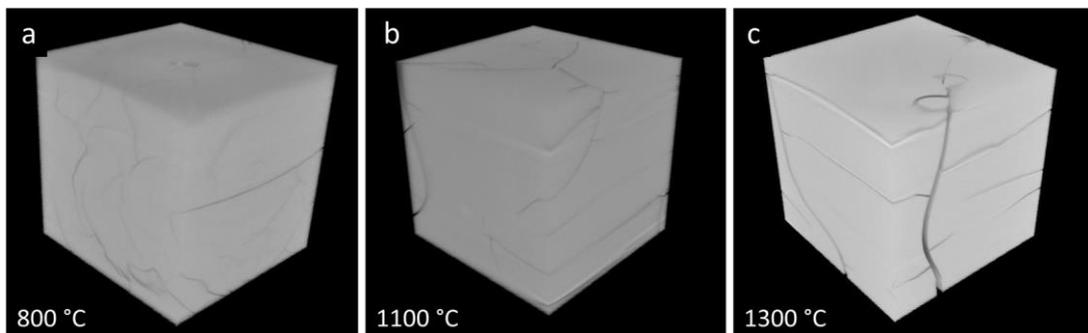
Mit diesem Sinterverlauf wurden weitere Würfel gesintert. In Abbildung 5.49 sind die geometrisch gemessenen Schrumpfungen der Würfelkanten aufgetragen. Die Längenänderungen wurden in alle Richtungen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  gemessen. Dabei ist zu erkennen, dass die mittlere lineare Schrumpfung bei 23,5 % liegt und sich nahezu richtungsunabhängig verhält. Der gesinterte Würfel in Abbildung 5.49 zeigt, dass keine größeren Risse mehr zu erkennen sind und der Würfel komplett gesintert werden konnte. Jedoch sind viele kleinere Risse im Inneren und an der Oberfläche zu erkennen, wodurch eine optische Transparenz des Würfels nicht erreicht wird.

Zudem ist in der Abbildung die Schrumpfung des Würfels im Verhältnis zum Maßbalken zu erkennen. Der ursprünglich  $1 \text{ cm}^3$  große gedruckte Würfel besitzt nach der Sinterung Kantenlängen von  $0,775 \text{ cm}$  und ein Volumen von  $0,47 \text{ cm}^3$ . Der Würfel schrumpft folglich auf etwa die Hälfte seines ursprünglichen Volumens.



**Abbildung 5.49: Schrumpfung anhand der Geometrie eines Würfels. Die Schrumpfung bezieht sich auf das Verhältnis des gedruckten Würfels zu einem gesinterten Würfel.**

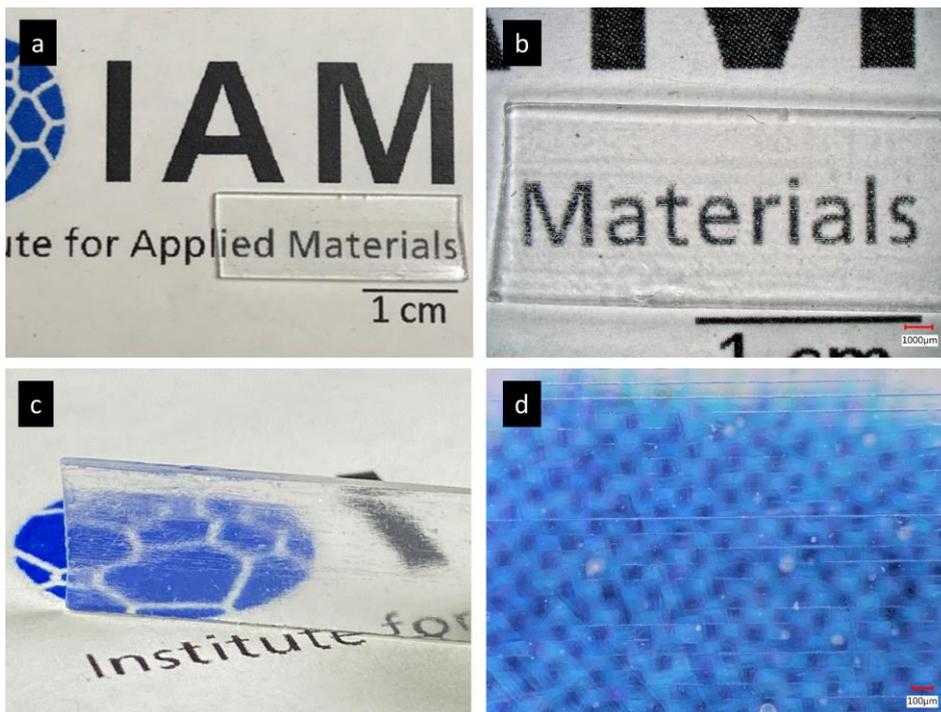
Um zu überprüfen, ob die Rissbildung ein Resultat der Sinterung und der damit einhergehenden Schrumpfung der Würfel ist, werden Sinterabbruchversuche durchgeführt und mit einem entbindertem Braunling anhand von mikrocomputertomographischen Messungen verglichen. In Abbildung 5.50 sind innere Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 0,4 cm der rekonstruierten Modelle eines Braunlings (800 °C), eines angesinterten Würfels bis 1100 °C und eines gesinterten Würfels bis 1300 °C gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass, wie es in Abbildung 5.49 beschrieben ist, sich das Volumen des bei 1300 °C gesinterten Würfels etwa halbiert hat, wobei die beiden anderen Würfel in etwa das Ausgangsvolumen von 1 cm<sup>3</sup> besitzen. Nichtsdestotrotz ist klar zu erkennen, dass sich in allen drei Würfeln Risse gebildet haben. Die Rissverläufe sind weitestgehend waagrecht, d.h. orthogonal zur Druckrichtung. Einzelne größere Risse treten ebenfalls in allen Würfeln auf, die unabhängig der Druckrichtung verlaufen. Der Vergleich zeigt, dass selbst vor dem Sintervorgang und der Schrumpfung Risse im Würfel zu erkennen sind.



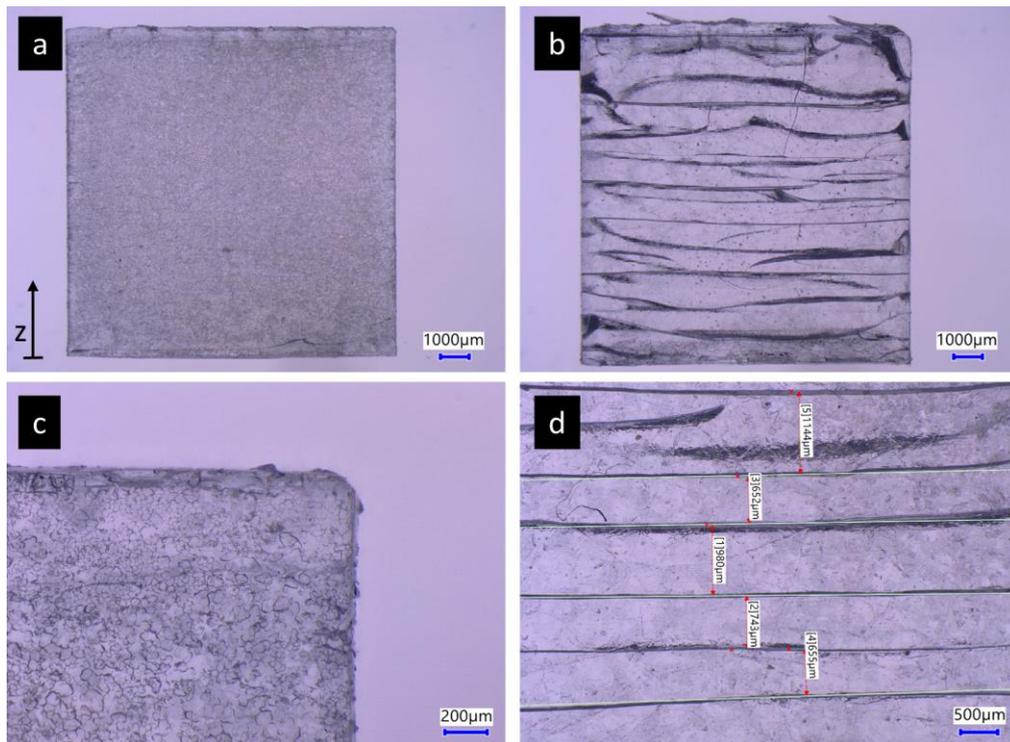
**Abbildung 5.50: Rekonstruierte Würfel-Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 0,4 cm der  $\mu$ CT-Messung: entbinderter Braunling (a), angesintertem Würfel bei 1100 °C (b) und gesintertem Würfel bei 1300 °C (c).**

Die Würfel besitzen mit ihrer Kantenlänge von 1cm im Grünkörper und einem relativ großen Volumen Risse bzw. Defekte im kompletten Bauteil. Werden nun Geometrien gedruckt, die eine dünnere Wandstärke besitzen, kann die Qualität der Bauteile mit gleichem Entbinderungs- und Sinterverlauf massiv erhöht werden. In Abbil-

Abbildung 5.51 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von dünnwandigen Glasplatten, die von Längskante zu Längskante gedruckt wurden. Die Platten besaßen eine Wanddicke von 0,62 mm als Grünkörper. Nach dem Entbindern und Sintern erreicht die Wanddicke etwa 0,5 mm. Die Platten zeigen eine sehr hohe Transparenz, gläserne Eigenschaften, sind stabil und besitzen keine vergleichbaren Volumenrisse, wie sie in den Würfeln zu erkennen sind. Wird eine Platte mit hoher Auflösung lichtmikroskopisch untersucht, können vereinzelt waagerechte Risse auf der Oberfläche sichtbar gemacht werden. Da die thermisch behandelten Bauteile in dieser Arbeit nicht mechanisch nachprozessiert wurden, sind Oberflächenverunreinigungen auf diesen Bauteilen noch vorhanden.



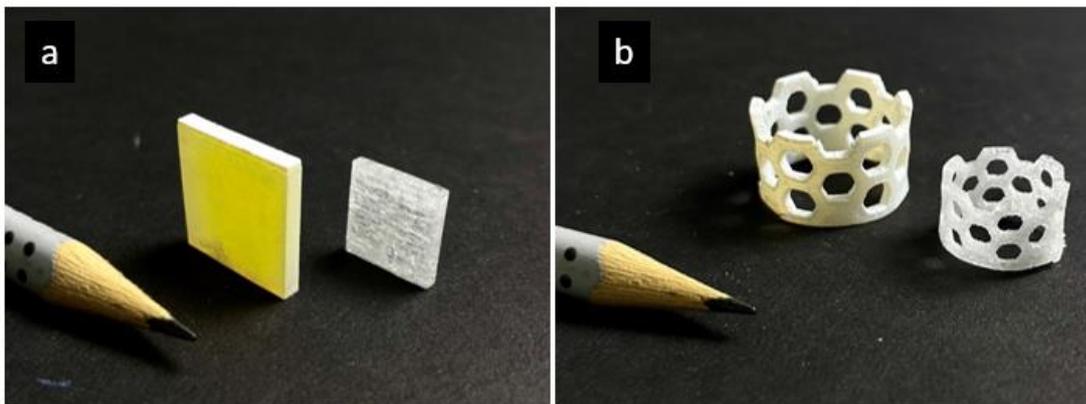
**Abbildung 5.51:** Eine gesinterte Platte mit 40 Vol.-% Feststoffanteil und 2 Gew.-% CQ (1:1 molar EDMAB) und einer Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , welche mit EV2 entbindert und mit SV2 bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Haltezeit von 30 min gesintert wurde. Die Platte wurde von Längskante zu Längskante gedruckt. Die Platte besitzt eine Dicke von etwa 0,5 mm.



**Abbildung 5.52: Rissentwicklung von Platten mit unterschiedlicher Dicke: Platte mit einer Dicke von 0,63 mm [(a) und (c)] und Platte mit einer Dicke von 1,92 mm [(b) und (d)]. Die Druckrichtung verläuft in allen Abbildungen von unten nach oben (z-Richtung).**

Um einen Einfluss der Wandstärke auf die Rissbildung zu untersuchen, werden weitere Platten gedruckt, entbindert und gesintert, die unterschiedliche Wanddicken besitzen. In Abbildung 5.52 sind exemplarisch zwei Platten gezeigt, die eine Wanddicke von 0,63 mm (a und c) und 1,92 mm (b und d) aufweisen. Der Vergleich der beiden Platten zeigt den Unterschied der Rissverläufe im Bauteil eindeutig. Die dickere Platte mit der Wanddicke von 1,92 mm besitzt tiefe Risse, die vorzugsweise waagrecht zur Druckrichtung verlaufen. Zwischen den Rissen sind jedoch nur schwach kleinere Defekte zu erkennen. Der Abstand der großen Risse erstreckt sich über mehrere Druckschichten bis zu einem Millimeter. Wird die Wanddicke der Platte dünner, wie es in (a) mit 0,63 mm zu sehen ist, sind keine vergleichbaren Volumenrisse zu erkennen. Die Platte erscheint größtenteils homogen. Mit höherer Auflösung (c) können die Unebenheiten auf der Oberfläche erkannt werden. Die

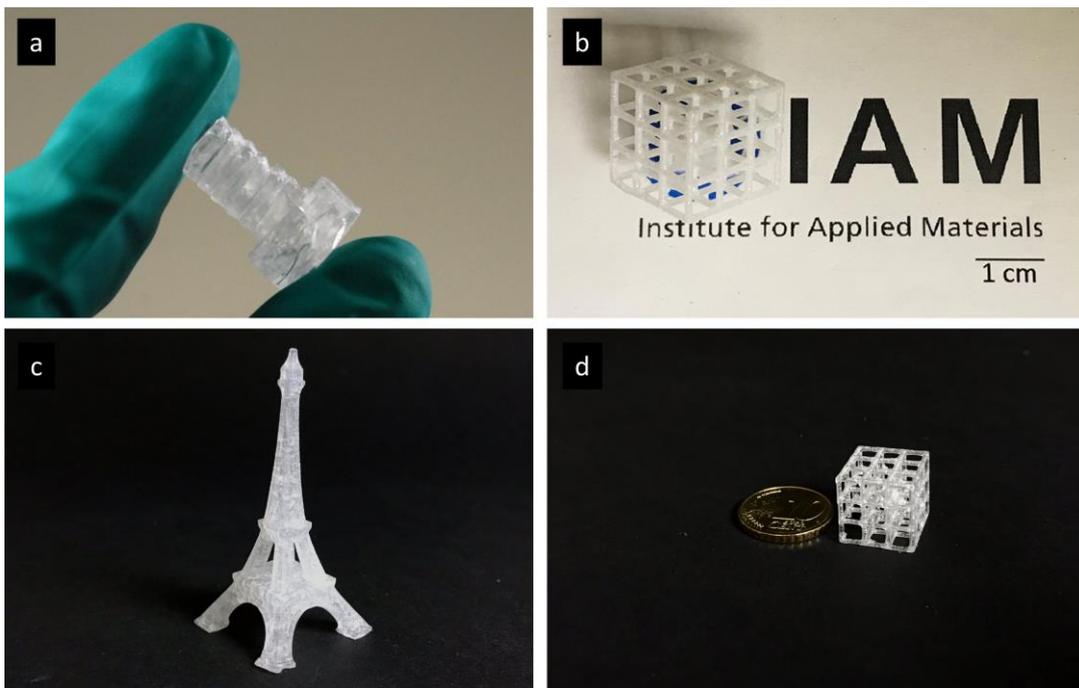
Oberfläche erscheint schuppenartig, was wieder darauf zurückzuführen ist, dass keine Oberflächenreinigung der Bauteile stattgefunden hat und keine mechanische Oberflächenbehandlung durchgeführt wurde.



**Abbildung 5.53: Platten (a) und Gitterringe (b) als Grünling und als gesintertes Körper mit einem Feststoffanteil von 40 Vol.-%.**

In Abbildung 5.53 ist ein Vergleich von Grünkörpern zu gesinterten Bauteilen aufgeführt. In Bild (a) ist eine gedruckte Platte gezeigt, an der die Strukturtreue des Drucks verdeutlicht wird. Die Oberflächen wurden von der getrockneten Suspension befreit. Die Kanten der Bauteile zeigen einen feinen Abschluss. Die gesinterte Platte weist eine Volumenschrumpfung von knapp über 50 % auf und ist in Abhängigkeit ihrer vergleichsweise großen Wanddicke rissbehaftet. Jedoch ist die Platte nach der thermischen Behandlung formtreu und stabil. In Bild (b) ist ein Grünkörper und ein gesintertes Körper eines gelochten Rings gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die Stege der Wabenstruktur des Rings formtreu und homogen gedruckt wurden. Die Überhänge, die zwangsläufig in dieser Struktur zu erstellen waren, wurden ebenfalls gedruckt. Je komplexer die Struktur wird, desto schwieriger wird es, die restliche Suspension an der Oberfläche mechanisch zu entfernen. Deshalb ist an einigen Stellen noch restliche, getrocknete Suspension auf der Oberfläche zu erkennen. Der poröse Ring konnte ebenfalls mit gleichen Sinterereinstellungen gesintert werden. Die Schrumpfung des Rings ist im Vergleich zum Grünkörper offensichtlich.

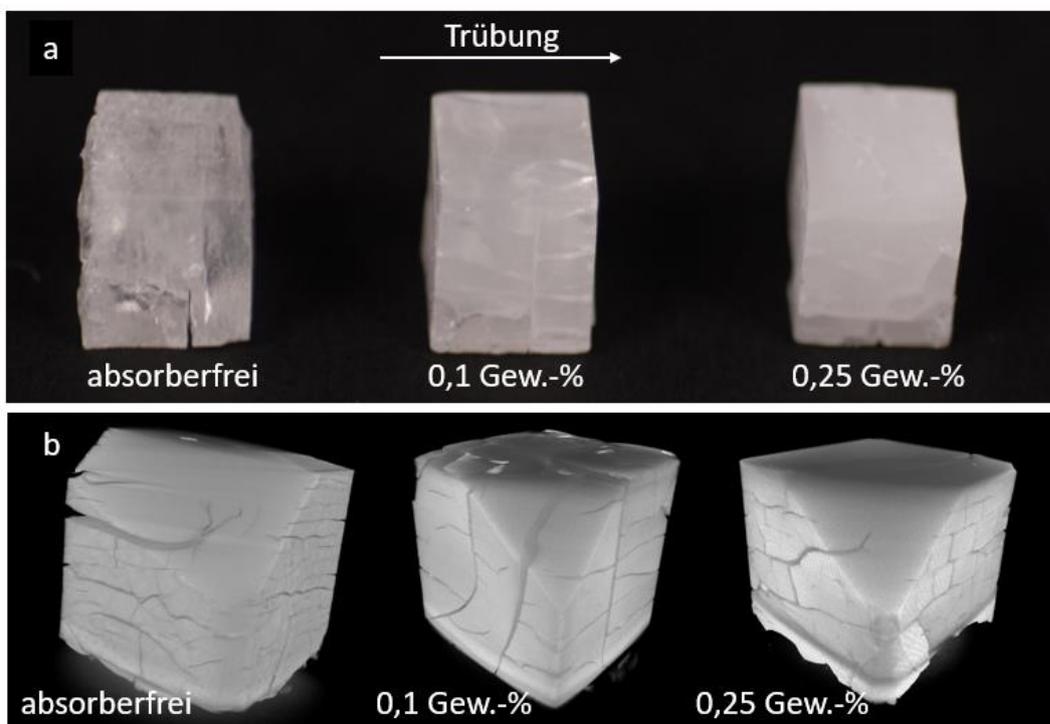
Durch die erschwerte mechanische Reinigung der Oberfläche, ist diese noch rau im Vergleich zur Oberfläche der Platten, da Siliziumdioxidpartikel aus der getrockneten Suspension auf der Oberfläche anhaften und ebenfalls gesintert wurden. Das führt zu einer erhöhten Streuung an der Oberfläche, weshalb der gesinterte Ring opak und weniger transparent erscheint als die Platte.



**Abbildung 5.54:** Beispiele komplex gedruckter, entbinderter und gesinteter Strukturen, die alle mit einer Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$  gedruckt wurden. Die Suspension beinhaltet je einen Feststoffgehalt von 40 Vol.-%. Sowohl die Länge der Schraube als auch die Höhe des Eifelturms beträgt 4 cm.

Mit der entwickelten Suspension aus 55,8 Vol.-% 4-HBA, 4,2 Vol.-% TEGDA, 2,0 Gew.-% CQ mit 1:1 äquimolarem Anteil EDMAB und einem Feststoffanteil an Siliziumdioxid von 40 Vol.-% wird gezeigt, dass mit den dazu evaluierten Druckparametern auch komplexe Bauteile erstellt werden können, wie sie in Abbildung 5.54 dargestellt sind. Mit dem Entbinderungsverlauf EV2 und den Sinterverlauf SV2 können die Bauteile strukturgetreu entbinderter und gesintert werden. Sowohl eine verhältnismäßig massive Schraube (a) als auch die Eifelturmstruktur (c), wie in Abbildung

5.54 gezeigt, wurden komplett gedruckt und erfolgreich thermisch prozessiert. Die Gitterstrukturen (b) und (d) zeigen, dass ebenfalls Stege, die mit Überhängen und ohne Stützstruktur gedruckt wurden, erfolgreich hergestellt werden können, ohne dass sie ihre Struktur verlieren. Jedoch sind sowohl in den massiven Bauteilen als auch in den dünnen Stegen der Gitterstrukturen weiterhin Risse zu erkennen, die durch bisherige Anpassung der thermischen Verläufe nicht komplett eliminiert werden konnten.

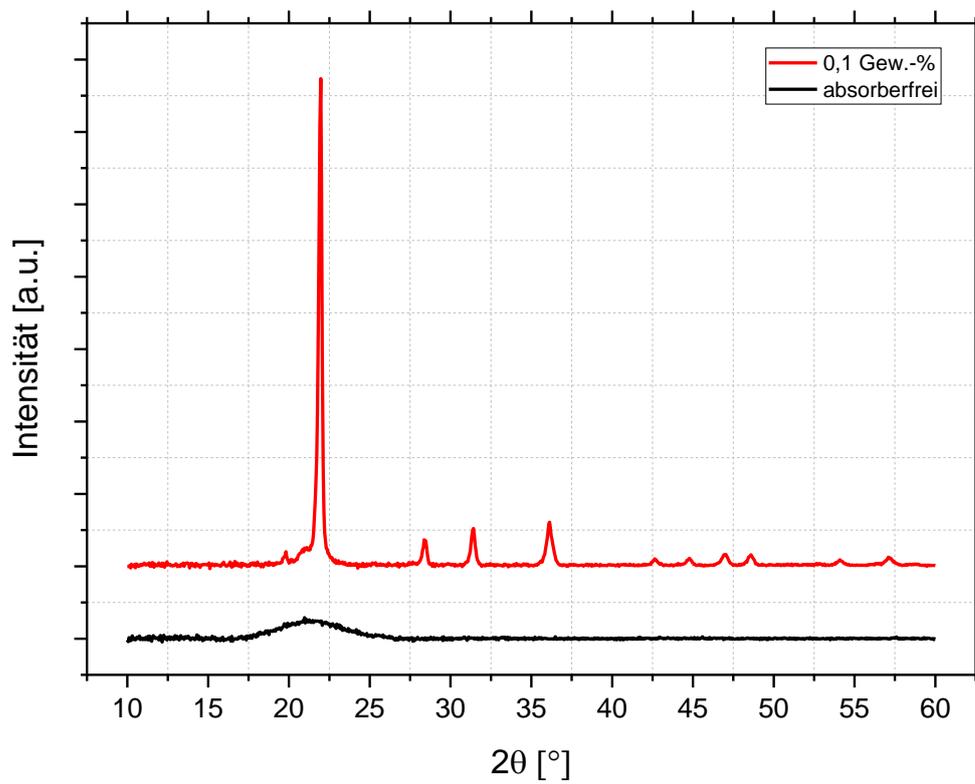


**Abbildung 5.55: Bauteile mit unterschiedlichem Absorberanteil: (a) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Kantenlänge etwa 0,7 cm), (b) innere Ausschnitte der mikrocomputertomographische Konstruktionen (Kantenlänge 0,4 cm).**

Um der Rissbildung entgegenzuwirken, wird versucht, mit einem Absorber aus Graphitpulver die Überpolymerisation während des Drucks zu minimieren. Bauteile mit Absorber werden ebenfalls mit den vergleichbaren Temperaturverläufen entbindert und gesintert (EV2 und SV2).

In Abbildung 5.55 sind Lichtmikroskopaufnahmen und  $\mu$ CT-Rekonstruktionen der gedruckten und gesinterten Würfel gezeigt. In den  $\mu$ CT-Rekonstruktionen der Würfel in (b) können Risse, die durch das Bauteil laufen, erkannt werden. Durch das über die Software mögliche Rastern der Bauteile, ist es ebenfalls möglich, in das Innere der Ausschnitte des Würfels zu blicken. Hier ist exemplarisch die vordere obere Ecke ausgeschnitten, um einen Einblick zu ermöglichen. Die  $\mu$ CT-Rekonstruktionen geben Aufschluss darüber, dass die Rissverläufe in Abhängigkeit der Absorberkonzentration unterschiedlich verlaufen. Absorberfreie Bauteile zeigen überwiegend waagerechte Rissverläufe, die entlang der gedruckten Ebene, also in Richtung der Grenzschichten der gedruckten Schichten, verlaufen. Dabei sind viele kleinere Risse und wenige große zu erkennen. Die Verwendung des Absorbers bewirkt eine Verringerung der Aushärtetiefe des Polymers während des Drucks. Die  $\mu$ CT-Konstruktionen der Würfel mit Absorber zeigen, dass einige Risse nicht mehr entlang der Druckschichten verlaufen, sondern diagonal oder vertikal zur Druckschicht. Es scheint, als würden zwar weniger Risse entstehen, jedoch durchlaufen größere Risse größere Teile des Würfels. Eine Verbesserung der Risseigenschaften in den Würfeln ist jedoch nicht zu erkennen.

Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.55 (a) zeigen zudem eine weitere Auswirkung des Absorbers Graphit. Je größer der Anteil des Absorbers ist, desto höher wird die Trübung der Bauteile. Mittels röntgendiffraktographischen Messungen, wie sie in Abbildung 5.56 gezeigt sind, ist festzustellen, dass die Bauteile die Anteile an Graphit als Absorber beinhalten, bei gleicher thermischer Behandlung kristallisieren. Durch die gebildeten Kristallite entstehen weitere Streuzentren im Bauteil, wodurch das Bauteil trüb erscheint.



**Abbildung 5.56: Röntgenspektren von einem absorberfreien, gesinterten Bauteil (schwarz) und einem Bauteil mit 0,1 Gew.-% Absorberanteil (rot).**

## 6 Diskussion

Die Ergebnisse der untersuchten Verfahren zur Herstellung poröser bzw. komplexer gläserner Bauteile aus Siliziumdioxid, das Replika-Verfahren und die Stereolithographie, werden im folgenden Kapitel diskutiert. Dabei stehen das Verhalten der Suspensionen in ihrer Herstellung und Anwendung sowie die Ergebnisse der Herstellungsverfahren und der thermischen Nachbehandlung der Bauteile im Fokus.

### 6.1 Auswahl des Ausgangspulvers und Suspensionsentwicklung

Grundlage der Arbeit ist die Herstellung komplexer Strukturen, die aus reinem Siliziumdioxid bestehen, da reines Siliziumdioxid in einem großen Wellenlängenbereich transparent und zugleich chemisch inert gegenüber einer großen Breite an Chemikalien ist. Zudem sollte gezeigt werden, dass sich Trägerstrukturen erzeugen lassen, die als Support für photokatalytische Reaktionen eingesetzt werden können. Das führte zur Verwendung von reinem Siliziumdioxid mit welchem stabile Suspensionen herzustellen sind und Bauteile erfolgreich gesintert werden können.

Die Partikelgröße des Ausgangspulvers sollte aus einem Grund möglichst klein sein: Kleine Partikel verfügen über eine große spezifische Oberfläche, welche eine hohe Sinteraktivität aufweisen. Die BET-Messung des verwendeten Aerosils OX 50 zeigt eine spezifische Oberfläche von  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  und liegt im vorgegebenen Bereich der Herstellerangaben. Der daraus berechnete Äquivalentdurchmesser für runde Partikel beträgt 64 nm. Etwas größere Werte ergeben sich aus der Partikelgrößenmessung und dem Vergleich der Rasterelektronenaufnahme, worüber eine mittlere Partikelgröße von etwa 100 nm abgeschätzt werden kann. Der Unterschied resultiert wo-

möglich aus der vereinfachten Annahme des Äquivalentsdurchmessers, bei welchem angenommen wird, dass es sich um exakt sphärische Partikel handelt, welche mit der Realität nicht übereinstimmen.

In der Literatur wird beschrieben, dass reines Quarz eine Phasenumwandlung zu Cristobalit bei etwa 1200 °C besitzt [101]. Wie sich in den Sinterergebnissen und der möglichen resultierenden Kristallisation zeigt (Abbildungen 5.2 & 5.10), gibt es ein Temperaturfenster bei 1300 °C, in welchem die Sinterung des amorphen Siliziumdioxids Aerosil OX 50 als Pulver oder in der Schwammstruktur ohne Kristallisation zu Cristobalit durchgeführt werden kann. Kleinere Partikelgrößen hätten womöglich durch die noch höhere Sinteraktivität das Prozessfenster verbreitert, indem auch schon bei niedrigeren Temperaturen oder kürzeren Haltezeiten die Sinterung durchgeführt hätte werden können. Jedoch stellte die Herstellung der Suspensionen mit feineren Nanopulvern eine große Herausforderung dar. Das verwendete Aerosil OX 50 neigt an Luft zur statischen Aufladung, was das Handling erschwert. Kleinere Partikelgrößen und folglich leichtere Partikel würden diese Schwierigkeiten verstärken. Kleinere Partikel haben ebenfalls zur Folge, dass höhere Feststoffanteile in Suspensionen nur schwer zu erreichen sind. Durch die in der Suspension stabilisierten Partikel, kann sich der effektive Partikelradius bei kleinen Partikeln, der sich durch die Stabilisierungsprozesse ergibt, wesentlich stärker auf den maximalen Feststoffanteil auswirken, als es bei größeren Partikeln der Fall ist. Auf die Auswirkung des effektiven Partikelradius wird im Folgenden in der Diskussion noch weiter eingegangen. Folglich wurde ein Kompromiss zwischen Herstellungsmöglichkeit und Pulvereigenschaft mit Verwendung des Aerosils OX 50 gefunden.

## 6.2 Auswirkung des Feststoffanteils der Suspension und der Zellgröße auf die Schwammstrukturen im Replika-Verfahren

Im wasserbasierten Medium können Siliziumdioxidpartikel elektrostatisch geladen sein und sich in Abhängigkeit der Ionenkonzentration und des pH-Werts abstoßen, wie es die modellierte elektrische Doppelschicht und deren Wechselwirkung zueinander beschreibt [31]. Über die Ionenkonzentration und den pH-Wert kann die Schichtdicke der elektrischen Doppelschicht beeinflusst werden, welche über ihr resultierendes Oberflächenpotenzial mittels Zeta-Potential-Messung bestimmt werden kann (siehe Kapitel 2.2.1). Die Zeta-Potential-Messung aus Abbildung 5.3 zeigt ein betragsmäßig hohes Potential über einen pH-Bereich von 5 bis 12. Nichtsdestotrotz zeigt die Suspension bei pH-Werten von unter 10 einen starken Anstieg in der Viskosität, wie es schon bei Vorarbeiten am Institut (Bucharsky et al. Fig.1 [7]) gezeigt werden konnte. Wenn sich eine elektrische Doppelschicht an der Partikeloberfläche bildet, kann es zu Änderungen der Oberfläche der Siliziumpartikel in Abhängigkeit des pH-Werts kommen. Im Bereich von pH-Werten von unter 9 sind Silanol-Gruppen an der Oberfläche der Partikel präsent, wodurch sich Wasserstoffbrücken zwischen Partikeln bilden können, Anziehungskräfte wirken und es zur Gelierung der Partikel kommen kann [47]. Das führt zu einem drastischen Anstieg der Viskosität, trotz Erreichen eines betragsmäßig hohen Zetapotentials. Steigt die Konzentration der OH<sup>-</sup>-Ionen im Medium, werden Silanol-Gruppen ionisiert und es können sich keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr zwischen den Partikeln bilden. Das bedeutet, dass neben einem hohen Zeta-Potential eine ausreichende Konzentration an OH<sup>-</sup>-Ionen in der Suspension vorhanden sein muss, um einer Gelierung der Suspension entgegenzuwirken. Die Auswirkung des pH-Werts auf das Verhalten der Suspensionen wird hier bei der Herstellung der Suspension deutlich. Die schrittweise Erhöhung des Feststoffanteils der Suspension, welche im Herstellungsprozess unumgänglich ist, hat zur Folge, dass sich der pH-Wert bei Erhöhung des Feststoffanteils absenkt und eine Gelierung resultieren kann, wenn nicht in situ der pH-Wert durch Zugabe der Base angepasst wird. Um diese Gelierung zu umgehen, muss der pH-Wert mit der Zugabe von Base (TMAH) ebenfalls schrittweise angepasst werden.

Das Herstellungsverfahren mittels dual asymmetrischer Zentrifuge, der schrittweisen Einwaage des Pulvers und der Anpassung des pH-Werts auf einen Wert von 10 haben gezeigt, dass wasserbasierte Suspensionen mit einem maximalen Feststoffanteil von 35,7 Vol.-% hergestellt werden können.

Einen Einfluss auf den maximalen Feststoffanteil einer Suspension hat nicht nur der Feststoff selbst, sondern auch die Schichtdicke der Stabilisierungsoberfläche jedes Partikels. Der Partikel in der Suspension besitzt folglich einen gewissen effektiven Partikeldurchmesser, wodurch dessen effektive Partikelgröße im System verändert wird. Die Debye-Hückel-Länge  $\kappa^{-1}$ , die den Abstand der Ionenhülle definiert, bei welchem das Potential auf  $1/e$  abgefallen ist, kann mit Formel 2.3 und einer Ionenstärke von  $I = 2 \text{ mmol/L}$ <sup>12</sup> abgeschätzt werden. Die Berechnung der Debye-Hückel-Länge einer 35,7 Vol.-% Suspension ergibt  $\kappa^{-1} = 9,65 \text{ nm}$ . Unter der Annahme sphärischer Partikel deren Partikeldurchmesser  $d_0 = 100 \text{ nm}$  beträgt, vergrößert sich der effektive Partikeldurchmesser auf  $d_{\text{eff}} = 119,3 \text{ nm}$ . Wird nun im gleichen Volumen der effektive Partikeldurchmesser  $d_{\text{eff}}$  mit dem ursprünglichen Partikeldurchmesser  $d_0$  und dem ursprünglichen Feststoffanteil  $C_{V,0}$  von 35,7 Vol.-% ins Verhältnis gesetzt (Formel 6.1) [22], resultiert ein effektiver Feststoffanteil  $C_{V,\text{eff}} = 60,6 \text{ Vol.-%}$  für diese Suspension. Diese Abschätzung liegt sehr nahe am Wert einer Zufallspackung für runde Partikel (63 Vol.-%), woraus geschlossen werden kann, dass ein Maximum des Füllgrads nahezu erreicht ist. Es sei hier jedoch zu erwähnen, dass die tatsächliche Ionenkonzentration einen hohen Einfluss auf die Berechnung des effektiven Feststoffanteils hat. Im realen System variiert die OH-Ionen-Konzentration und es können auch Gegenionen im System vorliegen, wodurch es zu einer Beeinflussung der Ionenstärke kommt und sich auch die Debye-Hückel-Länge verändert.

$$C_{V,\text{eff}} = C_{V,0} \left( \frac{d_{\text{eff}}}{d_0} \right)^3 \quad (6.1)$$

---

<sup>12</sup> Annahme: 2 mmol/L TMAH: 0,56 mmol auf 140 ml Suspension. Es stehen ausschließlich OH<sup>-</sup> im ansonsten deionisiertem Wasser zur Verfügung.

Die Abschätzung zeigt, dass die Berücksichtigung des effektiven Partikeldurchmessers einen essentiellen Einfluss auf den möglichen maximalen Feststoffanteil besitzt und bestätigt, dass ein tatsächlicher Feststoffanteil von 35,7 Vol.-% in der Suspension kaum gesteigert werden kann. Suspensionen mit höheren Feststoffanteilen lassen sich schließlich nicht mehr homogen dispergieren, die elektrische Doppelschicht der Partikel überlagern sich und die Suspension fällt aus.

Mit dem Ziel eine Suspension für die Tauchbeschichtung von Polymerschwämmen zu erstellen, besitzt die Viskosität der Suspension eine wichtige Rolle. Die rheologischen Messungen in Abbildung 5.4 zeigen die Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffanteil der Suspension. Zusätzlich geben die Messungen Aufschluss auf das Verhalten der Viskosität in Abhängigkeit einer Kurzzeitmessung und in Abhängigkeit der Scherratenvariation. Die Variation der Scherrate im Prozess der Tauchbeschichtung, das heißt das scherverdünnende Verhalten, ist notwendig, da die Polymer-templates mit hoher Scherwirkung in die Suspension getaucht und wieder herausgezogen werden und anschließend ohne eine Schereinwirkung eine bestehende Beschichtung der Suspension auf dem Polymerschwamm stabil sein soll. Die geringe Viskosität der Suspension mit 35,7 Vol.-% Feststoffanteil von unter 3 Pas bei hohen Scherraten von über  $50 \text{ s}^{-1}$  zeigen, dass die Suspension trotz hohem Feststoffanteil stabil bleibt. Es kommt zu keinem Ausfallen der Suspension, wenn die restliche Suspension während der Tauchbeschichtung aus dem Schwamm gedrückt wird, welches Verhalten notwendig für die Prozessierung ist.

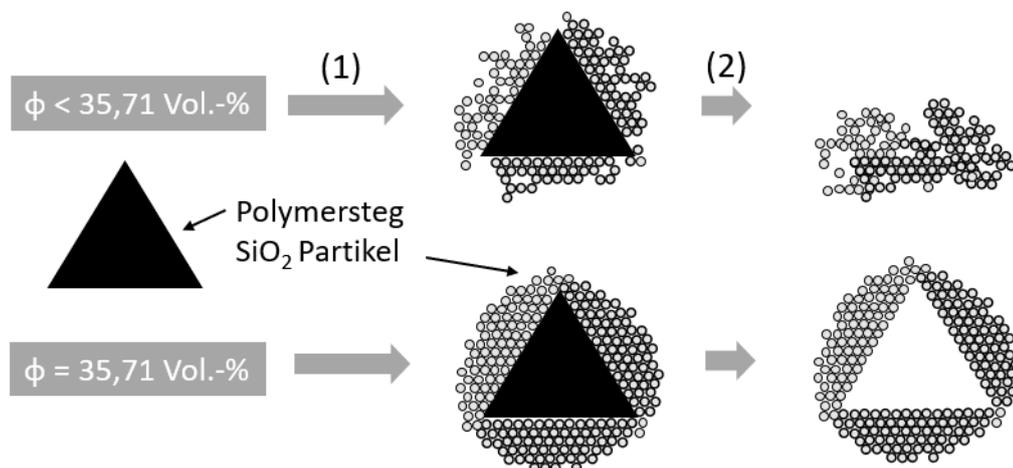
Im Vergleich der Feststoffanteile der Suspensionen ist ein Anstieg der Viskosität mit steigendem Feststoffanteil erkennbar, welcher in der zeitaufgelösten Messung bei konstanter Scherrate verdeutlicht wird (Abbildung 5.4 (b)). Hierbei ist ersichtlich, dass die Viskosität von 33,4 Vol.-% auf 35,7 Vol.-% wesentlich stärker erhöht, als von 31,3 Vol.-% auf 33,4 Vol.-%. Die Erhöhung der Viskosität erfolgt durch die Verringerung der Abstände der Partikel zueinander, wodurch die Bewegungsmöglichkeiten der Partikel eingeschränkt werden. Es ist jedoch zu erkennen, dass bei einer Scherrate von  $50 \text{ s}^{-1}$  noch keine kritische Scherrate überschritten wurde. Rheologische Untersuchungen von Suspensionen mit höheren Feststoffanteilen waren nicht

durchführbar, da durch den Einfluss des effektiven Partikeldurchmessers ein maximaler Feststoffanteil von 35,7 Vol.-% die Obergrenze definiert. Suspensionen mit höherem Feststoffanteil bilden schon während des Herstellungsprozesses keine homogene Suspension mehr.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der beschichteten Schwämme in Kapitel 5.2.3 (Abbildung 5.5) zeigen die Beschichtung der Polymertemplates mit einer 35,7 Vol.-% Suspension. Hier ist zu erkennen, dass im Bereich von großen Zellen bzw. kleinen ppi-Werten die Stege auf ihren Oberflächen homogen beschichtet werden können, auch wenn an der ein oder anderen Stelle Luftbläschen, die sich durch die Tauchbeschichtung bilden, zurückgeblieben sind. Die Problematik der Suspensionen mit hohem Feststoffanteil zeigt sich in der Beschichtung von kleinzelligen Polymertemplates, wie es das Beispiel des 80 ppi-Schwamms darstellt. Die Oberflächenspannung der wässrigen Suspension kann dazu führen, dass nicht nur die Oberfläche der Stege beschichtet wird, sondern bei ausreichend kurzen Abständen der Stege zueinander sich die Suspension über ein Zellfenster zwischen den Stegen aufspannt. Zudem ist es möglich, dass sich Suspension in einer Zelle ansammelt und nicht nur ein Zellfenster, sondern eine komplette Zelle füllt. Diese zwei Beschichtungsdefekte resultieren nachweislich aus einer Verkleinerung der Zellgröße, wodurch Zellen, wie sie in Abbildung 5.5 (d) dargestellt sind, während des Beschichtungsverlaufs schließen und in der thermischen Nachbehandlung geschlossen bleiben.

Die Menge an  $\text{SiO}_2$  mit welcher der Schwamm bei hohen ppi-Werten beschichtet wird, erhöht sich zudem nicht mehr oder fällt sogar in Abhängigkeit des Feststoffanteils der Suspension wieder ab, wie es Abbildung 5.6 zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass durch die Aufspannung der Suspension über die Zellen oder das Füllen der Zellen die gleiche Menge oder sogar weniger Siliziumdioxid auf dem Polymertemplate beschichtet wird, als wenn die Stege homogen auf ihrer Oberfläche beschichtet sind. Eine Erhöhung des Feststoffanteils in der Suspension von 31,3 Vol.-% auf 35,7 Vol.-% hat ebenfalls eine Erhöhung der Menge an Siliziumdioxid auf den Schwammstrukturen bis etwa  $0,15 \text{ g/cm}^3$  zur Folge. Diese Erhöhung der Siliziumdioxidmenge ist absolut notwendig, da ansonsten Polymerstege unzureichend dick

oder inhomogen beschichtet werden, woraus folgt, dass während des Ausbrennens des Polymertemplates der Grünkörper zerfällt, was durch das Schema in Abbildung 6.1 verdeutlicht werden soll. Das Polyurethan zersetzt sich mit dem Anstieg der Temperatur und verliert seine Stabilität während des Ausbrennverlaufs (Abbildung 5.8). Folglich muss sich das Siliziumdioxid selbst stützen, was ausschließlich mit einer ausreichend stabilen Beschichtung funktioniert. Niederviskose Suspensionen mit einem kleineren Feststoffanteil erreichen hier keine ausreichend dicke und homogene Beschichtung auf den Stegen des Polymertemplates. Die Schwammstruktur zerfällt in ein Pulverhaufwerk (Abbildung 5.9 (a)).



**Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Beschichtungsmenge und Beschichtungsqualität des Siliziumdioxids auf einem Polymersteg in Abhängigkeit des Feststoffanteils: (1) Beschichten und Trocknen, (2) Ausbrennen des Polymers.**

Die Beschichtungsversuche verdeutlichen, dass ein Kompromiss zwischen Feststoffanteil und Viskosität erzielt werden muss. Hohe Feststoffanteile in der Suspension führen schließlich zu ausreichend dicken Schichten auf den Polymerstegen, wodurch diese stabil genug werden, um den Entbinderungsprozess zu überstehen. Jedoch führen eine hohe Viskosität der Suspension und kleine Zellfenster der Polymerschwämme bei ausreichend hoher Oberflächenspannung der Suspension dazu, dass nicht nur Stege beschichtet werden, sondern Zellfenster aufgespannt werden

oder Zellen gefüllt werden. Diese Beschichtungsdefekte sind beim weiteren Verlauf der thermischen Behandlung und der Strukturcharakterisierung zu berücksichtigen.

### 6.3 Geometrische Charakterisierung und photokatalytische Aktivität der Schwammstrukturen

Die in Abbildung 5.11 gezeigten Schwammstrukturen wurden mit dem gleichen Ausbrenn- und Sinterverlauf hergestellt und zeigen, dass sich mit dem Replika-Verfahren offenporöse gläserne Strukturen herstellen lassen. Die gläsernen Stege der Schwammstrukturen zeigen eine gewisse Transparenz, die jedoch von Reflektionen des Lichts und von Schattenbildungen unterbrochen wird. Diese Reflektionen sind auf den Brechungsindexunterschied zwischen Material und Luft zurückzuführen.



**Abbildung 6.2: Schwammstruktur aus amorphem Siliziumdioxid (links) und aus kristallisiertem Cristobalit (rechts).**

Das Replika-Verfahren hinterlässt, wie auch schon in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt, Hohlräume im Inneren der Stege. Durch das viskose Fließen des Siliziumdioxids während des Sintervorgangs erfolgt eine Schrumpfung der Stege. Durch das Verdichten der Stege werden größere Hohlräume zwar verkleinert, jedoch nicht komplett eliminiert. Ein gutes Beispiel zeigt hier die Rasterelektronenaufnahme von Abbildung 5.13 (a). Im Endsteg sind zwei von drei Seiten des beschichteten und gesinterten Siliziumdioxids vorhanden. Die vordere Seite des Stegs fehlt und ermöglicht einen Einblick in das Innere des Stegs. Es ist zu erkennen, dass der Steg des ausgebrannten Polymertemplates die Dreiecksform des Stegs definiert und ein Hohlraum an dessen Stelle verbleibt. Am Kreuzpunkt des Stegs mit anderen Stegen ist eine glatte Oberfläche des Siliziumdioxids zu erkennen. Die möglichst dichte und homogen beschichtete Siliziumdioxidschicht bildet nach der Sinterung über einen großen Bereich eine glatte Fläche. Dabei ist mittels röntgenographischer Untersuchung auszuschließen, dass es zur Kristallisation der Schwammstruktur gekommen ist (Abbildung 5.10). Bei Sintertemperaturen über 1300 °C wird eine Kristallisation des amorphen Siliziumdioxids zu Cristobalit gefördert, wie es ebenfalls in den Abbildungen 5.2 und 5.10 gezeigt ist. Durch die hierbei auftretende Änderung im Volumen der Stegstruktur entstehen Risse, die neben den Kristalliten selbst, als Streuzentren im Steg wirken und den Steg bzw. die gesamte kristallisierte Schwammstruktur weißlich erscheinen lassen, wie es Abbildung 6.2 zeigt. Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 5.13 (c) und (d) zeigen zusätzlich, dass nicht alle Zellen offen sind und nicht ausschließlich die Stege beschichtet wurden, sondern dass auch Zellen geschlossen sein können, wie es vermehrt bei hohen ppi-Werten bzw. kleinen Zellgrößen der Fall sein kann.

Die geometrische Charakterisierung der transparenten gläsernen Schwämme kann für weitere Anwendungsmöglichkeiten sehr wichtig sein. In dieser Arbeit wird das Augenmerk auf die Variation der Zellgröße, die durch das Polymertemplate und dem dazugehörigen ppi-Wert definiert ist, gelegt. Die ppi-Werte definieren hier einen Wert, mit welchem die Schwammstrukturen verglichen werden können. Dabei ist die Tendenz: Je höher der ppi-Wert, desto kleinzelliger ist die Struktur. Jedoch gibt der ppi-Wert noch keinen Aufschluss auf die Zellstruktur selbst.

**Tabelle 5: Steg- und Fensterdurchmesser bei variablen ppi-Werten geometrisch bestimmt über lichtmikroskopische Aufnahmen. Zusätzlich sind die  $d_{30}$ -Werte der dreidimensionalen Analyse mit der Software StudioMAX aufgetragen.**

<b>ppi-Wert</b>	<b>Fensterdurchmesser [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Stegdurchmesser [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Verhältnis Fester / Steg</b>	<b>Stegdicke <math>d_{30}^{13}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
<b>20</b>	1292	290	4,46	-
<b>30</b>	903	170	5,31	110,23
<b>40</b>	424	106	4,00	101,76
<b>60</b>	238	45	5,29	45,45
<b>80</b>	164	32	5,13	31,01

Eine zweidimensionale Analyse anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen gibt Aufschluss darüber, welche Dimensionen die gläsernen Schwammstrukturen nach dem Entbinderungs- und Sinterungsprozess in Abhängigkeit ihres Polymertemplates besitzen (Abbildung 5.12). Aus kleinen ppi-Werten von 20 ppi resultieren Schwammstrukturen mit Fensterdurchmessern von durchschnittlich 1300  $\mu\text{m}$ . Mit der Erhöhung des ppi-Werts sinkt der durchschnittliche Durchmesser der Fenster auf etwa 200  $\mu\text{m}$  bei einem 80 ppi-Schwamm. Die Analyse zeigt, dass die Fenster nicht in jede Richtung den gleichen Durchmesser aufweisen, sondern eine Anisotropie besitzen. Diese Anisotropie ist für alle ppi-Werte erkennbar, jedoch lässt sich hierbei keine konkrete Anisotropierichtung der Fenster bzw. der Zellen in der kompletten Schwammstruktur herleiten. Des Weiteren zeigt die zweidimensionale Analyse, dass sowohl die Steglänge als auch der Stegdurchmesser rapide mit der Erhöhung des ppi-Werts abnimmt. Angepasst an den Fensterdurchmesser zeigt die Steglänge einen durchschnittlichen Wert zwischen maximalem und minimalem Fensterdurchmesser. Der Stegdurchmesser nimmt ebenfalls mit dem Anstieg des ppi-Werts ab, woraus zu schließen ist, dass die Polymerstege des Templates ebenfalls kleinere Durchmesser besitzen, wenn der ppi-Wert steigt. Wird das Verhältnis

<sup>13</sup> Stegdicke aus der dreidimensionalen Analyse mit der Software StudioMAX

der Fensterdurchmesser zum Stegdurchmesser betrachtet, gibt es Aufschluss darüber, dass sich der Stegdurchmesser in etwa um einen ähnlichen Faktor ( $4,8 \pm 0,5$ ) verändert wie die Fenster, wenn der ppi-Wert variiert wird (Tabelle 5).

Die Software StudioMAX ermöglicht anhand von  $\mu$ CT-Aufnahmen eine dreidimensionale Analyse der Schwammstrukturen. Über die komplette Schwammstruktur lassen sich hiermit die Durchmesser der Stege und Kreuzpunkte an jedem Punkt vermessen, welche in der Verteilungssummenfunktion von Abbildung 5.18 aufgetragen sind. Dabei bestätigen die  $d_{30}$ -Werte der Verteilungsfunktionen die Stegdicken der zweidimensionalen Analyse. Die Verteilungssummenfunktion zeigt jedoch auch auf, dass nicht ausschließlich Stegdurchmesser relevant sind, sondern auch Knotenpunkte größere Durchmesser aufweisen. Da die Kreuzpunkte natürlich einen großen Einfluss auf die Verteilungssummenfunktion haben, liegen die  $d_{50}$ -Werte höher als bei der zweidimensionalen Analyse, die ausschließlich die Stegdurchmesser berücksichtigt. Die Abschätzung der  $d_{30}$ -Werte zeigt hier eine Übereinstimmung der Stegdurchmesser mit der zweidimensionalen Analyse und wird deshalb für den Vergleich herangezogen (siehe Abbildung 5.19).

Die dreidimensionale Analyse gibt Aufschluss über die Zellgrößenverteilung der gesinterten Schwammstrukturen, wie sie in Abbildung 5.20 gezeigt und in Abbildung 5.21 über eine Verteilungsfunktion aufgetragen sind. In der Analyse sind ausschließlich Zellen berücksichtigt worden, die in Verbindung zu Nachbarzellen stehen, sodass eine offene Porosität resultiert. Geschlossene Zellen und Stegporositäten wurden hierbei vernachlässigt. Aus dem steilen Anstieg der Verteilungsfunktionen aus Abbildung 5.20 lässt sich schließen, dass die Zellen innerhalb eines ppi-Werts annähernd ähnliche Größen besitzen und es zu keiner sehr großen Zellgrößenvariation kommt. Große ppi-Werte zeigen kleine Zellvolumina, wie beispielsweise die Struktur des 60 ppi-Schwamms. Hierbei variiert die Zellgröße von  $d_{10} = 0,039 \text{ mm}^3$  bis  $d_{90} = 0,060 \text{ mm}^3$  gerade um  $0,021 \text{ mm}^3$ . Bei einer 30 ppi-Schwammstruktur und größeren Zellen liegt der Unterschied bei unter  $1 \text{ mm}^3$ . Daraus lässt sich schließen, dass sich mit dem Replika-Verfahren gläserne Strukturen

erstellen lassen, die eine annähernd gleichgroße Zellstruktur im kompletten Schwamm in Abhängigkeit des Polymertemplates aufweisen.

Werden die dreidimensionalen Analysen und die REM-Aufnahme aus Abbildung 5.13 (d) nochmals berücksichtigt, kann auf eine weitere mögliche Abhängigkeit des ppi-Werts auf die Zellstruktur geschlossen werden. Die Zellstruktur, das heißt, die Anzahl und Größe der Stege und Fenster, die eine Zelle umschließen, kann variieren, auch wenn beispielsweise die Zellgröße nahezu konstant bleibt. Für einen ausführlichen Vergleich möglicher Zellstrukturen wird auf das Buch „Cellular Solids“ von Gibson und Ashby [102] verwiesen. Zellen, die in einer Schwammstruktur am dichtesten gepackt werden können und dabei die energetisch günstigste Einheitszelle bilden, bilden einen speziellen Tetrakaidekaeder mit sechs quadratischen und acht hexagonalen Flächen, welcher auch als Kelvin-Zelle bekannt ist. Anhand der dreidimensionalen Analyse ist es möglich, die Anzahl der Fenster pro Zelle der Schwammstruktur ins Verhältnis zu setzen und damit abzuschätzen, ob Tetrakaidekaeder in der Struktur vorliegen. Eine Abschätzung kann mit Formel 6.2 gegeben werden, bei der berücksichtigt wird, dass ein Fenster zu zwei benachbarten Zellen gehört.

$$\text{Fenster pro Zelle} = \frac{\text{Anzahl der Fenster} * 2}{\text{Anzahl der Zellen}} \quad (6.2)$$

**Tabelle 6: Das Verhältnis von Fenstern pro Zelle für unterschiedliche ppi-Werte**

<b>ppi</b>	<b>Fenster pro Zelle</b>
30	13,8
60	12,9
80	11,9

Die Software StudioMAX gibt sowohl eine Anzahl an Zellen sowie eine Anzahl an Fenstern an, die anhand der Modellierung bestimmt werden können. Werden diese

ins mit Formel 6.2 in ihr Verhältnis gesetzt, kann die Anzahl der Fenster pro Zelle abgeschätzt werden (Tabelle 6). Die Berechnung der Fenster pro Zelle zeigt, dass in dieser Abschätzung Schwammstrukturen mit 30 ppi (ca. 671 Fenster bei 98 Zellen) 13,8 Fenster pro Zelle besitzen, was nah an die ideale Anzahl der 14 Fenster der Kelvin-Zelle heranreicht. Steigt der ppi-Wert, sinkt die Anzahl der Fenster pro Zelle, woraus zu schließen ist, dass weniger Kelvin-Zellen gebildet werden und sich die Zellenstruktur beispielsweise zu rhomboedrischen oder pentagonalen Dodekaedern, je 12 Fenster pro Zelle [102], verändert.

Aus der Sinterung der Schwammstrukturen folgt, dass die Grünkörper des Replika-Verfahrens über eine Schrumpfung die Geometrie der gesinterten Strukturen erreichen. Die Ergebnisse aus Abbildung 5.14 (a) zeigen, dass die Schrumpfung unabhängig vom ppi-Wert ist und über alle Variationen im Mittel 25 % beträgt. Mithilfe dieser Konstanz und Unabhängigkeit der Zellgrößen und -form, kann die Größe der gesinterten Struktur vor ihrer Herstellung mit dem Replika-Verfahren gut abgeschätzt werden.

Ein Ziel bei der Verwendung des Replika-Verfahrens ist das Erreichen hoher Porositäten der Schwammstrukturen aus Glas von über 70 %, was für keramische Schwämme schon erreicht wurde [103–105]. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen (Abbildung 5.14 (b) und Abbildung 5.16), dass unter der Verwendung von 20 – 80 ppi-Templates sehr hohe Porositäten der gesinterten Glasstrukturen zwischen 84 % und 94 % erreicht werden können. Der Vergleich der Porositäten zwischen den Grünkörpern und den gesinterten Strukturen zeigt, dass sich die Porosität nach der Sinterung bei kleinen ppi-Werten stärker verändert als bei großen ppi-Werten (Abbildung 5.14 (b)). Das könnte an der erhöhten Anzahl an Stegen in der Struktur und deren Stegporosität bei hohen ppi-Werten liegen, deren Anteil Auswirkung auf die Gesamtporosität hat. Werden die Stege gesintert, kann es zur teilweisen Schließung der Stegporosität kommen, wodurch die Gesamtporosität ebenfalls gesenkt wird. Mithilfe der Aufspaltung von geschlossener und offener Porosität in Abbildung 5.16, ist zu erkennen, dass bei hohen ppi-Werten der Anteil an geschlossener Porosität

sehr gering ist. Kleinere ppi-Werte besitzen zwar weniger Stege, jedoch einen größeren Anteil an Stegporosität mit etwa 1,5 % die sich auf die Gesamtporosität niederschlägt.

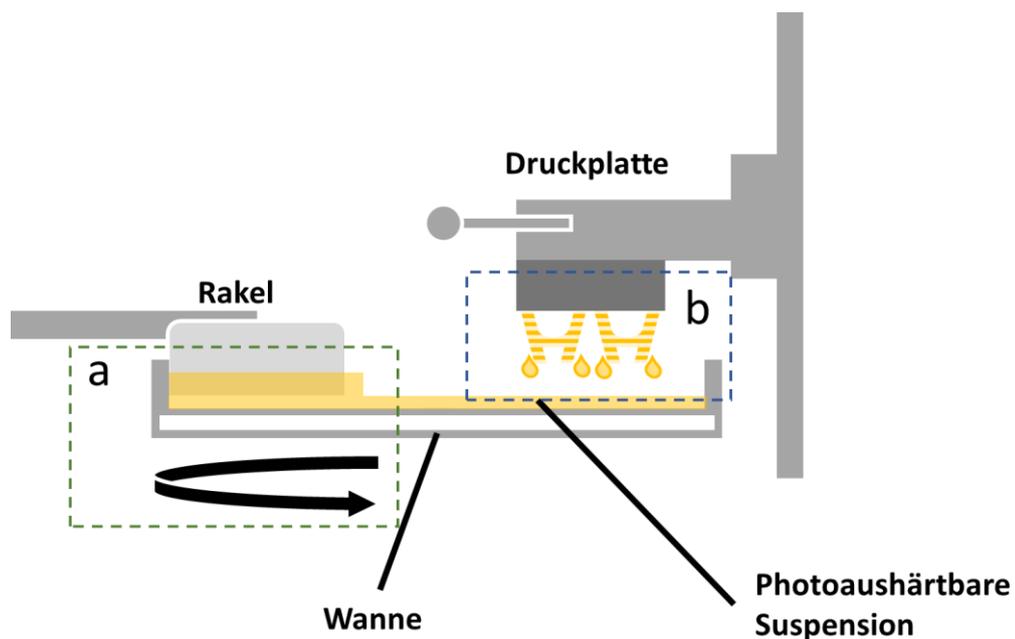
Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass tatsächlich Schwammstrukturen erstellt werden können, die sehr hohe offene Porositäten erreichen. Die hohe offene Porosität ist unter anderem eine Voraussetzung dafür, dass diese Strukturen in der Anwendung als Träger von photokatalytischem Material dienen können, welche eine positive Auswirkung auf die Effizienzsteigerung mit sich bringen sollen. Ein weiterer wichtiger Parameter ist hierbei die Oberfläche der Schwammstruktur, welche für eben genannte Anwendung mit einem Photokatalysator beschichtet werden soll. Die Schwammstrukturen konnten hierbei mit zwei analytischen Vorgehensweisen untersucht werden: zum einen mit der Auswertung der kommerziellen Software StudioMAX, als auch mit einem eigen verfassten Python-Skript. Die Ergebnisse aus Abbildung 5.23 zeigen, dass ein nichtlinearer Anstieg der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit des ppi-Werts besteht. Das bestätigen sowohl die Analysen des Python-Skripts als auch der kommerziellen Software, welche jedoch noch zwischen der spezifischen Oberfläche mit und ohne Stegporosität differenziert. Eine Erhöhung des ppi-Werts von 30 ppi auf bis zu 45 ppi zeigt einen logarithmischen Anstieg der spezifischen Oberflächen, welcher auf die Erhöhung der Oberfläche durch den Anstieg der Anzahl der Stege zurückzuführen ist. Dieser Trend wird auch bis zu einem ppi-Wert von 60 weitergeführt. Einen Bruch im Trend zeigt die Struktur des 80 ppi-Schwamms. Hierbei nimmt die spezifische Oberfläche im Vergleich zur Struktur des 60 ppi-Schwamms nicht mehr zu. Dabei könnte folgender Faktor einen Einfluss haben: Es möglich, dass die Struktur des 80 ppi-Schwamms weitestgehend aus Zellen besteht, die keine Kelvin-Zelle bilden, sondern weniger Stege pro Zelle zur Verfügung stehen, wie es in Tabelle 6 gezeigt ist. Das bedeutet, dass sich zwar die Anzahl der Zellen von 60 ppi auf 80 ppi erhöht, was nach der Zellgröße von Abbildung 5.21 zu schließen ist, jedoch der Anstieg der Anzahl der Stege geringer ausfällt als erwartet wird. Mit der Berücksichtigung, dass die Stegdicke ebenfalls abnimmt, kann das dazu führen, dass die spezifische Oberfläche weniger stark ansteigt oder sogar stagniert.

In der Anwendung als photokatalytisches Trägermaterial wurden die Schwämme und ihre Variation der Zellgröße auf den Umsatz von Chrom getestet, wodurch die Effektivität des photokatalytischen Prozesses untersucht werden konnte (Abbildung 5.24). Es wird deutlich, dass die Umwandlung von Cr(VI) zu Cr(III) sehr effektiv abläuft, wenn ein mittlerer ppi-Wert der Schwammstruktur ausgewählt wird. Daraus lässt sich schließen, dass eine Erhöhung der spezifische Oberfläche einen Anstieg des Umsatzes zur Folge hat, wenn der ppi-Wert von 20 bis 45 ppi steigt. Die erhöhte spezifische Oberfläche und die folglich kleineren Zellstrukturen steigern die Möglichkeit, dass Cr(VI) das beschichtete TiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche erreicht und dort photokatalytisch umgesetzt werden kann. Die Abstände zwischen den Stegen in kleineren Zellen werden kleiner und der Umsatz des Chroms während der Katalyse kann gesteigert werden. Dieser Trend ist bis zu Schwammstrukturen von 45 ppi zu erkennen. Wird der ppi-Wert weiter über 60 ppi auf bis zu 80 ppi erhöht, verringert sich der Umsatz wieder. Dabei kann die Menge des beschichteten TiO<sub>2</sub> im gläsernen Schwamm eine wesentliche Auswirkung auf den Umsatz der Katalyse haben. Es wird deutlich, dass bei kleinen Zellen, wie der 80 ppi Schwammstruktur, weniger Titandioxid durch eine Tauchbeschichtung auf dem Schwamm als bei 60 oder 45 ppi-Schwämmen beschichtet werden kann. Der Grund hierfür kann sein, dass Zellen und Fenster zu klein sind und eine homogene Beschichtung des Titanoxids während der Tauchbeschichtung nicht erreicht werden kann. Daher nimmt der Umsatz des Chroms auch drastisch ab. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Menge an TiO<sub>2</sub> von 45 ppi auf 60 ppi steigt, jedoch verringert sich der Umsatz des Chroms. Dazu wird in Abbildung 5.24 zur Verdeutlichung die auf der spezifischen Oberfläche normierte Menge an TiO<sub>2</sub> aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass trotz höherer Oberfläche der 60 ppi-Schwämme eine vergleichsweise zu der Oberfläche der 45 ppi-Schwämmen niedrigere Menge an TiO<sub>2</sub> beschichtet wurde (TiO<sub>2</sub>-Menge pro Oberfläche). Das bedeutet, dass nicht nur die absolute Menge des Titandioxids im System zum Umsatz des Chroms beiträgt, sondern auch die Schwammstruktur eine wichtige Rolle einnimmt. 45 ppi-Schwammstrukturen erreichen folglich trotz geringerer spezifischer Oberfläche und geringerer Menge an TiO<sub>2</sub> einen höheren Umsatz an Chrom innerhalb der definierten Messzeit von 3 h als 60 und 80 ppi Schwämme.

## 6.4 Diskussion der Eigenschaften der organischen Suspension zur Anwendung im stereolithographischen Druckprozess

Während der Herstellung der organikbasierten Suspensionen wurde schnell ersichtlich, dass Suspensionen mit hohen Feststoffanteilen schwierig herzustellen sind, da ein Rühren mit lokal hohen Scherkräften (beispielsweise ein Stabmixer) ein Ausflocken der Suspension, auch schon bei niedrigem Feststoffanteil, zur Folge hatte. Mithilfe der dual asymmetrischen Zentrifuge (DAZ) und deren Möglichkeit Unterdruck zu erzeugen, können schließlich organische SiO<sub>2</sub>-Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 43 Vol.-% hergestellt werden (Abbildung 5.26). Der maximale Feststoffanteil des Siliziumdioxids mit Aerosil OX 50 von 43 Vol.-% wird mit den Ergebnissen von Wozniak et al. bestätigt und kann nur gesteigert werden, wenn größere Ausgangspartikel des Siliziumdioxids verwendet werden [14,21], wodurch die hohe Sinteraktivität durch die große Oberfläche der Partikel jedoch verloren geht. Der maximale Feststoffanteil wird zusätzlich vom Medium beeinflusst. Das Hydroxybutylacrylat (4-HBA) bildet eine Solvatationsschicht um die Siliziumdioxidpartikel, welche ausreichend hohe Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln ausbildet, um die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zu kompensieren [39]. Somit können die Siliziumdioxidpartikel stabil und homogen in der Suspension dispergiert werden, solange der Feststoffanteil nicht zu hoch gewählt wird.

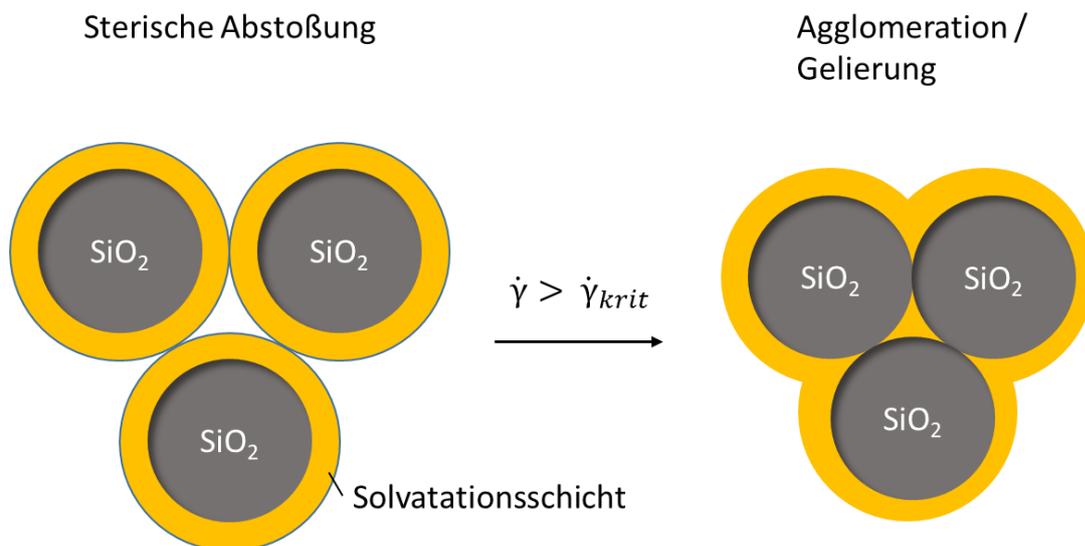
Die rheologischen Eigenschaften organikbasierter Suspensionen können von vielen Faktoren beeinflusst werden. So spielen Partikel-Partikel- und Partikel-Medium-Interaktionen eine große Rolle. Zudem beeinflussen Partikelgröße, spezifische Oberfläche, die Organik und viele weitere Faktoren das rheologische Verhalten [106], weshalb die Rheologie einer Suspension an ihren Verarbeitungsprozess angepasst werden muss. Während der Erhöhung der Scherrate der organischen Suspensionen ist in dieser Arbeit ein scherverdünnendes Verhalten zu erkennen bis eine kritische Scherrate erreicht wird. Die Viskosität ist dabei vom Feststoffanteil des Siliziumdioxids in der Suspension abhängig (Abbildung 5.27).



**Abbildung 6.3: Kritische Prozessschritte des stereolithographischen Verfahrens für die Suspensionsviskosität: Die Scherung an der Rakel während der Drehung der Wanne (a) und das Abfließen von Restsuspension am gedruckten Bauteil (b).**

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung und der Druckversuche zeigen, dass Suspensionen mit Viskositäten von etwa 20 Pas, wie es eine 43 Vol.-%ige Suspension zeigt, für den Druck auf der Lithoz-Anlage CeraFab 7500 verwendet werden können, wenn die Parameter des Druckprozesses passend eingestellt sind. Jedoch schränkt eine geringe kritische Scherrate der Suspension mit maximalem Feststoffanteil von 43 Vol.-% die Druckgeschwindigkeit, beispielsweise während der Drehung der Wanne an der Rakel (Abbildung 6.3 (a)), ein. Die Scherung während des Drucks ergibt sich aus der Drehgeschwindigkeit der Wanne und der Spalthöhe zwischen Rakel und Wanne. Die in Tabelle 3 in Kapitel 5.3.1.1 berechneten Scherraten zeigen, dass die Drehgeschwindigkeit und die Spalthöhe soweit angepasst werden kann, dass auch eine 43 Vol.-%ige Suspension verarbeitet werden kann. Mit einer Verringerung des Feststoffanteils erhöht sich die kritische Scherrate und die Prozessparameter können darauf angepasst werden, was u.a zu einer Verkürzung der Prozesszeit führen kann. Ebenso ist es notwendig, dass nichtausgehärtete Restsus-

pension von ausgehärteten Schichten gedruckter Bauteile so gut wie möglich abfließen kann. Diese beiden Prozesse sind in Abbildung 6.4 an den Stellen (a) und (b) schematisch dargestellt und verdeutlichen, dass eine möglichst geringe Viskosität bei ausreichend hohem Feststoffanteil der Suspension erreicht werden soll. Wird die kritische Scherrate der Suspension erreicht oder sogar überschritten, resultiert eine Agglomeration der Partikel in der Suspension, wenn die Kräfte der Solvatationsschicht um die Partikel überschritten werden, wie es Abbildung 6.5 schematisch zeigen soll. Dabei bricht die Solvatationsschicht, die die Siliziumpartikel voneinander auf Abstand hält, auf, das Siliziumdioxid bildet an seiner Oberfläche interpartikuläre van-der-Waals-Kräfte aus und die Partikel ziehen sich an [21]. Die Viskosität wird schlagartig erhöht, die Suspension wird inhomogen und flockt aus.

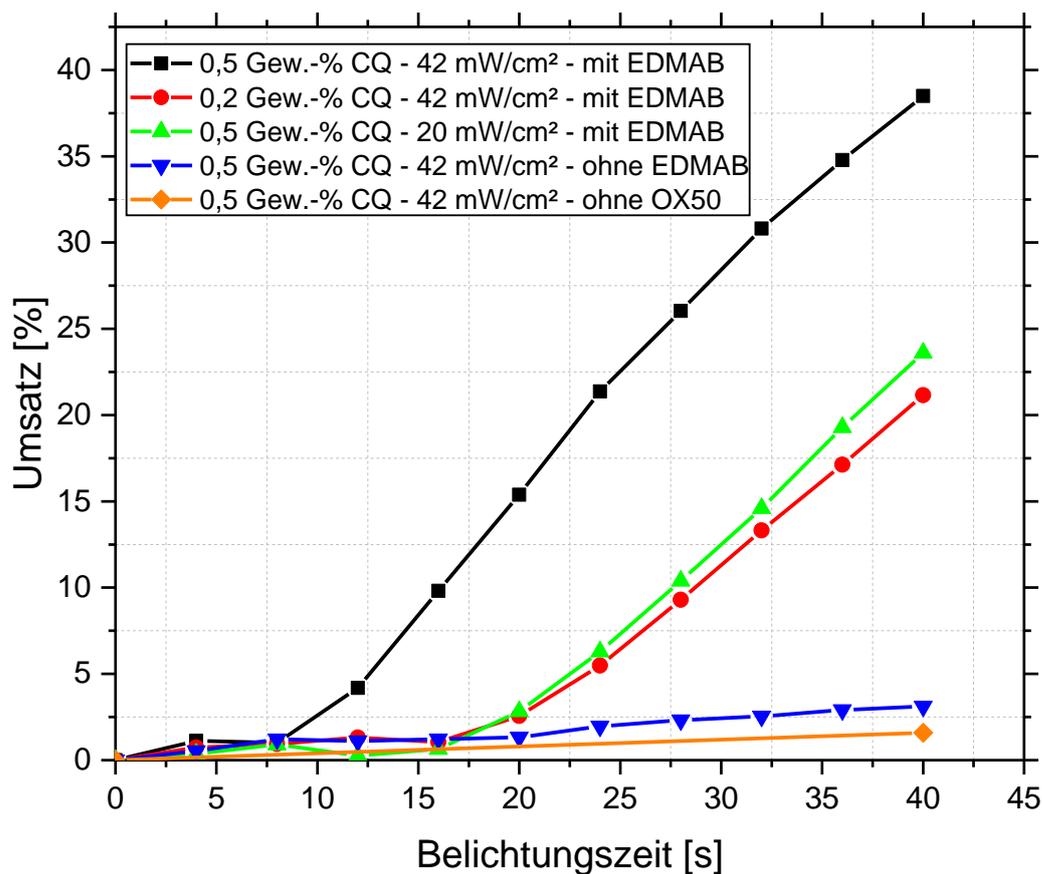


**Abbildung 6.4:**  $\text{SiO}_2$ -Partikel sind homogen im organischen Medium dispergiert, da sie eine Solvatationsschicht mit sterischer Abstoßung bilden (links). Wird eine kritische Scherrate überschritten, bricht die Solvatationsschicht auf und eine Gelierung der Suspension findet statt (rechts).

Neben der Variation des Feststoffanteils zur Absenkung der Viskosität der Suspension während des Drucks wäre eine Erhöhung der Temperatur im Druckraum vorstellbar. Der Vergleich der rheologischen Untersuchung mit Variation der Temperatur von 20 °C auf 30 °C zeigt, dass sich die Viskosität der Suspension von 20 Pas auf 10 Pas verringert und eine höhere kritische Scherrate von 40 s<sup>-1</sup> anstatt 20 s<sup>-1</sup> für eine Suspension mit 43 Vol.-% Feststoffanteil erreicht wird (Abbildung 5.28). Da die Temperatur im Druckraum im zur Verfügung gestellten Drucker nicht variiert werden kann, kann auch kein Druck mit variabler Temperatur durchgeführt werden, was jedoch definitiv eine mögliche Erweiterung der Prozessparameter des verarbeitbaren Feststoffanteils ermöglichen würde.

Optische Eigenschaften der Suspension entscheiden darüber, wie hoch die Aushärtetiefe, die Größe des ausgehärteten Pixels bzw. Voxels und die Streuung der Strahlung in der Suspension ist. Sun et al. [107] zeigen mit ihren Ergebnissen, dass der Aushärteradius und die Aushärtetiefe unter anderem von der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung der dispergierten Keramik abhängig ist. Ebenso spielen Faktoren wie der Brechungsindex der Partikel und des organischen Mediums eine entscheidende Rolle. Deshalb ist eine Anpassung der optischen Eigenschaften des organischen Mediums auf das verwendete Siliziumdioxid und auf die Druckparameter notwendig. Die in den Experimenten verwendeten Suspensionen wurden zunächst ohne Absorbermaterial untersucht. Deshalb ist es notwendig die Materialien so auszuwählen, dass die Differenz der Brechungsindizes so gering wie möglich ausfällt und nichtsdestotrotz eine geeignete druckbare Suspension herstellbar ist. Das verwendete Siliziumdioxid Aerosil OX 50 besitzt einen Brechungsindex von  $n = 1,46$  [108], worauf die organischen Bestandteile ausgerichtet wurden. Deshalb wurde als Monomer 4-HBA mit einem Brechungsindex von  $n = 1,454$  [109] und TEDGA mit einem Brechungsindex von  $n = 1,461 - 1,469$  [110] in dieser Arbeit für das organische Medium verwendet. Die Ergebnisse der Organik mit Photoinitiatoranteil aus Kapitel 5.3.1.2 zeigen, dass die Aushärtetiefe mit 3,45 cm bei 0,1 Gew.-% CQ-Anteil bzw. 2,49 cm bei 0,5 Gew.-% CQ-Anteil sehr hoch sind. Mit der Verwendung von nanoskaligem Siliziumoxid und ähnlichem Brechungsindex ist eine extreme Veränderung der Aushärtetiefe nicht zu erwarten. Messungen hierzu konnten

wegen der Luftblasenbildung in der Küvette während der UV-Vis-Messung zur Bestätigung leider nicht durchgeführt werden. Jedoch lässt die Transparenz der hochbeladenen 43 Vol.-%igen Suspension in Abbildung 5.26 (c) und (d) ebenfalls auf eine geringe Streuung und eine hohe Aushärtetiefe schließen. Der auf die verwendete Lichtquelle des LCM-Druckers und deren Wellenlänge von  $\lambda = 455 \text{ nm}$  angepasste und verwendete Photoinitiator CQ zeigt ein Maximum seiner Extinktion bei 460 nm Wellenlänge. Folglich resultiert eine hohe Überlappung der Absorption der Strahlung, wie es in Abbildung 5.29 gezeigt ist. Diese hohe Absorption ist notwendig, um einen gezielten Polymerisationsprozess zu initiieren.



**Abbildung 6.5:** Umsatz an polymerisiertem Acrylat über die Zeit während der Belichtung organischer Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% Siliziumdioxid über 40 s (veröffentlicht in [99]).

Der Polymerisationsvorgang in Abhängigkeit der Bestrahlungsintensität und der Suspensionszusammensetzung zeigt anhand von zeitaufgelösten IR-Spektren unterschiedliche Einflüsse (Abbildung 5.30). Das Augenmerk hierbei wird auf den Umsatz des Acrylats gelegt, um einen Aufschluss auf den Polymerisationsgrad der Suspension zu bekommen. Wird die Suspension während der Aufnahme des Spektrums bestrahlt und ausgehärtet, wird davon ausgegangen, dass die Doppelbindung des Acrylats aufbricht und Polymerketten bildet. In Abbildung 6.5 sind die Umsätze der unterschiedlichen Messungen über die Belichtungszeit aufgetragen. Der Umsatz jeder Messung berechnet sich aus der Integration des IR-Peaks zur jeweilige bestrahlten Zeit. Der Peak bei einer Bestrahlung von 0 s definiert einen Umsatz von 0 %. Je kleiner die Absorption der infraroten Strahlung durch den Umsatz an Acrylat wird, desto geringer wird der Peak und der Umsatz erhöht sich.

Wird der Verlauf der schwarzen Kurve in Abbildung 6.5 betrachtet, der den Umsatz einer 40 Vol.-%-SiO<sub>2</sub>-Suspension mit 0,5 Gew.-% CQ mit EDMAB und einer Belichtungsintensität von 42 mW/cm<sup>2</sup> zeigt, ist zu erkennen, dass der Umsatz des Acrylats nicht sofort mit der Belichtung beginnt, sondern eine Latenzzeit von etwa 7 s benötigt. Diese Latenzzeit kann zwei Gründe haben. Zum einen kann die Latenzzeit vom Messaufbau abhängen, da die Belichtungseinheit auf der Oberseite des Suspensions-tropfens installiert ist und die IR-Spektren an der Unterseite an der Grenzfläche zwischen Tropfen und ATR-Kristall gemessen werden (siehe Abbildung 4.3). Das ist der Grund, weshalb die Absolutwerte der Latenzzeit, in diesem Beispiel eine Latenzzeit von 7 s, nicht zwangsläufig auf den Druckprozess direkt übertragen werden können. Durch den Druck kleiner Schichten von maximal 100 nm am Drucker und der durchgängigen Belichtung der Schicht, kann der Polymerisationsvorgang auch früher einsetzen. Ein weiterer Grund, weshalb eine Latenzzeit im Polymerisationsvorgang auftritt, ist die begrenzte Effizienz der Absorption der Strahlung und einer folglich langsamen Reaktionszeit des Systems zu Beginn der Bestrahlung. Campherchinon/Amin-Systeme, die auch im dentalen Bereich Anwendung finden, können je

nach Lichtintensität bis zu 60 s benötigen, bis der Polymerisationsprozess in Gang kommt [77].

Die unterschiedlichen Latenzzeiten der verschiedenen Versuche zeigen, dass der Polymerisationsbeginn auch in den verwendeten Suspensionen von der Zusammensetzung und der Belichtungseinstellung abhängt. Die aus den IR-Messungen entwickelten Druckparameter bestätigen die Abhängigkeit von Belichtungsintensität und -zeit, da auch bei ausreichend hohen Belichtungsintensitäten immer eine Belichtungszeit von mindestens 5 s eingestellt werden muss, um den Polymerisationsprozess während des Drucks zu starten.

Im Anschluss an die Latenzzeit sinkt die Absorption des Acrylats im IR-Spektrum, was eine Polymerisation und einen Umsatzanstieg zur Folge hat, wie es in Abbildung 6.5 gezeigt ist. Der Umsatz steigt schließlich über den Belichtungszeitraum von 40 s nahezu linear auf 38 % (schwarze Kurve) an.

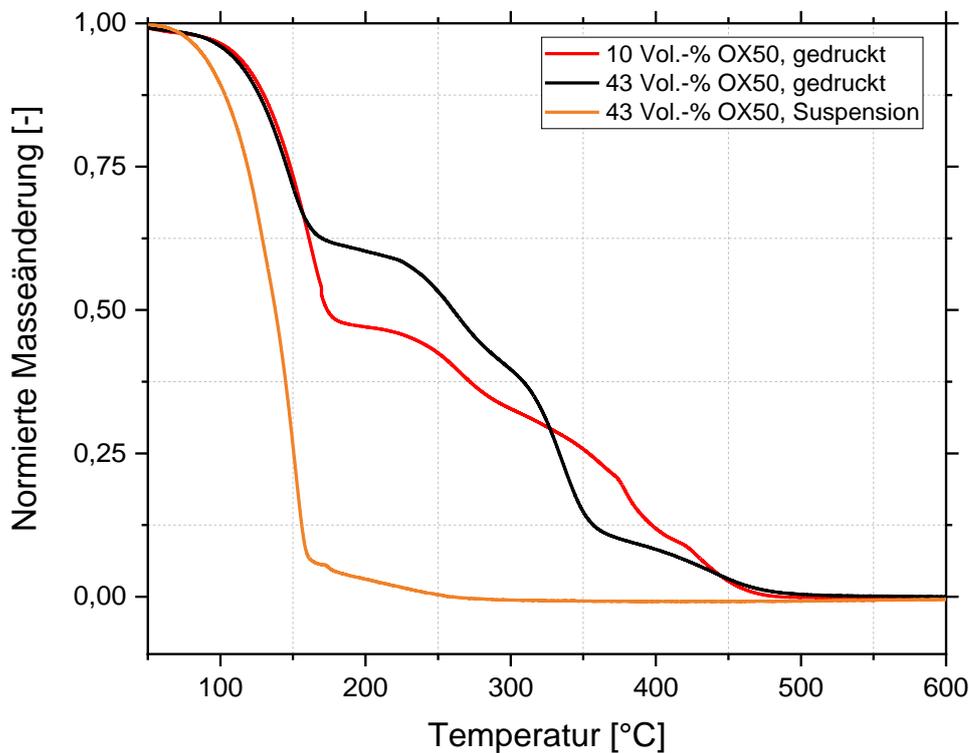
Wird nun der Photoinitiatoranteil von 0,5 Gew.-% auf 0,2 Gew.-% CQ (mit EDMAB, rote Kurve) herabgesetzt, ist zu erkennen, dass sich die Latenzzeit auf etwa 16 s verlängert. Im Anschluss steigt der Umsatz des Acrylats ebenfalls nahezu linear an und besitzt eine ähnliche Steigung wie bei der Verwendung von 0,5 Gew.-% CQ (mit EDMAB). Einen äquivalenten Verlauf zeigt auch die Suspension mit 0,5 Gew.-% CQ mit EDMAB, die jedoch mit einer geringeren Belichtungsintensität von  $20 \text{ mW/cm}^2$  bestrahlt wurde (grüne Kurve). Die Latenzzeit bis zu Beginn des Anstiegs des Umsatzes liegt ebenfalls bei etwa 16 s und die Steigung des Umsatzes im Anschluss ist vergleichbar mit zuvor beschriebenen Kurven. Der erreichte Umsatz nach 40 s liegt dabei bei etwa 23 %. Der Vergleich der Kurven mit 0,5 Gew.-% CQ/EDMAB –  $42 \text{ mW/cm}^2$  (schwarze Kurve), 0,2 Gew.-% CQ/EDMAB –  $42 \text{ mW/cm}^2$  (rote Kurve) und 0,5 Gew.-% CQ/EDMAB –  $20 \text{ mW/cm}^2$  (grüne Kurve) zeigt, dass die Änderung in Belichtungsintensität und Photoinitiatoranteil grundlegend die Latenzzeit beeinflusst, jedoch nicht die Kinetik nach Beginn des Umsatzes. Ist einmal die Polymerisation gestartet, ist die Polymerisierungsgeschwindigkeit vergleichbar hoch. Das ändert sich, wenn die Zusammensetzung des Photoinitiators verändert wird, wie es

die blaue Kurve zeigt. Ohne EDMAB verringert sich die Polymerisationskinetik drastisch. Daraus ist zu schließen, dass der bestimmende Schritt der Reaktionsgeschwindigkeit die Radikalisierung des Photoinitiatorsystems ist. Der Umsatz ohne Verwendung von EDMAB steigt nur marginal an und erreicht nach 40 s Belichtungszeit einen Umsatz von etwa 3 %. Die Auswirkung auf das Druckergebnis, wenn das Photoinitiatorsystem variiert wird bzw. EDMAB als Co-Initiator entfällt, bestätigen Druckversuche, die beispielhaft in Abbildung 5.32 gezeigt sind. Die drastisch verlangsamte Polymerisationsreaktion verringert die Vernetzung der bestrahlten Schichten und das Bauteil wird nur unzureichend erstellt. Hierbei ist ein klares Ergebnis, dass ein funktionierendes Photoinitiatorsystem ausgewählt und an das System angepasst werden muss.

Ebenso ist der Einfluss der Konzentration der Kombination CQ/EDMAB in der Suspension in der IR-Messung als auch in der Konturtreue der Bauteile ersichtlich. Der Polymerisationsgrad steigt durch den steigenden Photoinitiatoranteil von beispielsweise 0,2 Gew.-% auf 2 Gew.-%, wie es in Abbildung 5.33 verdeutlicht wird. Durch die ständige Belichtung während des Druckvorgangs und der Verwendung einer transparenten Suspension erfolgt eine Erhöhung des Polymerisationsgrads gedruckter Schichten während des Drucks. Wird nun die Anzahl Radikalisierungsinitiatoren zum Start der Polymerisierung erhöht, was mit einer Erhöhung des Photoinitiatoranteils einhergeht, steigt auch der Polymerisationsgrad der Schichten (TG-Messungen in Abbildung 5.34) und die Bauteile werden strukturtreuer gedruckt.

Die Messungen der Polymerisationskinetik mittels Infrarotspektren zeigen zudem auf, dass das dispergierte Siliziumdioxid in der Suspension ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die Polymerisation besitzt. So verdeutlicht die IR-Messung, dass kein nennenswerter Umsatz des Acrylats nach 40 s festzustellen ist, wenn kein Siliziumdioxid in der Suspension (4-HBA/TEGDA/CQ/EDMAB) während der Polymerisation vorhanden ist (orange Kurve). Es polymerisiert nur ein sehr kleiner Teil der Suspension. Bestätigt wird dieses Verhalten von gedruckten Bauteilen, deren Strukturtreue abnimmt, wenn der Siliziumdioxidanteil in der Suspension sinkt, wie es in

Abbildung 5.35 im Vergleich der Feststoffanteile zu erkennen ist. Einen noch deutlicheren Unterschied im Polymerisationsgrad in Abhängigkeit des Feststoffanteils zeigt die thermogravimetrische Messung (Abbildung 5.36) auf. Da durch die Variation der Feststoffanteile der Vergleich nicht eindeutig ist, wurden der Masseverlust von 10 Vol.-% und 43 Vol.-% von Abbildung 5.36 in Abbildung 6.6 normiert.



**Abbildung 6.6: Normierter Masseverlust von Standardbauteilen mit 10 Vol.-% und 43 Vol.-% Feststoffgehalt und einer nichtausgehärteten Suspension.**

Die nichtausgehärtete Suspension verdeutlicht hierbei nochmals, in welchem Temperaturbereich sich die nichtpolymerisierte Organik zersetzt. Der unterschiedliche Polymerisationsgrad zwischen gedrucktem Bauteil und Suspension sowie zwischen den gedruckten Bauteilen mit je 10 Vol.-% und 43 Vol.-% Feststoffanteil sind klar zu erkennen und bestätigen den Einfluss des Siliziumdioxids auf die Polymerisationsreaktion. Aus dem Verlauf der Kurven lässt sich ableiten, dass das Bauteil der

10 Vol.-%igen Suspension einen höheren Anteil an nichtpolymerisiertem Monomer besitzt, da die Abnahme des Masseverlusts bis 200 °C erhöht ist. Im Anschluss ist der Masseverlust bei steigender Temperatur geringer, woraus zu schließen ist, dass der Anteil an polymerisierten Ketten im Bauteil im Vergleich zu Bauteilen mit hohem Feststoffanteil abnimmt.

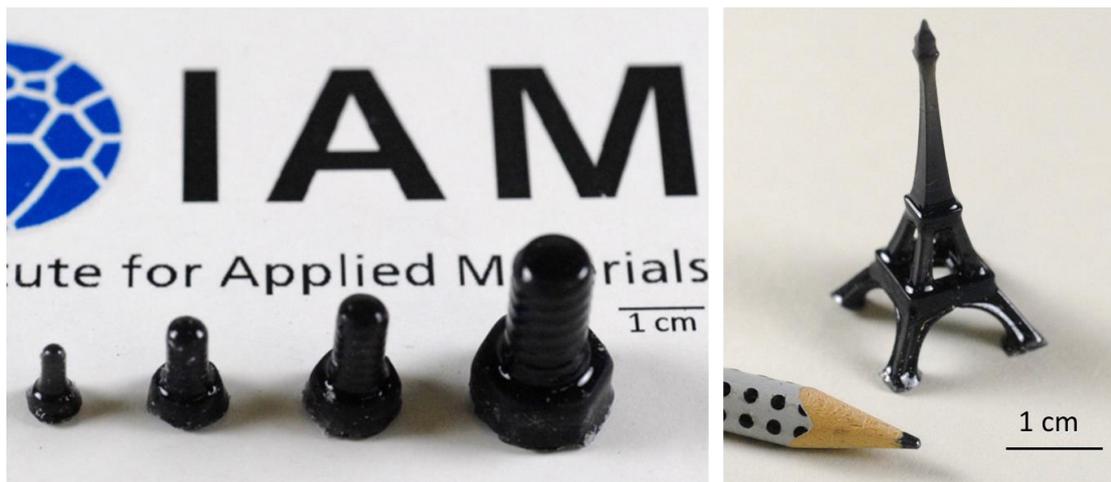
Cho et al. haben den Einfluss von Siliziumnanopartikeln auf das Polymerisationsverhalten während einer Belichtung durch Photo-DSC-Messungen untersucht [111,112]. Dabei wird beschrieben, dass die Siliziumpartikel während des Polymerisationsprozesses über zwei Wege katalytisch wirken können. Zum einen kann das Siliziumdioxid als Diffusionshelfer für die Organik fungieren und erhöht so die Wahrscheinlichkeit, dass entstehende Radikale zur Polymerisation beitragen und nicht wieder direkt in ihren Grundzustand übergehen. Des Weiteren können die Partikel durch Streuung und Reflektion eine Erhöhung der Absorption bewirken. Auch wenn eine Streuung durch die kleine Größe der Nanopartikel höchst unwahrscheinlich ist, können doch auftretende Aggregate an Siliziumdioxid eine gewisse Streuung im System verursachen [111]. Steigt der Feststoffanteil, steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich trotz sehr guter Dispersion lokal Aggregate bilden, wodurch die Absorption der Strahlung etwas gesteigert werden und sich stark auf den Polymerisationsgrad auswirken kann. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Cho et al., zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit keine Hinderung des Polymerisationsverhaltens bei Feststoffanteilen über 15 Gew.-% (vergleichbar zu ~ 30 Vol.-%, Ergebnisse in dieser Arbeit nicht dargestellt). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich der Polymerisationsgrad von 10 auf 43 Vol.-% Siliziumdioxidanteil drastisch verändert (Abbildung 6.6). Dabei konnte nicht beobachtet werden, dass bei einem erhöhten Anteil die Polymerisationskinetik rückläufig ist.

In vielen Druckversuchen am kommerziellen Drucker mit einer Variation der Belichtungsintensität und der Belichtungszeit konnte festgestellt werden, dass nicht nur die Belichtungsenergie, welche als Produkt der Belichtungsintensität und -zeit definiert ist, relevant ist, sondern die Intensität und die Zeit separat optimal einge-

stellt werden müssen, was anhand der Latenzzeit schon diskutiert wurde. So werden Druckversuche fehlerhaft, wenn bei ausreichend hohen Belichtungsenergien die Belichtungszeit zu kurz ist oder die Intensität der Belichtung sowohl zu groß als auch zu gering ist. Die Ergebnisse zeigen, dass mit einer Belichtungsintensität von  $5 \text{ mW/cm}^2$ , einer Belichtungsdauer pro Schicht von 24 s und einer daraus resultierenden Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$  Bauteile mit Schichtdicken von  $100 \mu\text{m}$  bestmöglich hergestellt werden können. Diese Druckparameter wurden für die Variation der Suspension beibehalten, um die Auswirkung der Suspensionszusammensetzung miteinander vergleichen zu können. Der Einfluss der Druckparameter und die Auswirkung angepasster Parameter auf die Suspension sind an zwei Würfeln in Abbildung 5.31 verdeutlicht. In diesem Fall ist die Belichtungsintensität mit  $240 \text{ mJ/cm}^2$  so hoch, dass diese vom System, entweder von der Suspension selbst oder von der Druckapparatur, gestreut wird und auch Suspension aushärtet, die am Rand des zu druckenden Bauteils liegt.

In Suspensionen mit Partikeln, die einfallende Strahlung stark beugen, brechen oder reflektieren, werden Absorbermaterialien verwendet, um eben diese Effekte zu minimieren. Zusätzlich haben Absorbermaterialien den Vorteil die Aushärtetiefe zu verringern und so einer zu großen Überpolymerisierung entgegenzuwirken. Wie zuvor diskutiert wurde, ist die Streuung in der verwendeten Suspension vernachlässigbar, wenn die Druckparameter an die Suspension angepasst sind, jedoch kann eine zu hohe Aushärtetiefe dazu führen, dass feine Strukturen nicht so hochauflösend wie erwünscht gedruckt werden können, da die Strahlung Restsuspension mittels Überpolymerisierung und Reflexion im Drucksystem aushärten kann. Deswegen wurde in dieser Arbeit der Einfluss eines Absorbers, Graphit, auf die Aushärtetiefe, den Polymerisationsgrad und der Strukturtreue untersucht. In Abbildung 6.7 sind Druckbauteile gezeigt, die mit einer Suspension, die 0,5 Gew.-% Absorber beinhaltet, erstellt wurden. Zunächst ist zu erkennen, dass auch mit Verwendung eines Absorbers komplexe Strukturen erstellt werden können. Das bedeutet, dass die Überpolymerisation der Schichten ausreichend hoch ist, um einen Schichtverbund während des Drucks zu gewährleisten und komplette Bauteile herzustellen.

len. Die Herabsetzung des Polymerisationsgrads führt jedoch auch dazu, dass Kantenabschlüsse teilweise nicht mehr so scharf definiert sind, wie bei einer erhöhten Polymerisation an den Randflächen. Die Schwarzfärbung der Bauteile resultiert aus der Verwendung von Graphit als Absorbermaterial.



**Abbildung 6.7: Gedruckte Bauteile mit 0,5 Gew.-% Absorber in Abhängigkeit des Feststoffanteils. Gedruckt wurde mit einer Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$ . Die schwarze Färbung resultiert aus dem Absorber Graphit.**

Die Ergebnisse der Aushärtetiefemessungen aus Abbildung 5.37 zeigen, dass der Anteil an Graphit in der Suspension tatsächlich die Aushärtetiefe verringert, und dass in Abhängigkeit seiner Konzentration die Aushärtetiefe variiert. Das hat zur Folge, wie es auch die thermogravimetrischen Messungen (Abbildung 5.38) zeigen, dass sich der Polymerisationsgrad der gedruckten Bauteile ändert. Je mehr Absorbermaterial verwendet wird, desto höher ist der Anteil an Monomer im gedruckten Bauteil. Das bedeutet, dass Struktur und Vernetzung variieren. Druckversuche von gedruckten Bauteilen mit Verwendung des Graphits als Absorber verdeutlicht jedoch, dass sowohl einfache als auch komplexe Strukturen, wie der Eiffelturm in Abbildung 6.7, gedruckt werden können, auch wenn die Strukturtreue an den Kanten sich durch die Abnahme des Polymerisationsgrads etwas verschlechtert. Die Ver-

wendung des Absorbers zeigt also, dass eine zu große Überpolymerisation im System verhindert werden kann, wenn ein passender Absorberanteil verwendet wird. Das hat zur Folge, dass der Polymerisationsgrad ebenfalls angepasst werden kann, was zu einer Verbesserung des Entbinderungsverhaltens führen kann.

Sowohl die Verwendung des Absorbers als auch die Verringerung der Photoinitiatoranteils in der Suspension führen zu einer Senkung des Polymerisationsgrads der Suspension. Jedoch ist der Einfluss des Absorbers und des Anteils des Photoinitiators unterschiedlich. Wird der Photoinitiatoranteil verringert, steigt die Aushärte-tiefe, was in Drucken mit Druckschichten von 100  $\mu\text{m}$  nicht erwünscht ist. Zudem ist eine gewisse Menge an Photoinitiator notwendig, um konturtreue Bauteile drucken zu können. Die Verwendung von Absorbermaterialien bringt den Vorteil, die Überpolymerisierung zu kompensieren und wird vor allem dann notwendig, wenn die Streuung des Lichts in einer Suspension ansteigt. Das hat zur Folge, dass ein ausge-wogenes Verhältnis von Photoinitiator und Absorber im System die konturtreuesten Druckergebnisse liefern können.

## **6.5 Diskussion der thermischen Behandlung**

Aus der Diskussion in Kapitel 6.4 wird das Zusammenspiel zwischen Suspensions-eigenschaften und Druckparametern verdeutlicht, wodurch es generell möglich ist, Bauteile aus der entwickelten Suspension mit Siliziumdioxid nach einem CAD-Mo-dell drucken zu können. In Bauteilen mit einem Siliziumdioxidanteil von 40 Vol.-% besteht der Rest des Bauteils (60 Vol.-%) aus organischem Material, welches durch einen thermischen Entbinderungsprozess zersetzt werden muss und sich so ver-flüchtigen soll. In dieser Arbeit wurden dazu zwei Entbinderungsprozesse aus den zuvor beschriebenen und diskutierten thermogravimetrischen Analysen entwickelt. Auch wenn in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Polymerisationsgrad der Bauteile variiert, konnte nicht für jede Zusammensetzung ein darauf abgestimmter Verlauf bestimmt werden. Deshalb wurde versucht einen Entbinderungsverlauf zu

evaluieren, welcher näherungsweise für alle Zusammensetzungen verwendet werden kann.

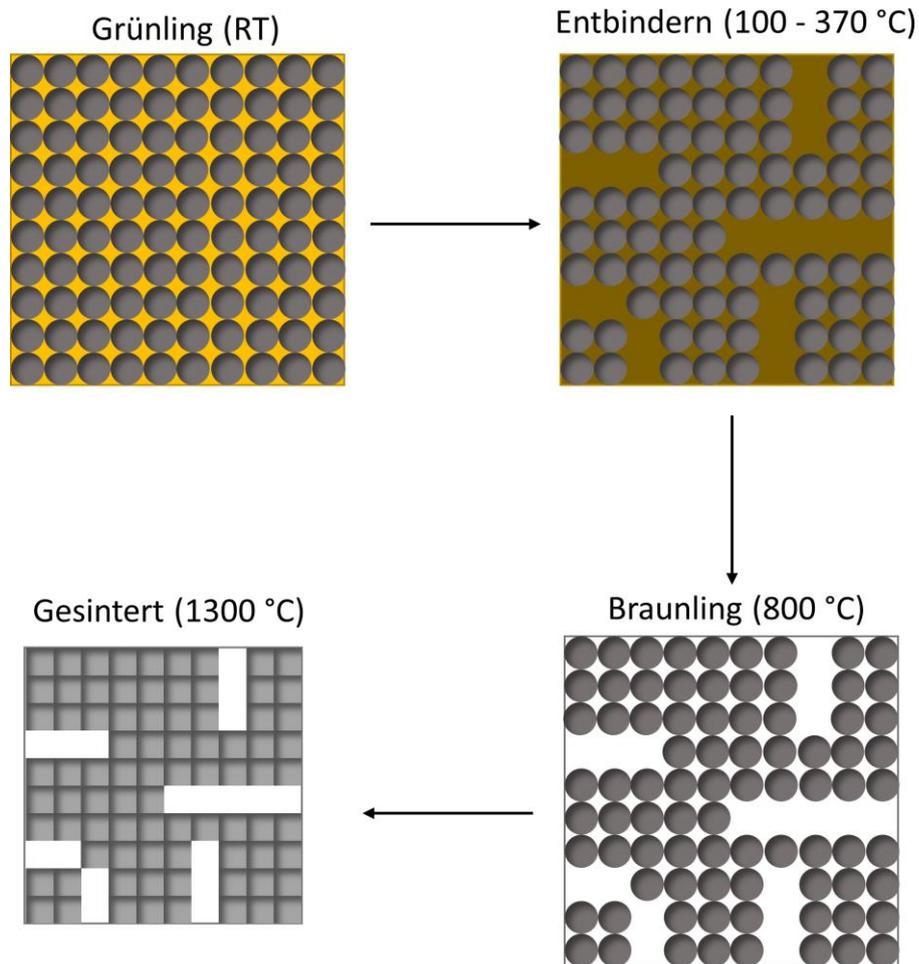
Ein Unterschied zwischen EV1 und EV2 ist der Temperaturverlauf bei niedrigen Temperaturen bis 250 °C. Messungen der Längenänderung der Entbinderungsabbruchversuche (Abbildung 5.45) und der geometrischen Veränderung, die in-situ während des Entbinderungsprozesses vermessen werden konnten (Abbildung 5.43), zeigen eine Schrumpfung der vermessenen Testwürfel (1x1x1 cm<sup>3</sup>). Die Messung der Entbinderungsabbruchversuche zeigt eine Änderung in der Höhe von 8 % und in der Länge von etwa 7 %. Die Messung eines Testwürfels im optischen Dilatometer weist in der Höhe ähnliche Werte auf. Die Messung im optischen Dilatometer lässt darauf schließen, dass eine Expansion bis 200 °C stattfindet und die Schrumpfung anschließend einsetzt. Bis 300 °C kommt es zur Schrumpfung der Würfel, wonach bei höheren Temperaturen die geometrischen Änderungen konstant bleiben. Das bedeutet, dass durch die Entbinderung des Polymers eine Schrumpfung der Bauteile berücksichtigt werden muss. Zusätzlich können mit den Entbinderungsabbruchversuchen die Stadien der Entbinderung in Abbildung 5.44 verdeutlicht werden. Die gemessenen Würfel enthalten 2 Gew.-% CQ/EDMAB, woraus nach obigen thermogravimetrischen Messungen zu schließen ist, dass der Monomeranteil im Würfel nach dem Druckprozess relativ gering ist. In den Stadien im höheren Temperaturbereich kommt es zu keiner wesentlichen geometrischen Änderung der Bauteile. In Abbildung 5.44 ist ein Farbverlauf der Würfel der Entbinderungsversuche zu erkennen, was eine Zersetzung der Organik in den Druckbauteilen verdeutlicht. Da der Gewichtsverlust stetig ansteigt (Abbildung 5.45), ist davon auszugehen, dass das zersetzte Polymer über die gesamte Zeit verdampft, was ebenfalls die zugehörigen TG-Messungen (Abbildung 5.34 & 5.36) bestätigen. Erst nach Erreichen von einer Temperatur von 500 °C ist das gesamte Polymer im Würfel zersetzt und es verbleibt ausschließlich Siliziumdioxid.

Der Entbinderungsprozess zeigt, dass durch die Zersetzung der Organik geometrische Veränderungen der Bauteile zu erkennen sind. Diese Veränderungen können einen Einfluss auf die Homogenität des Grünkörpers haben. In Abbildung 5.50 sind

innere Ausschnitte von Würfelstrukturen gezeigt, die ausschließlich entbindert (800 °C) oder entbindert und gesintert (1100 °C & 1300 °C) wurden. Hierbei sind auch vor der Sinterung Risse im Grünkörper zu erkennen, die eine Sinterung im nächsten Schritt natürlich beeinflussen können. Die gesinterten Würfel bestätigen, dass auch nach 1100 °C oder 1300 °C Risse im Bauteil verstärkt werden.

Der Sinterverlauf SV2 wurde im Vergleich zum Sinterverlauf des Replika-Verfahrens SV1 angepasst, obwohl in beiden Fällen schlussendlich reines Siliziumdioxid gesintert wurde. Durch die meist erhöhten Volumina der Testgeometrien der stereolithographisch erzeugten Bauteile, führte der schnelle Sinterverlauf SV1 zu teils nicht fertiggesinterten Bauteilen. Um diese inhomogene Sinterung zu umgehen, wurde der Sinterverlauf in seiner Rate von 10 K/min auf 2,5 K/min im hohen Temperaturbereich verkleinert und die Haltezeit von 12 min auf 30 min verlängert (SV2). Die Bauteile zeigen schließlich eine Sinterung im kompletten Volumen und große Risse können vermieden werden. Die Sinterschrumpfung der Würfel beträgt etwa 23,5 % und war im Gegensatz zur geometrischen Änderung während des Entbinderns isotrop, trotz des schichtweisen Aufbaus der Druckbauteile.

Die Ergebnisse der Entbinderungs- und Sinterversuche der Druckbauteile zeigen, dass stabile und strukturtreue gläserne Würfel mit angepassten thermischen Prozessverläufen erstellt werden können. Jedoch treten in den Würfelstrukturen Risse auf, die durch ihre Streuung und Brechung des Lichts als Streuzentren wirken und die Transparenz verringern. Eine mögliche Ursache zur Rissbildung in gesinterten Bauteilen liegt in der geometrischen Veränderung der Grünkörper während des Entbinderns, wodurch Porenkanäle gebildet werden, die zwar zum großen Teil durch die Sinterung geschlossen werden können, jedoch eine gewisse Anzahl an Rissen im Volumen verbleibt. Die gedruckten Bauteile sind nach mikrocomputertomographischen Analysen (Abbildung 5.41) fehler- und rissfrei und bilden während des Entbinderungsprozesse Porenkanäle bzw. Risse, die auch durch die Sinterung nicht kompensiert werden können (Abbildung 5.50). Diese Hypothese wird mit Abbildung 6.8 verdeutlicht.



**Abbildung 6.8: Schematische zweidimensionale Darstellung der Rissbildung durch Porenkanäle während des Entbinderungsprozesses.**

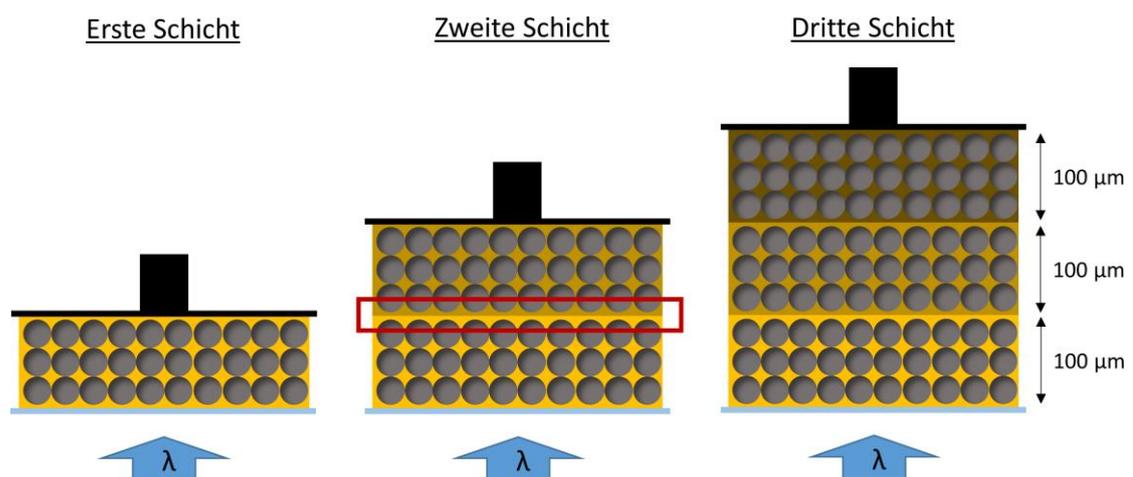
Die Siliziumdioxidpartikel sind in einem Grünling nach dem Druck in einem Netzwerk von Monomer und Polymer eingebettet und homogen verteilt. Das Netzwerk bricht während des Entbinderungsprozesses auf und die Organik in ihren unterschiedlichen Polymerisationsgraden zersetzt sich nach und nach. Das zersetzte Polymer bildet Porenkanäle im Bauteil, durch welche das zersetzte und gasförmige Polymer aus dem Bauteil entweichen kann. In einem Würfel mit vergleichsweise großem Volumen, muss das Polymer aus dem Inneren die Oberfläche erreichen, wodurch im gesamten Würfel Porenkanäle gespannt werden. Je länger die Porenkanäle sind, desto breiter werden diese vermutlich auch. Die Porenkanäle führen zu einer Inhomogenität im Bauteil. Diese Inhomogenität hat zur Folge, dass sich Risse

während der Sinterung bilden, wenn die Porenkanäle durch das Bauteil zu groß werden.

Wird nun das Volumen der Bauteile verringert, wie es beispielsweise bei der gesinterten Platte von Abbildung 5.51 gezeigt ist, verkürzen sich die Porenkanäle und das zersetzte Polymer benötigt nur noch kurze Wege, um aus dem Bauteil zu entweichen. Dadurch entstehen kleine Porenkanäle, die durch die Sinterung der Siliziumdioxidpartikel kompensiert werden können. Die Sinterung der dünnen Platte zeigt, dass keine Volumenrisse im Bauteil vorhanden sind und die Inhomogenität im Braunling sehr klein sein muss, wodurch die Platte rissfrei sintern kann.

Aus der Abhängigkeit der Bauteilgeometrie lässt sich schließen, dass es für die verwendete Zusammensetzung der Suspension und der daraus gedruckten Bauteile eine Grenze in der Wandstärke geben muss, unter welcher keine Volumenrisse auftreten. Genau diese Überlegung wurde mit einer Variation der Dicke von Plättchen überprüft, wie sie in Abbildung 5.52 gezeigt sind. Dünne Platten mit einer Wandstärke von maximal 1 mm zeigen keine Volumenrisse. Wird die Wandstärke erhöht, bilden sich Volumenrisse im Plättchen. Im Vergleich zu den Würfeln, kann bei den Platten jedoch ein Muster der Volumenrisse festgestellt werden. Die Volumenrisse erstrecken sich tendenziell waagrecht zur Druckrichtung, d.h. entlang der gedruckten Schichten, jedoch mit einem Abstand von mehreren gedruckten Schichten. Dieses Phänomen untersuchten Bae und Halloran [113] und stellten die Hypothese auf, dass die Rissbildung möglicherweise daraus resultiert, dass während des Entbindungsprozesses restliches Monomer durch die thermische Aktivierung von unreaktiertem Photoinitiator polymerisiert und schließlich an diesen Stellen Spannungen im Bauteil auftreten können. Diese Spannungen und die einhergehende Volumenänderung während des Polymerisationsprozessen seien folglich die Quelle der Risse im Bauteil. Es ist gut vorstellbar, dass der Vernetzungsgrad in einer Schicht und zwischen zwei gedruckten Schichten unterschiedlich sein kann, da an der Grenzfläche die vorige Schicht schon vernetzt ist und sich die neue Schicht nur teilweise mit der alten Schicht verbindet. Abbildung 6.9 greift das Problem nochmals auf. Die Grenz-

flächen zwischen den Druckschichten sollen in Abbildung 6.9 mit der roten Box verdeutlicht werden. Aus der Inhomogenität des Polymerisationsgrads an den Grenzflächen könnte folgen, dass zwischen den Schichten ein niedriger Vernetzungsgrad erreicht wird oder sich sogar unvernetztes Monomer an der Grenzfläche anlagert. Die TG-Messungen der Bauteile zeigen, dass in jeder Suspensionsvariante ein gewisser Anteil an Monomer im Bauteil verbleibt. Wird nun der Photoinitiator während der thermischen Behandlung radikalisiert, kann das zur Polymerisation des Monomers an der Grenzfläche führen. Diese nachträgliche Polymerisation führt zur Volumenänderung der Organik an der Grenzfläche und könnte schließlich als Quelle der Risse dienen, wodurch ein horizontaler Verlauf der Risse in den Bauteilen nachvollziehbar erscheint.



**Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der möglichen Inhomogenität und Polymerisation von Restmonomer zwischen den Druckschichten. Die unterschiedlichen Gelbtöne sollen eine jeweilige Druckschicht verdeutlichen und die rote Box hebt die Grenzfläche zwischen zwei Schichten hervor.**

Einen großen Einfluss auf den Polymerisationsgrad und die Überpolymerisation während des Druckprozesses können die Versuche mit Verwendung des Graphits als Absorber, wie zuvor beschrieben, zeigen. Daraus kann sich eine Anpassung des Polymerisationsgrads ableiten, durch welchen die Rissbildung verringert werden könnte. Die Ergebnisse der Würfel mit Verwendung von Graphit als Absorber zeigen

zwei Änderungen der Eigenschaften im Vergleich zum Druck von Bauteilen ohne Absorberanteil (Abbildung 5.55). Das Rissverhalten ändert sich, wenn der Absorberanteil steigt. Sind im absorberfreien Würfel noch weitestgehend waagerechte Risse zu erkennen, bilden sich vermehrt senkrechte bzw. quer durch den Würfel verlaufende Risse bei Verwendung des Absorbers. Der Polymerisationsgrad im Würfel wird herabgesetzt und kurze Ketten sowie ein hoher Anteil an Monomer dominieren den organischen Teil des Würfels, auch innerhalb einer Schicht. So können auch in einer Schicht Spannungen durch thermisch aktivierte Polymerisationsprozesse auftreten. Des Weiteren können sich Porenkanäle bilden, die nicht vorrangig in Schichtrichtung verlaufen. Die Verwendung von Graphit als Absorber zeigt in diesem System jedoch keine Verringerung der Rissanzahl, sondern nur eine Umstrukturierung der Risse. Wie sich mit Abbildung 5.55 und 5.56 ebenfalls herausstellt, beeinflusst das Graphit den Kristallisationsgrad des Siliziumdioxids während der Sinterung. Es wird gezeigt, dass selbst geringe Anteile an Absorber Kristallisationskeime am Siliziumdioxid bilden, welche auch nach der Entbinderung noch vorhanden sind. Diese Kristallisationskeime wirken als Katalysator der Kristallisation während der Sinterung und die Bauteile erhöhen ihre Trübung mit der Erhöhung des Graphit-Anteils.

Die Entbinderungs- und Sinterversuche der Bauteile ohne Verwendung eines Absorbers zeigen, dass sich nichtsdestotrotz Druckbauteile, wie Würfel und Platten, sowie auch komplexe Strukturen, wie Gitterstrukturen, Schrauben oder Eiffelturmstrukturen, aus der entwickelten organischen Suspension erstellen lassen (Abbildung 5.54). Feine Strukturen mit Bauteilgrößen im Zentimeterbereich können erfolgreich gedruckt, entbindert und gesintert werden.

## 7 Zusammenfassung

Gläser werden schon seit Jahrtausenden hergestellt und dabei verschiedenen Komponenten der Glaszusammensetzung variiert, um die Verarbeitung und Herstellung auf ihre Eigenschaften oder die Wirtschaftlichkeit zu modifizieren. Im Bereich der porösen Glasherstellung oder der Herstellung komplexer Glasbauteile gibt es bisher Grenzen, die mit konventionellen Methoden nicht überschritten werden konnten. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass zwei Herstellungsverfahren, die auf der Formgebung von keramischen Suspensionen basieren, auf gläserne Suspensionen und daraus hergestellten gläsernen Bauteilen adaptiert werden können: Das Replika-Verfahren und die Stereolithographie. Dazu wurde gezeigt, dass Bauteile aus reinem Siliziumdioxid in Form gebracht und thermisch behandelt werden konnten.

### **Das Replika-Verfahren**

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass offenporöse gläserne Strukturen mittels Replika-Verfahren erstellt werden können. Dabei wurde das Augenmerk auf die Herstellung und Entwicklung der Suspension, sowie die Beschichtung der Polymer-templates und die thermische Behandlung der Bauteile gelegt. Wasser- und Siliziumdioxidbasierte Suspensionen verhalten sich nach der DLVO-Theorie und können über die Ionenkonzentration und eine pH-Wert-Anpassung stabilisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass stabile Suspensionen mit hohem Feststoffanteil von 37,5 Vol.-% mittels dual asymmetrischer Zentrifuge hergestellt und für die Beschichtung von Polymertemplates verwendet werden konnten. Dabei ist der hohe Feststoffanteil bei angepasster Viskosität unausweichlich, um eine stabile Beschichtung auf den Stegen des Templates herbeizuführen, sodass die poröse Struktur des Siliziumdioxids erhalten bleibt. Da reines Siliziumdioxid als Nanopartikel nur einen kleinen Temperaturbereich besitzt, in dem es vollständig gesintert werden kann

und dabei nicht auskristallisiert, wurde ein Sinterverlauf angewendet, wodurch transparente, gläserne und poröse Schwammstrukturen erstellt werden konnten.

Ein weiteres Augenmerk in dieser Arbeit wurde auf die Variation der Zellgrößen gelegt. Dabei konnten die Probleme der Beschichtung bei kleinzelligen Schwämmen aufgezeigt werden, wenn sich die Suspension über Zellen aufspannt anstatt die Oberfläche der Stege zu beschichten. Geometrische Charakterisierungen und Modellberechnungen konnten Aufschluss auf die Zell-, Fenster- und Stegeigenschaften geben und zeigten auf, dass Porositäten der Glasschwämme von 84 % (80 ppi) bis hin zu 94 % (20 ppi) erreicht werden können, was einen sehr großen Vorteil der Herstellung von gläsernen offenporösen Bauteilen im Zentimeterbereich darstellt.

Eine Anwendung, welche für offenporöse gläserne Schwammstrukturen durch ihre chemisch inerten und gut zu beschichteten Eigenschaften in Frage kommt, ist die Verwendung der Schwammstruktur als Substrat für photokatalytische Materialien zur Verwendung in der photokatalytischen Wasserreinigung. Dazu haben die Experimente dieser Arbeit gezeigt, dass am Beispiel der Umsetzung von Chrom mit dem photokatalytischen Material Titandioxid die Schwammstrukturen als Substrat hohe Effizienzen erreichen können. Die Beschichtung des  $\text{TiO}_2$  auf der Schwammstruktur zeigt einen höheren Umsatz an. Zudem stellte sich heraus, dass eine mittlere Zellgröße von Glasschwämmen aus einem 45 ppi-Polymeremplate den höchsten Umsatz von Chrom generierte. Dabei wurde deutlich, dass nicht nur die spezifische Oberfläche der Schwämme, sondern auch ihre Zellgröße und die Beschichtungsmöglichkeit der Schwammstrukturen einen großen Einfluss auf die Degradation des Chroms über die Photokatalyse besitzt.

## **Die Stereolithographie**

In dieser Arbeit wurde eine photoaushärtbare siliziumdioxidbasierte Suspension entwickelt, die zur Anwendung in einem kommerziellen stereolithographischen Drucker eingesetzt werden kann. Suspensionen mit Feststoffanteilen von 43 Vol.-%

an Siliziumdioxid konnten unter der Verwendung einer dual asymmetrischen Zentrifuge hergestellt werden, welche in Variationen an Feststoffanteil, Photoinitiatoranteil und -zusammensetzung getestet wurden. Rheologische Untersuchungen gaben Aufschluss darüber, dass ein scherverdünnendes Verhalten der organikbasierten Suspensionen vorliegt, wodurch Viskositäten von unter 20 Pas bei einem Feststoffanteil von 43 Vol.-% erreicht werden, welche schließlich im Druckprozess verwendet werden konnten. Zudem zeigten die rheologischen Untersuchungen mit dem Erreichen der kritischen Scherrate die Grenzen auf, welche im Druckprozess nicht überschritten werden durften. Die Anpassung der Organik auf das verwendete Siliziumdioxid war für den Polymerisationsprozess essentiell, was der Einfluss der Zusammensetzung der Suspension und die Variation der Druckparameter in dieser Arbeit aufzeigten. Über zeitaufgelöste IR-Messung und dazugehörige thermogravimetrische Messungen konnten Polymerisationskinetik und Polymerisationsgrade der gedruckten Bauteile abgeschätzt werden. Notwendig zu erforschen waren hierbei auch die optischen Eigenschaften, die durch die Auswahl der Materialien mit angepassten Brechungsindizes die Voraussetzung für hochauflösende Drucke ermöglichten.

Anhand von Druckversuchen konnte in dieser Arbeit aufgeschlüsselt werden, welche Druck- und Suspensionsparameter die Erstellung der Bauteile beeinflusst. So wurde evaluiert, dass eine Belichtungsenergie von  $120 \text{ mJ/cm}^2$ , aufgeschlüsselt in 24 s Belichtungszeit und  $5 \text{ mW/cm}^2$  Belichtungsintensität, Drucke von Standard- und komplexen Bauteilen mit  $100 \text{ }\mu\text{m}$  Schichten erstellt werden konnten. Eine geeignete Photoinitiatorkonzentration, sowie die Initiatorzusammensetzung führten zu hochauflösenden Bauteilen, wodurch komplexe Strukturen oder poröse Gitterstrukturen druckbar waren. Ebenso wurde der Einfluss eines Absorbers untersucht, der aufzeigte, dass sich der Polymerisationsgrad in Abhängigkeit des Absorbers einstellen lassen konnte, wodurch eine zu hohe Überpolymerisation während des Drucks verhindert werden konnte.

Als kritischer Schritt dieser Arbeit wurde die thermische Behandlung der gedruckten Bauteile ausgemacht. Anhand von thermogravimetrischen Messungen wurden

Entbinderungsverläufe evaluiert, die eine sanfte Zersetzung der Organik über einen längeren zeitlichen Verlauf ermöglichte. Nichtsdestotrotz konnte anhand von  $\mu$ CT-Aufnahmen und Auswertungen festgestellt werden, dass bei Bauteilen mit zu hoher Wandstärke Volumenrisse nicht verhindert werden konnten. Auch die Sinterung der Bauteile zeigte, dass die Volumenrisse nicht eliminiert werden konnte. Nichtsdestotrotz gelang es, auch komplexe Bauteile, wie komplexe Gitterstrukturen oder Eiffelturmstrukturen thermisch so zu behandeln, dass ein stabiles, gläsernes Bauteil mit einer Größe über mehrere Zentimeter erstellt werden konnte. Des Weiteren konnte abgeschätzt werden, dass die Rissbildung in den Bauteilen vermindert werden konnte, wenn die Wandstärke dünn genug gewählt wird, sodass Porenkanäle durch die Sinterung wieder verschlossen werden konnten.

Die Arbeit zeigt, dass konventionelle Herstellungsmethoden zur Glasherstellung überholt werden können, wenn auf Herstellungsmethoden zur Herstellung keramischer Bauteile zurückgegriffen wird. Nichtsdestotrotz ist eine detaillierte Evaluation der Ausgangssuspension und der Prozessparameter unumgänglich, wodurch sich schlussendlich offenporöse und komplexe Glasstrukturen herstellen lassen.

# Literaturverzeichnis

- [1] H.A. Schaeffer, R. Langfeld, *Werkstoff Glas: Alter Werkstoff mit großer Zukunft*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37231-5>.
- [2] H. Scholze, *Glas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1977. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07497-8>.
- [3] K. Schwartzwaelder, A. Sommer, Method of making a porous shape of sintered refractory ceramic articles, United States Patent No. 3090094, 1963.
- [4] B. Dietrich, G. Schell, E.C. Bucharsky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, Determination of the thermal properties of ceramic sponges, *Int. J. Heat Mass Transf.* 53 (2010) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.09.041>.
- [5] K. Schelm, T. Fey, K. Dammler, U. Betke, M. Scheffler, Hierarchical-Porous Ceramic Foams by a Combination of Replica and Freeze Technique, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1801362. <https://doi.org/10.1002/adem.201801362>.
- [6] M. Scheffler, P. Colombo, *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527606696>.
- [7] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, Preparation of transparent glass sponges via replica method using high-purity silica, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 111–114. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03366.x>.
- [8] A. Jacob, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, The Application of Transparent Glass Sponge for Improvement of Light Distribution in Photobioreactors, *J. Bioprocess. Biotech.* 02 (2012). <https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000113>.
- [9] A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster, Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1983–2001. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
- [10] J. Deckers, J. Vleugels, J.P. Kruth, Additive manufacturing of ceramics: A review, *J. Ceram. Sci. Technol.* 5 (2014) 245–260. <https://doi.org/10.4416/JCST2014-00032>.
- [11] E. Zanchetta, M. Cattaldo, G. Franchin, M. Schwentenwein, J. Homa, G. Brusatin, P. Colombo, Stereolithography of SiOC Ceramic Microcomponents, *Adv. Mater.* 28 (2016) 370–376. <https://doi.org/10.1002/adma.201503470>.
- [12] M. Schwentenwein, P. Schneider, J. Homa, Lithography-Based Ceramic Manufacturing: A Novel Technique for

- Additive Manufacturing of High-Performance Ceramics, *Adv. Sci. Technol.* 88 (2014) 60–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.88.60>.
- [13] A.A. Altun, T. Prochaska, T. Konegger, M. Schwentenwein, Dense, strong, and precise silicon nitride-based ceramic parts by lithography-based ceramic manufacturing, *Appl. Sci.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10030996>.
- [14] M. Wozniak, T. Graule, Y. de Hazan, D. Kata, J. Lis, Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2259–2265. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.030>.
- [15] V. Tomeckova, J.W. Halloran, Cure depth for photopolymerization of ceramic suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3023–3033. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.004>.
- [16] F. Kotz, N. Schneider, A. Striegel, A. Wolfschläger, N. Keller, M. Worgull, W. Bauer, D. Schild, M. Milich, C. Greiner, D. Helmer, B.E. Rapp, Glassomer—Processing Fused Silica Glass Like a Polymer, *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201707100>.
- [17] F. Kotz, K. Arnold, W. Bauer, D. Schild, N. Keller, K. Sachsenheimer, T.M. Nargang, C. Richter, D. Helmer, B.E. Rapp, Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature.* 544 (2017) 337–339. <https://doi.org/10.1038/nature22061>.
- [18] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [19] B.A. Fleming, Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 110 (1986) 40–64. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90351-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90351-6).
- [20] Evonik Industries, AEROSIL® OX 50 Hydrophile pyrogenic Kieselsäure Produktinformation, 5 (2013).
- [21] M. Wozniak, Y. de Hazan, T. Graule, D. Kata, Rheology of UV curable colloidal silica dispersions for rapid prototyping applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2221–2229. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.004>.
- [22] J.A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 2341–2359. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>.
- [23] J. Bergenholtz, Theory of rheology of colloidal dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 484–488. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00112-1).
- [24] J.W. Reinshagen, Korrelation zwischen Partikelwechselwirkungen und Grünkörpereigenschaften nassgeformter Keramiken, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2006.
- [25] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, Dispersionen und Emulsionen, Steinkopff, Heidelberg, 1997. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-59248-5>.

- [26] H. Helmholtz, Studien über electrische Grenzschichten, *Ann. Der Phys. Und Chemie.* 243 (1879) 337–382. <https://doi.org/10.1002/andp.18792430702>.
- [27] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Théorique Appliquée.* 9 (1910) 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphysap:019100090045700>.
- [28] D.L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 25 (1913) 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>.
- [29] B. Derjaguin, L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Phys Chem USSR.* 14 (1941). [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).
- [30] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, K. van Nes, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York, 1948. <https://books.google.de/books?id=1inDjgEACAAJ>.
- [31] J.G. Heinrich, *Einführung in die Grundlagen der keramischen Formgebung*, Claustal, 2009. [https://video.tu-clausthal.de/videos/inw/vorlesung/tk-  
ws2009/Einfuehrung\\_in\\_die\\_Grundlagen\\_der\\_keramischen\\_Formgebung.pdf](https://video.tu-clausthal.de/videos/inw/vorlesung/tk-ws2009/Einfuehrung_in_die_Grundlagen_der_keramischen_Formgebung.pdf).
- [32] O. Stern, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angew. Phys. Chemie.* 30 (1924).
- [33] R.J. Hunter, *Introduction to modern colloid science*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [34] R.G. Horn, Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1117–1135. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05168.x>.
- [35] R.A. Terpsra, P.P.A.C. Pex, A.H. de Vries, *Ceramic Processing*, Springer Netherlands, 1995. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0531-6>.
- [36] A. Roosen, H.K. Bowen, Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 970–977. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07567.x>.
- [37] G. Schell, *Korrosionsschutzschichten für Dieselpartikelfilter aus Corierit zur Erhöhung der thermochemischen Belastbarkeit*, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2010.
- [38] L.J. Gauckler, T. Graule, F. Baader, Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 78–102. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00117-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00117-0).
- [39] S.R. Raghavan, H.J. Walls, S.A. Khan, Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding, *Langmuir.* 16 (2000) 7920–7930. <https://doi.org/10.1021/la991548q>.

- [40] M. Pahl, W. Gleißle, H.M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, 1991.
- [41] P. Coussot, *Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471720577>.
- [42] T.G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network, 2016. <https://doi.org/10.1515/9783748600121>.
- [43] H.P. Hood, M.E. Norberg, Treated Borosilicate Glass, U.S. Patent No.2,106,744; U.S. Patent No.2,286,275, 1938.
- [44] A. Manonukul, P. Srikudvien, M. Tange, C. Puncreobutr, Geometry anisotropy and mechanical property isotropy in titanium foam fabricated by replica impregnation method, *Mater. Sci. Eng. A.* 655 (2016) 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.017>.
- [45] C. Wang, H. Chen, X. Zhu, Z. Xiao, K. Zhang, X. Zhang, An improved polymeric sponge replication method for biomedical porous titanium scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C.* 70 (2017) 1192–1199. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.037>.
- [46] A. Sutygina, U. Betke, M. Scheffler, Open-Cell Aluminum Foams by the Sponge Replication Technique: A Starting Powder Particle Study, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1901194. <https://doi.org/10.1002/adem.201901194>.
- [47] F.F. Lange, K.T. Miller, Open-Cell, Low-Density Ceramics Fabricated from Reticulated Polymer Substrates, *Adv. Ceram. Mater.* 2 (1987) 827–831. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1987.tb00156.x>.
- [48] P. Colombo, M. Griffoni, M. Modesti, Ceramic Foams from a Pre ceramic Polymer and Polyurethanes: Preparation and Morphological Investigations, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 195–199. <https://doi.org/10.1023/A:1008604800737>.
- [49] H. Schmidt, D. Koch, G. Grathwohl, P. Colombo, Micro-/Macroporous Ceramics from Pre ceramic Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2004) 2252–2255. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00997.x>.
- [50] P. Colombo, M. Modesti, Silicon Oxycarbide Ceramic Foams from a Pre ceramic Polymer, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 573–578. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01803.x>.
- [51] T.M. Shaw, Drying as an immiscible displacement process with fluid counterflow, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1671–1674. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1671>.
- [52] T. Fey, U. Betke, S. Rannabauer, M. Scheffler, Reticulated Replica Ceramic Foams: Processing, Functionalization, and Characterization, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1700369. <https://doi.org/10.1002/adem.201700369>.
- [53] U. Betke, A. Lieb, F. Scheffler, M. Scheffler, Manufacturing of Reticulated Open-Cellular Aluminum Nitride Ceramic Foams from Aqueous AlN Suspensions, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1600660. <https://doi.org/10.1002/adem.201600660>.

- [54] U.F. Vogt, M. Gorbar, P. Dimopoulos-Eggenschwiler, A. Broenstrup, G. Wagner, P. Colombo, Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3005–3011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.003>.
- [55] F.P.W. Melchels, J. Feijen, D.W. Grijpma, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials.* 31 (2010) 6121–6130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.04.050>.
- [56] S. Zakeri, M. Vippola, E. Levänen, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, *Addit. Manuf.* 35 (2020) 101177. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>.
- [57] J.Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, R.C. Advincula, 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography, *Macromol. Mater. Eng.* 302 (2017) 1600553. <https://doi.org/10.1002/mame.201600553>.
- [58] C.W. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, US Patent 4,575,330, 1986.
- [59] G. Weineck, D. Zastera, A.J. Dallas, AMC control in photolithography: the past decade in review, in: C.J. Raymond (Ed.), 2010: p. 76383H. <https://doi.org/10.1117/12.847258>.
- [60] R.P. Seisyan, Nanolithography in microelectronics: A review, *Tech. Phys.* 56 (2011) 1061–1073. <https://doi.org/10.1134/S1063784211080214>.
- [61] J.T. Fourkas, Nanoscale Photolithography with Visible Light, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1221–1227. <https://doi.org/10.1021/jz1002082>.
- [62] P.J. Bartolo, *Stereolithography*, Springer US, Boston, MA, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92904-0>.
- [63] R. Felzmann, S. Gruber, G. Mitterramskogler, P. Tesavibul, A.R. Boccaccini, R. Liska, J. Stampfl, Lithography-Based Additive Manufacturing of Cellular Ceramic Structures, *Adv. Eng. Mater.* 14 (2012) 1052–1058. <https://doi.org/10.1002/adem.201200010>.
- [64] M. Schwentenwein, P. Schneider, J. Homa, Lithography-Based Ceramic Manufacturing: A Novel Technique for Additive Manufacturing of High-Performance Ceramics, *Adv. Sci. Technol.* 88 (2014) 60–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.88.60>.
- [65] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3141–3147. <https://doi.org/10.1023/A:1016102210277>.
- [66] S.A. Skoog, P.L. Goering, R.J. Narayan, Stereolithography in tissue engineering, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 25 (2014) 845–856. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-5107-y>.
- [67] J.W. Halloran, Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization, *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (2016) 19–40. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031841>.
- [68] R. Garg, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, F. Liu, R.R. Alfano, Optical transmission in highly concentrated

- dispersions, *J. Opt. Soc. Am. A.* 15 (1998) 932. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.15.000932>.
- [69] K.C. Wu, K.F. Seefeldt, M.J. Solomon, J.W. Halloran, Prediction of ceramic stereolithography resin sensitivity from theory and measurement of diffusive photon transport, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 024902. <https://doi.org/10.1063/1.1980531>.
- [70] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2538–2546. <https://doi.org/10.1063/1.364311>.
- [71] J.H. Lee, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3536–3544. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0485>.
- [72] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, 2009.
- [73] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Auflage, Springer Berlin, Berlin, 2014.
- [74] J. Lalevée, J.P. Fouassier, *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Wiley-ISTE, 2015.
- [75] J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- [76] C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Prog. Polym. Sci.* 21 (1996) 593–650. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00027-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00027-5).
- [77] J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L.Å. Linden, J.F. Rabek, Camphorquinone–amines photoinitiation systems for the initiation of free radical polymerization, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 5219–5226. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00568-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00568-8).
- [78] P.R. Dvornic, M.S. Jacovic, The viscosity effect on autoacceleration of the rate of free radical polymerization, *Polym. Eng. Sci.* 21 (1981) 792–796. <https://doi.org/10.1002/pen.760211209>.
- [79] L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, W. Fan, Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.012>.
- [80] R.K. Enneti, S.J. Park, R.M. German, S. V. Atre, Review: Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing, *Mater. Manuf. Process.* 27 (2012) 103–118. <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.560233>.
- [81] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Springer Berlin Heidelberg, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49469-0>.
- [82] M.J. Kirchof, H. Förster, H.-J. Schmid, W. Peukert, Sintering kinetics and mechanism of vitreous nanoparticles, *J. Aerosol Sci.* 45 (2012) 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.10.006>.
- [83] J.T.M. de Hosson, R. Popma, Sintering Characteristics of Nano-Ceramic Coatings, *Defect Diffus. Forum.* 218–220 (2003) 51–66. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.218-220.51>.

- [84] J. Frenkel, Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension, *Z. Tech. Fiz.* 9 (1945).
- [85] G.C. Kuczynski, Study of the Sintering of Glass, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 1160–1163. <https://doi.org/10.1063/1.1698291>.
- [86] G.C. KUCZYNSKI, I. ZAPLATYNSKYJ, Sintering of Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) 349–350. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15601.x>.
- [87] J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth, A Phenomenological Theory of Sintering, *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* 62 (1949) 833–852. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/62/12/310>.
- [88] E.M. Rabinovich, Review Preparation of glass by sintering, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 4297.
- [89] R.C. Breneman, J.W. Halloran, Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2272–2278.
- [90] E.I. AG, AEROSIL® OX 50 Hydrophile pyrogene Kieselsäure, n.d. [www.aerosil.jp](http://www.aerosil.jp).
- [91] T.E. Oliphant, Python for Scientific Computing Python Overview, *Comput. Sci. Eng.* (2007) 10–20.
- [92] K.J. Millman, M. Aivazis, T. Lewiner, H. Lopes, A.W. Vieira, G. Tavares, T.E. Oliphant, S. Van Der Walt, J.L. Schönberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J.D. Warner, N. Yager, E. Goullart, T. Yu, Python for scientists and engineers, *Comput. Sci. Eng.* 13 (2003) 1–15. <https://doi.org/10.1080/10867651.2003.10487582>.
- [93] S. Van Der Walt, J.L. Schönberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J.D. Warner, N. Yager, E. Goullart, T. Yu, Scikit-image: Image processing in python, *PeerJ.* 2014 (2014) 1–18. <https://doi.org/10.7717/peerj.453>.
- [94] J.-C. Yen, F.-J. Chang, S. Chang, A New Criterion for Automatic Multilevel Thersholding, *Notes.* 4 (1995) 5436–5439.
- [95] T. Lewiner, H. Lopes, A.W. Vieira, G. Tavares, Efficient Implementation of Marching Cubes' Cases with Topological Guarantees, *J. Graph. Tools.* 8 (2003) 1–15. <https://doi.org/10.1080/10867651.2003.10487582>.
- [96] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36603-1>.
- [97] F.B. Löffler, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.J. Hoffmann, Preparation and Characterization of Transparent SiO<sub>2</sub> Sponges for Water Treatment, *Ceram. Forum Int. cfi/BER. D* (2018).
- [98] F.B. Löffler, F.J. Altermann, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, M.L. Vera, H. Traid, A. Dwojak, M.I. Litter, Morphological characterization and photocatalytic efficiency measurements of pure silica transparent open-cell sponges coated with TiO<sub>2</sub>, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 1930–1939. <https://doi.org/10.1111/ijac.13504>.
- [99] F.B. Löffler, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, S. Heißler, M.J. Hoffmann, Development of silica based organic slurries for stereolithographic printing process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4556–4561.

- <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.023>.
- [100] Y.C. Chen, J.L. Ferracane, S.A. Pahl, Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphorquinone, *Dent. Mater.* 23 (2007) 655–664. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.005>.
- [101] O. Yamaguchi, T. Kanazawa, K. Shimizu, Crystallization of amorphous silica into quartz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 1005. <https://doi.org/10.1039/dt9820001005>.
- [102] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids*, Cambridge University Press, 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139878326>.
- [103] K. Schwarzwaldner, A. V. Somers, Method of Making porous ceramic articles, U.S. Patent No. 3,090,094, 1961.
- [104] T. Kovářik, T. Křenek, D. Rieger, M. Pola, J. Říha, M. Svoboda, J. Beneš, P. Šutta, P. Bělský, J. Kadlec, Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique, *Mater. Lett.* 209 (2017) 497–500. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.081>.
- [105] C. Voigt, E. Jäckel, C.G. Aneziris, J. Hubálková, Investigations of reticulated porous alumina foam ceramics based on different coating techniques with the aid of  $\mu$ CT and statistical characteristics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2415–2422. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.001>.
- [106] P. Robert J., B. Lennart, *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, 1st Editio, CRC Press, Bergstrom1994, 2017. <https://doi.org/10.1201/9780203737842>.
- [107] C. Sun, X. Zhang, The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography, *Sensors Actuators A Phys.* 101 (2002) 364–370. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00264-9).
- [108] Evonik Industries, *Aerosil - Pyrogene Kieselsäuren Technical Overview*, (1976) 1–16.
- [109] BASF, *4-Hydroxybutyl Acrylate (4-HBA) Technical Information*, 2015.
- [110] Sigma Aldrich, *Tetra(ethylene glycol) diacrylate Technical Information*, (2016) 1–2.
- [111] J.D. Cho, Y.B. Kim, H.T. Ju, J.W. Hong, The effects of silica nanoparticles on the photocuring behaviors of UV-curable polyester acrylate-based coating systems, *Macromol. Res.* 13 (2005) 362–365. <https://doi.org/10.1007/BF03218467>.
- [112] J.D. Cho, H.T. Ju, J.W. Hong, Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43 (2005) 658–670. <https://doi.org/10.1002/pola.20529>.
- [113] C.J. Bae, J.W. Halloran, Influence of residual monomer on cracking in ceramics fabricated by stereolithography, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 1289–1295. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02578.x>.

# Betreute studentische Arbeiten

Teile der Ergebnisse dieser Dissertation wurden zuvor in folgenden studentischen Arbeiten niedergeschrieben und veröffentlicht:

Swen Simeunovic, Masterarbeit, 2018,

„Entwicklung photoaushärtbarer Suspensionen zur Herstellung gedruckter, transparenter Strukturen aus SiO<sub>2</sub>“

Betreuer: Prof. Dr. M.J. Hoffmann

Co-Betreuer: Dr. Claudia Bucharsky, Dr.-Ing. Günter Schell, Frank Löffler M.Sc.

Clara Vázquez-Martel, Bachelorarbeit, 2018,

„Entwicklung und Charakterisierung stereolithographisch gedruckter Bauteile aus Siliziumdioxid-basierten Pasten“

Betreuer: Prof. Dr. M.J. Hoffmann

Co-Betreuer: Dr. Claudia Bucharsky, Dr.-Ing. Günter Schell, Frank Löffler M.Sc.

Nikola Lalovic, Bachelorarbeit, 2019,

„Untersuchung des thermischen Zersetzungsverhaltens von stereolithographisch erzeugten Glasbauteilen aus SiO<sub>2</sub>“

Betreuer: Prof. Dr. M.J. Hoffmann

Co-Betreuer: Dr. Claudia Bucharsky, Dr.-Ing. Günter Schell, Frank Löffler M.Sc.

Joshua Bolz, Bachelorarbeit, 2019,

„Entwicklung offenporöser Pellets und Folien aus amorphem Siliziumdioxid“

Betreuer: Prof. Dr. M.J. Hoffmann

Co-Betreuer: Dr. Claudia Bucharsky, Dr.-Ing. Günter Schell, Frank Löffler M.Sc.



# Publikationen

Folgende Publikationen sind im Verlauf dieser Promotion entstanden:

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

„Preparation and Characterization of Transparent SiO<sub>2</sub> Sponges for Water Treatment “

Ceramic Forum International: cfi/Ber. DKG 95 (2018) No. 3

Frank B. Löffler, Fabian J. Altermann, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Maria L. Vera, Hernan Traid, Anabela Dwojak, Marta I. Litter

„Morphological characterization and photocatalytic efficiency measurements of pure silica transparent open-cell sponges coated with TiO<sub>2</sub> “

International Journal of Applied Ceramic Technologies (2020); 17:1930–1939

doi: 10.1111/ijac.13504

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Stefan Heißler, Michael J. Hoffmann

„Development of silica based organic slurries for stereolithographic printing process “

Journal of the European Ceramic Society 40 (2020) 4556–4561

doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.023>

Andrea Hurtado, Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Emma Thompson, Nikolaus Nestle, Hannah Schreyer, Jan Korvink, Juergen Brandner

„Design, Manufacturing, and Numerical Simulation of a Tube-in-tube High-temperature Heat Exchanger with Microstructures to Enhance Heat Transfer “

Chemical Engineering Transactions (2021), 86, 1195-1200

doi: <https://doi.org/10.3303/CET2186200>



# Konferenzen und Fachtagungen

Teile der Arbeit wurden in folgenden Konferenzen und Fachtagungen präsentiert (Auszug):

Herbstsymposium des Fachausschusses 3 „Verfahrenstechnik“ in Erlangen, Deutschland – 04.-05.12.17

Vortrag: „Herstellung und Charakterisierung transparenter SiO<sub>2</sub> Schwämme für die Anwendung in der Wasseraufbereitung“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

Konferenz: Materials Characterization Catalysis (MC<sup>2</sup>) in Zürich, Schweiz – 15.-17.01.18

Poster: „Preparation and characterization of transparent SiO<sub>2</sub> sponges for water treatment“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

Konferenz: Young Ceramic Additive Manufacturing (yCAM) in Padova, Italien – 02.-05.05.18

Poster: „Preparation and characterization of transparent SiO<sub>2</sub> sponges for water treatment“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

Konferenz: International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC) in Perugia, Italien – 05.-09.06.18

Poster: „Preparation and characterization of transparent SiO<sub>2</sub> sponges for water treatment“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

Konferenz: International Congress on Glass (ICG) in Boston, USA – 08.-16.06.19

Vortrag: „Development of silica-based slurries for stereolithographic printed glass structures“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

Konferenz: Werkstoffwoche in Dresden, Deutschland – 17.-20.09.19

Vortrag: „Entwicklung siliziumdioxidbasierter Suspensionen für stereolithographisch gedruckte Glasstrukturen“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Karl G. Schell, Michael J. Hoffmann

Projekttreffen mit Prof. Marta und ihrer Forschergruppe (CONICET) in Posadas, Misiones, Argentinien – 26.10.-02.11.19

Kooperation zum Thema: „Morphological characterization and photocatalytic efficiency measurements of pure silica transparent open-cell sponges coated with TiO<sub>2</sub>“

Frank B. Löffler, Ethel C. Bucharsky, Maria L. Vera, Hernan Traid, Anabela Dwojak, Marta I. Litter

# Anhang

- I. Übersicht der Parameter der Software CeraFab DP (v7.65.5.4), die als Standardparametersatz zum Druck der Bauteile im Lithoz CeraFab 7500 verwendet wurden

Allgemeine Einstellungen		
Schichtdicke	25 - 100 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
Wandstärke Stützstruktur	160 - 750 $\mu\text{m}$	300 $\mu\text{m}$
Rückwärtsbelichtung	0.5 - 7.5 s	0,500 s
Belichtungsdauer Startschichten	1 - 60 s	24,000 s
Belichtungsdauer Hauptschichten	1 - 20 s	15,000 s
Belichtungsintensität Startschichten	5.0 - 40.72 $\text{mW}/\text{cm}^2$	5,000 $\text{mW}/\text{cm}^2$
Belichtungsintensität Hauptschichten	5.0 - 40.72 $\text{mW}/\text{cm}^2$	5,000 $\text{mW}/\text{cm}^2$
Belichtungsenergie Startschichten		120,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$
Belichtungsenergie Hauptschichten		75,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$
Anzahl Startschichten	0 - 1000	1000
Schrumpfkompensation (XY)	0.1 - 2	1,000
Schrumpfkompensation (Z)	0.1 - 2	1,000
Kontur Offset Startschichten	-1000 - 1000 $\mu\text{m}$	0 $\mu\text{m}$
Kontur Offset Hauptschichten	-1000 - 1000 $\mu\text{m}$	0 $\mu\text{m}$
Haftschicht mit DLP aktivieren	0 - 1	1
Haftschicht mit DLP Belichtungsintensität	5.0 - 40.72 $\text{mW}/\text{cm}^2$	10,000 $\text{mW}/\text{cm}^2$
Haftschicht mit DLP Belichtungsdauer	0 - 30 s	24,000 s
Z-Kompensation aktivieren	0 - 1	0
Z-Kompensation Schichtanzahl	0 - 10 s	0 s

OK      Abbrechen

**Wartezeiten**

Wartezeit Rückwärtsbelichtung 5 - 600 s	5,000 s	▲▼
Wartezeit Startschichten 5 - 240 s	5,000 s	▲▼
Wartezeit Hauptschichten 0 - 50 s	2,000 s	▲▼

OK      Abbrechen

**Geschwindigkeiten**

Abkippen Startschichten 1 - 30 Steps/s	20 Steps/s	▲▼
Abkippen Hauptschichten 1 - 50 Steps/s	20 Steps/s	▲▼
Rückkippen Startschichten 1 - 30 Steps/s	20 Steps/s	▲▼
Rückkippen Hauptschichten 1 - 50 Steps/s	20 Steps/s	▲▼
Drehgeschwindigkeit Startschichten 10 - 200 Steps/s	20 Steps/s	▲▼
Drehgeschwindigkeit Hauptschichten 10 - 200 Steps/s	20 Steps/s	▲▼

OK      Abbrechen

**Verfahrwege**

Drehwinkel Startschichten 0 - 1800 °	360 °	▲▼
Drehwinkel Hauptschichten 0 - 1800 °	360 °	▲▼

OK      Abbrechen

**Dosieren**

Korrekturfaktor Bauteil 0.1 - 4.0	1,000	▲▼
Korrekturfaktor Support 0.1 - 4.0	1,000	▲▼

OK      Abbrechen