

Suspensions- und Pastentechnologie zur Herstellung von PM-Werkstoffen und Bauteilen

Thomas Studnitzky, Alexander Strauß, Olaf Andersen, Günter Stephani, Gunnar Walther, Peter Quadbeck, Johannes Trapp, Bernd Kieback*

Bei der Formgebung von PM-Bauteilen kommen oftmals Suspensionen und Pasten aus Mischungen von Pulver und Binder zum Einsatz. Dabei müssen diese Suspensionen auf das verwendete Pulver, die jeweiligen Formgebungsverfahren und die Wärmebehandlung abgestimmt werden, um die geforderten Bauteileigenschaften zu erreichen. Dieses komplexe Anforderungsprofil erfordert neben der Kenntnis der Suspensionskomponenten eine gezielte Technologieentwicklung der Suspensionen auf ihren spezifischen Anwendungszweck hin. Diese Herangehensweise und die Einsatzmöglichkeiten von Suspensionen werden an Hand von praxisrelevanten Beispielen wie 3D-Siebdruck, Dispenstechnik, Nasspulverspritzen und verschiedenen zellularen PM-Strukturen beschrieben.

1. Einleitung

Binderbasierte Formgebungsverfahren haben in der Pulvermetallurgie eine lange Geschichte und finden vielfältige Anwendungen. Dabei werden dem Metallpulver unterschiedliche polymerbasierende Binder beigemischt, um ein gewünschtes Eigenschaftsprofil zu erzielen. Neben dem Einsatz als Presshilfsmittel beim Pulverpressen dienen diese Binder im Allgemeinen dazu, eine Binder-Pulver-Suspension herzustellen, die anschließend weiterverarbeitet werden kann. Dabei ist zwischen verschiedenen Anwendungen zu unterscheiden: Zum einen sind dies Anwendungen, bei denen der Binder als reines Trägermaterial genutzt wird, um das Pulver an ein Bauteil zu bringen bzw. es gleichmäßig als Schicht zu verteilen. Beispielhaft sind hier Anwendungen wie Schlickerguss, Lötpasten, Nasspulversprühen, 2D-Siebdruck oder Dispenstechnik. Die Anforderungen an den Binder sind hierbei vergleichsweise gering. Höhere Anforderungen sind generell dort gegeben, wo der Binder zusätzlich dreidimensionale formgebende Aufgaben wie innere und mechanische Stabilität übernehmen soll. Anwendungen sind hier besonders Metal Injection Moulding (MIM), Rapid Prototyping (RP) mit funktionalen Tinten, templatbasierende Verfahren wie Hohlkugelstrukturen (HKS) und offenzellige Schäume (OSZ) sowie 3D-Siebdruckstrukturen [1, 2, 3].

Als Materialien kommen häufig wasserlösliche Binder wie Polyvinylalkohole (PVA), Celluloseether oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) zum Einsatz, wobei je nach Anwendung Zusätze zur Eigenschafts- und Rheologiemodifizierung zugesetzt werden. Dabei ist die kommerziell verfügbare Auswahl von Bindern und Zusätzen sehr groß und der Anwender kann bei unterschiedlichen Herstellern zwischen einer fast unüberschaubaren Anzahl von verschiedenen Produkten wählen.

An praxisrelevanten Beispielen aus dem Fraunhofer IFAM Dresden wie Dispens-technik, Nasspulversprühen, Hohlkugelstrukturen und vor allem dem 3D-Siebdruck sollen daher die Wechselwirkungen von Pulver, Binder und Zusätzen näher betrachtet werden.

2. Rheologie, Pastenherstellung und Charakterisierung

Für die gezielte Suspensionsentwicklung sind definierte Misch- und Analysevorrichtungen notwendig. Beim Fraunhofer IFAM werden zum Mischen ein Vakuumdispenser der Firma *Pendraulik* sowie ein Speedmixer der Firma *Hauschild* genutzt. Dabei muss die Paste blasenfrei hergestellt werden, da bei der Charakterisierung im Rheometer eventuelle Luftblasen die Messwerte verfälschen können. Weiterhin können bei zu hohem Energieeintrag in die Suspension durch Scherung oder Erwärmung die Bindermoleküle irreparabel zerstört werden [4]. Daher darf insbesondere bei sensiblen Strukturen die Mischerdrehzahl nicht zu hoch sein, um Degradationen zu vermeiden. Die zulässige Höchstdrehzahl ist dabei suspensionsabhängig und experimentell zu ermitteln.

Die wichtigste rheologische Größe zur Charakterisierung der Suspension ist die Viskosität, die beim IFAM mit einem Rheometer der Firma *Thermo Scientific* bestimmt wird. Da die Rheologie von Suspensionen normalerweise temperaturabhängig ist, wurde die Temperatur bei den Messungen konstant gehalten. Bei den Untersuchungen wurde weiterhin mit einer Lösemittelfalle gearbeitet, um Trocknungseffekte während der Messung auszuschließen. Dies betrifft besonders Suspensionen mit hohem Pulveranteil (Bild 1).

Um die Viskosität unter steigender Scherbelastung bestimmen zu können, wurden Fließkurven aufgenommen, bei denen die Scherrate innerhalb von 60 Sekunden linear von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auf 2000 s^{-1} erhöht wird [5].

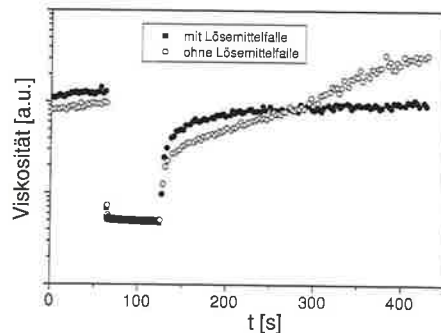


Bild 1: Veränderung der Viskosität einer Suspension unter wechselnden Belastungen mit und ohne die Verwendung einer Lösemittelfalle.

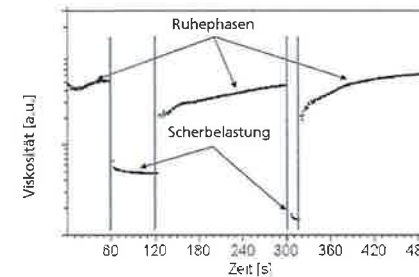


Bild 2: Viskosität einer Suspension während des Sprungversuches. Zwischen den Ruhephasen werden sprunghafte Belastungen auf die Suspension aufgebracht.

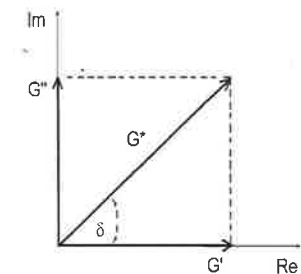


Bild 3: Zusammenhang zwischen G' , G'' und Verlustwinkel.

Bei vielen Suspensionen sinkt die Viskosität bei schnellen Belastungserhöhungen ab und steigt nach Belastungsende zeitverzögert wieder auf den Ruhewert an (thixotropes Verhalten). Der im IFAM angewandte Sprungversuch enthält sprunghafte Belastungen, denen Ruhephasen folgen (Bild 2). Dabei werden auch die Anteile der Suspension bestimmt, mit denen das Umschwenken von elastischen zu viskosem Verhalten unter Belastung charakterisiert wird. Bestimmt wird hierzu im Rheometer der Verlustwinkel, der als komplexe Größe als Vektorsumme aus dem elastischen Anteil G' und dem viskosen Anteil G'' beschrieben wird. G' ist dabei der Speichermodul, welcher die Festkörpereigenschaft bestimmt. Der Verlustmodul G'' gibt die bei der Verformung dissipierte Energie wieder. Der Verlustwinkel entspricht der Phasenverschiebung zwischen Vorgabe- und Antwortgröße. (Bild 3), [3, 5, 6].

3. Eigenschaften von Bindern und Zusätzen

3.1. Binder und Binder-Pulver Wechselwirkung

Die primäre Motivation zur Verwendung von Bindern ist die Verringerung der Suspensionsneigung. Die Bindermoleküle lagern sich mit ihrem hydrophoben Teil an die Pulverpartikel an und wenden ihren polaren, d. h. hydrophilen Molekülteil der wässrigen Phase zu. Durch diese Anlagerung an der Grenzfläche erniedrigen sie die Grenzflächenspannung und verhindern ebenfalls die Agglomeration der Pulverteilchen. Im Binder bilden sich dabei unterschiedliche Netzwerke aus, über die Pulverpartikel in der Schwebe gehalten werden.

Die Effektivität dieser Netzwerkbildung hängt dabei von der Binder-Pulverkombination ab. Dabei führen höhere Materialdichte des Pulvers, größere Partikel und kugelige Pulverform zu einem stärkeren Sedimentationsverhalten.

Dem kann u.a. durch längere Kettenlängen im Binder und höhere Binderkonzentration entgegengewirkt werden [4, 6]. Je nach Anwendung sollte der Binder bereits so gewählt werden, dass er für die Anwendung günstige Eigenschaften aufweist, etwa Thixotropie oder passende Viskosität.

Die unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Binder zeigen sich in der rheologischen Charakterisierung im Sprungversuch. Dafür wurden am IFAM die reinen Binder Celluloseether, PVA, PEG sowie die kommerziell verfügbaren Anpastmittel auf Glykolbasis WB 17, WB 742, WB 801 und WB 883 der Firma Zschimmer&Schwarz untersucht. Die Ergebnisse sind in **Bild 4** dargestellt. Bei unterschiedlichen Ruheviskositäten treten nennenswerte Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Scherrate nur bei Celluloseether auf, das strukturviskoses, d.h. scherverdünnendes Verhalten zeigt.

Für die Bestimmung der Wechselwirkung Pulver-Binder wurden monomodale Pulver der Firma Atmix mit verschiedenen Größenverteilungen, Zusammensetzungen und Morphologie genutzt. Die Pulverdaten sind in **Tabelle 1** dargestellt. Dabei ist das Pulver mit der Bezeichnung „R“ im Vergleich zu den anderen Pulvern mit der Bezeichnung „F“ laut Hersteller abgerundeter, was auch in der spezifischen Oberfläche deutlich wird.

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Pulver. Die Daten sind Herstellerangaben [7]

Zusammensetzung	Herstellerbezeichnung	D ₅₀ [μm]	Spez. Oberfläche [m ² /g]
316L	10F	6	0,36
316L	3F	2-4	0,66
316L	10R	6	0,27
410L	10F	6	0,36
Cu	3F	3,4	0,41

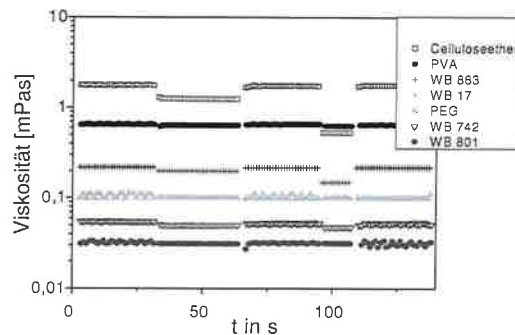


Bild 4: Darstellung der Viskosität der reinen Binder im Sprungversuch.

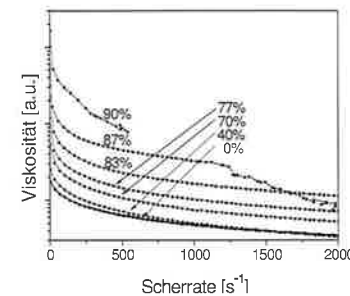


Bild 5: Fließkurven von Suspensionen mit unterschiedlichem Pulveranteil.

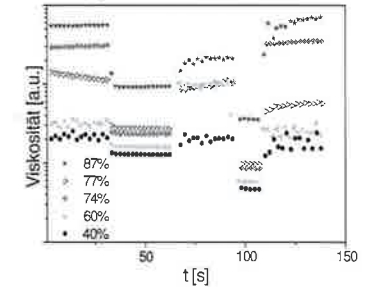


Bild 6: Sprungversuche mit Variation des Pulveranteils zwischen 30 und 87 %.

Der Einfluss des Pulveranteils auf die Suspensionseigenschaften ist in den **Bildern 5 und 6** dargestellt. Zunächst wurde der Masseanteil des Pulvers 316L PF10R an einer Celluloseethersuspension von 30 % auf 90 % erhöht. Die aufgenommenen Fließkurven zeigt **Bild 5**, wobei zum Vergleich der reine Binder ohne Pulver mit dargestellt ist.

Die Viskosität wird durch den steigenden Pulveranteil erhöht [8], wobei der Effekt bei hohen Pulveranteilen immer stärker wird, da die Pulverteilchen immer schlechter aneinander abgleiten können. Bei überhöhtem Pulveranteil kommt es bei hohen Scherraten zu einem starken und unregelmäßigen Abfall der Viskosität, der mit weiter steigendem Pulveranteil immer früher einsetzt. Eine Ursache kann die Zerstörung des Binders durch die Mahlwirkung der Pulverteilchen sein [9]. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus der Betrachtung des Verhältnisses von Pulveroberfläche und der Anzahl und Länge der Bindermoleküle. Für geringe Pulveranteile ist ein großer Binderüberschuss vorhanden. An der Oberfläche aller Pulverteilchen sind Bindermoleküle adhärirt und die Pulverteilchen liegen ohne starke gegenseitige Beeinflussung gleichmäßig verteilt in der Suspension vor. Wird der Pulveranteil weiter erhöht, kann zwar noch die gesamte Pulveroberfläche mit Bindermolekülen belegt werden, aber es kommt schließlich immer häufiger dazu, dass Pulverteilchen nur noch durch ein einziges Bindermolekül getrennt werden [10]. Die Viskosität erreicht hierbei ein Maximum. Bei weiter erhöhtem Pulveranteil ist dann ein Abgleiten von Pulverteilchen aneinander möglich [10, 11].

Die Zunahme der Zähigkeit wird auch mit den Werten in **Tabelle 2**, in der die notwendige Schubspannung zum Erreichen einer Scherrate von 200 s⁻¹ dargestellt ist.

Tabelle 2: Nötige Schubspannung zum Erreichen einer Scherrate von 200 s^{-1}

Pulveranteil [Gew%]	Scherrate bei 200 s^{-1} [Pa]
0	178
30	200
40	213
50	220
60	259
70	329
74	405
77	444
80	525
83	714
87	1308
90	4020

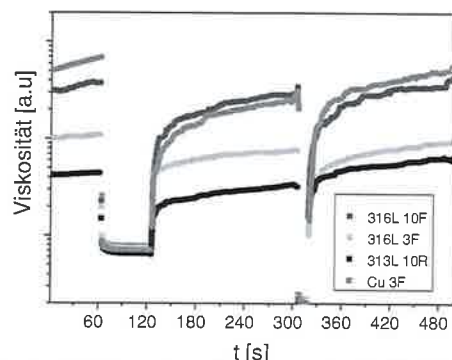


Bild 7: Viskositätsveränderung durch Variation der Pulversorte in einer gegebenen Suspension.

Zur Beurteilung der Ruheviskosität und Thixotropie sind in **Bild 6** Sprungversuche mit unterschiedlichen Pulverbeladungen dargestellt. Deutlich wird die Verstärkung des scherverdünnenden Verhaltens und der Anstieg der Ruheviskosität durch einen steigenden Anteil an Pulver, während die zeitliche Erholung und damit die Netzwerkneubildung im Binder offenbar kaum davon beeinflusst wird.

Die Abhängigkeit von Pulvermorphologie und Partikelgrößenverteilung ist im Sprungversuch von verschiedenen Pulvern bei gleicher Pulverbeladung von 75 % in **Bild 7** dargestellt. Dabei wird deutlich, dass insbesondere die Ruheviskosität durch die Verwendung feiner Pulver erhöht wird, was durch die höhere Oberfläche erklärt werden kann, da mehr Bindermoleküle zur Pulverbenetzung benötigt

werden. Deutlich geringer ist der Einfluss der Pulverform, da das R-Pulver nur geringfügig über dem gleich großen F-Pulver liegt. Der Unterschied ist auch hier eher auf die unterschiedliche spezifische Oberfläche zurückzuführen. Außerdem ist klar erkennbar, dass die zeitliche Erholung nach den Belastungen von Pulverform und Partikelgröße weitgehend unbeeinflusst bleibt. Das unterschiedliche Material hat hier ebenfalls nur einen geringen Einfluss.

3.2. Wirkung von Zusätzen zur Rheologiemodifizierung

3.2.1 Nasszeitregulierer / Plastifizierer

Zur Nasszeitregulierung werden in der Regel Zusätze genutzt, die gleichzeitig als Plastifizierer dienen. Plastifizierer verringern die Sprödigkeit einer getrockneten Suspension, die dadurch elastischer wird und damit die Bruchneigung von Grünteilen verringert. Weit verbreitete Plastifizierer wie Glycerin oder flüssige Polyethylenglykole (PEG) dienen wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften auch als Nasszeitregulierer. Je nach Anwendung kann hierbei der Anteil an Nasszeitregulierer in der Suspension bis zu 30 % betragen [12]. Bei Zugabe von etwa 3 % Glycerin bezogen auf den Binderanteil kommt es zu einer geringfügigen Viskositätserniedrigung. Dies liegt hauptsächlich an dem zusätzlichen Anteil einer Substanz mit niedrigerer Viskosität ($< 1 \text{ Pas}$) im Vergleich zur Originalpaste (**Bild 8**).

3.2.2 Rheologiemodifizierer

Um die Viskosität einer Suspension bei gegebener Pulverbeladung zu erhöhen, werden als Rheologiemodifizierer Verdicker eingesetzt, die die Viskosität der Suspension in den gewünschten Bereich verschieben. Die Wirkungsweise von Verdickern beruht darauf, dass zwischen den Bindermolekülen zusätzliche Bindungen vermittelt werden und sich damit die Viskosität der Suspension erhöht. Zusätzlich wirkt eine hohe Viskosität einer Agglomeration der Pasten entgegen [8]. Neben newtonschen Verdickern, die die Viskosität unter Belastung gleichmäßig erhöhen, werden oft strukturviskose Verdicker genutzt, die in der Suspension scherverdünnende Eigenschaften erzeugen (**Bild 9**). Da sich die Fließkurven der reinen Verdicker stark unterscheiden können, kann damit eine Suspension nahezu beliebig verändert werden. **Bild 10** zeigt die Veränderung der Viskosität beim Sprungversuch bei konstant gehaltener Suspension mit 74 % Atmix PF10R und unterschiedlichen kommerziellen Verdickern.

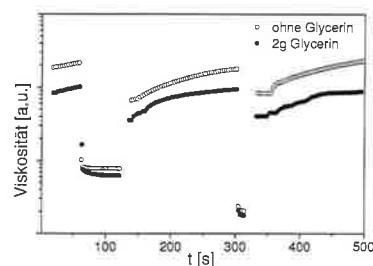


Bild 8: Darstellung der verdünnenden Wirkung durch die Zugabe von Glycerin.

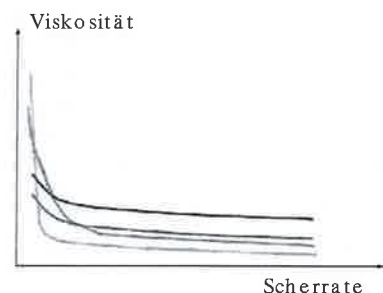


Bild 9: Schematischer Verlauf der Viskositätssteigerung durch Rheologieadditive [13].

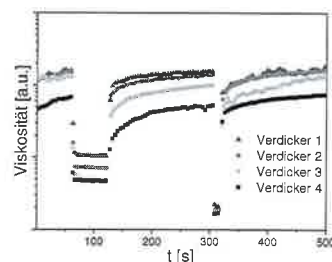


Bild 10: Sprungversuche mit verschiedenen Additiven.

Beim Vergleich der Verlustwinkel zur Darstellung des Verhältnisses von Speicher- und Verlustmodul (**Bild 11**) wird außerdem deutlich, wie die Erholung und die unterschiedliche starke Ausprägung von Festkörpereigenschaften nach Belastungsende mit dem Verdicker eingestellt werden kann. In diesem Fall erzielt Verdicker 1 den niedrigsten Verlustwinkel und erzeugt daher ausgeprägte Festkörpereigenschaften in der Suspension.

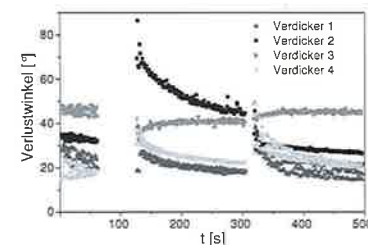


Bild 11: Verlustwinkel beim Einsatz von unterschiedlichen Verdickern.

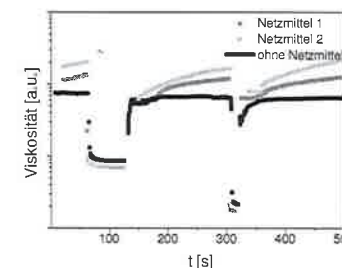


Bild 12: Veränderung der Viskosität durch den Einsatz von Dispergiermitteln.

3.2.3 Dispergiermittel

Um die Benetzung des Pulvers durch den Binder zu verbessern, können spezielle Netz- oder Dispergiermittel eingesetzt werden, die als Tenside die Oberflächenspannung auf dem Partikel verringern. Die bessere Benetzung wird durch das Herabsetzen der Flüssig-Fest-Grenzflächenenergie erreicht. Dispergiermittel verringern die zur homogenen Verteilung der Pulverteilchen benötigte Energie und verkürzen dadurch den Dispergierprozess, indem sie die Reagglomeration der Teilchen verhindern [6]. Hinsichtlich der Pastenrheologie reduzieren Netzmittel die Viskosität der durch Scherung belasteten Paste. Die verbesserte Benetzung führt durch die Verminderung des Bindertüberschusses auch zu einer Erhöhung der Ruheviskosität der Paste (**Bild 12**).

Für diesen Effekt reichen offenbar bereits geringe Mengen dieses Zusatzes aus, da eine weitere Zugabe von Netzmittel die Rheologie nur geringfügig verändert.

3.2.4 Entschäumer

Entschäumer verändern die Oberflächenspannung der Paste und dienen der besseren Entlüftung der Pasten. Damit wird die Vermischung erleichtert und die Gefahr von Fehlstellen bei der späteren Verarbeitung der Suspensionen wird verringert. Da Pasten aber oft nur zu geringer Schaumbildung neigen, kann u.U. gerade bei Verwendung eines Vakuummischers bei der Dispergierung auf Entschäumer verzichtet werden.

Der Einsatz von Entschäumern beeinflusst die Rheologie der Pasten nur gering und kann bei den verwendeten Suspensionen vernachlässigt werden. Bei den vom IFAM eingesetzten Suspensionen liefern Messungen aus dem Sprungversuch kaum Veränderungen in der Ruheviskosität, auch unter Belastung sind die

Kurven nahezu identisch (**Bild 13**). Auch eine weitere Zugabe von Entschäumer veränderte die Kurvencharakteristik im Wesentlichen nicht.

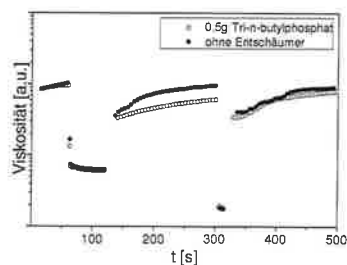


Bild 13: Darstellung des Rheologieinflusses durch Entschäumer ist gering.

4. Nutzung von Suspensions- und Pastentechnologie in der Bauteilherstellung

Die Erkenntnisse über die verschiedenen Wechselwirkungen können direkt für die Herstellung von Suspensionen genutzt werden. In den folgenden Praxisbeispielen werden Verfahren adressiert, die unterschiedlich starke Anforderungen an die Suspension stellen. Da die Eigenschaften der Suspension durch das jeweilige Verfahren bestimmt werden, ist die Vorgehensweise zur Suspensionsentwicklung immer ähnlich.

4.1. Dreidimensionaler Siebdruck

Klassischer Siebdruck als Dickschichtprozess ist als Verfahren zur Erzeugung präziser Oberflächenstrukturen industriell etabliert, wobei unterschiedliche Materialien zum Einsatz kommen [14, 15]. Das Siebdruckverfahren ermöglicht es, eine in Pastenform vorliegende Metallpulversuspension mit definierter Schichtgeometrie auf ein Trägermaterial (Substrat) aufzubringen. Beim Druckvorgang wird die Siebdruckpaste mit einer Rakel über ein Sieb bewegt und durch die Siebmaschen auf ein Trägermaterial gedrückt (**Bild 14**). Die Siebmaschen sind dabei in Bereichen, die nicht gedruckt werden sollen, nicht durchgängig für die Paste, wodurch eine Strukturierung möglich wird [13-17]. Ein typisches Sieb ist in **Bild 15** abgebildet, die Siebfäden haben hier Dicke von $36\ \mu\text{m}$ bei einer Maschenöffnung von $63\ \mu\text{m}$. Bei der Siebbeschichtung können die Maschen auch teilweise geschlossen werden.

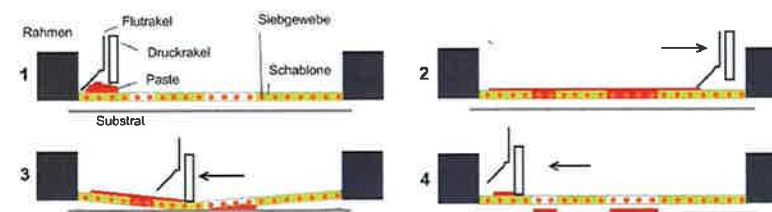


Bild 14: Schematische Darstellung des Siebdruckprozesses

Phase 1: Ausgangszustand; Phase 2: Verteilung der Suspension auf dem Sieb; Phase 3: Druck auf das Substrat; Phase 4: Endzustand, gleichzeitig Ausgangszustand für einen weiteren Druck [17].

Anwendungen sind z.B. der Druck von Silicon auf Kunststofflatchdichtungen oder Verfahren zur Herstellung von Brennstoffzellenkomponenten [18]. Die größte industrielle Verbreitung hat der Siebdruck für die Herstellung von metallischen Lötkontakten und Leiterbahnen in der Elektronikindustrie. Große Bedeutung erfährt der Siebdruck in jüngerer Zeit in der stark wachsenden Photovoltaikindustrie. Der Siebdruckprozess bietet hier der Solarindustrie eine ausgereifte, kostengünstige Technologie zum Aufbringen von Metallschichten auf Solarzellen und erfüllt damit die Anforderungen für die Massenproduktion des weltweit wachsenden Energiemarktes [19, 20].

Die Erweiterung des klassischen zweidimensionalen Siebdrucks in die dritte Dimension ist ein noch relativ unbekanntes Verfahren. Ausgegangen wird dabei von einem von der Firma *Bauer Technologies* patentierten Siebdruckverfahren für keramische Strukturen, bei dem inzwischen Bauteilhöhen von bis zu 15 cm erreicht werden. Das Fraunhofer IFAM hat in Zusammenarbeit mit *Bauer Technologies* ein innovatives und massentaugliches Verfahren für metallische Bautei-

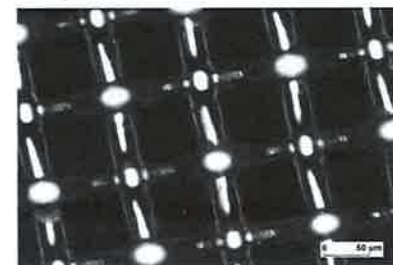


Bild 15: Typisches Siebdrucksieb der Firma Koenen. Die Siebfäden haben einen Durchmesser von $36\ \mu\text{m}$, die Siebmasche weist eine freie Öffnung von $63\ \mu\text{m}$ auf.

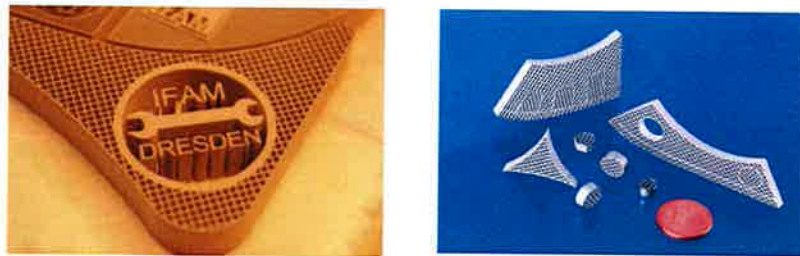


Bild 16: Siebgedruckte Stahlhülsen. Auf der Laboranlage des IFAM können davon bis zu 3000 Teile gleichzeitig gedruckt werden.

le entwickelt, das die Herstellung metallischer Präzisionsbauteile in hoher Stückzahl ermöglicht (**Bild 16**) [21, 22]. So könnten bereits auf der Laboranlage des IFAM mehrere hunderttausend Bauteile pro Jahr mit Kantenlängen von $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ gedruckt werden. Auf einer für Massenfertigung optimierten Anlage wären noch deutlich höhere Stückzahlen möglich.

In der vom IFAM verwendeten Variante werden im Wechsel von Drucken und Härten weitere Schichten aufgebracht, so dass die Strukturen Schritt für Schritt eine dreidimensionale Form annehmen. Die durchschnittliche Druckschichtdicke liegt zwischen 13 und $50 \mu\text{m}$ bei Verwendung von Pulvern mit $d_{90} < 10 \mu\text{m}$. Im Vergleich zu Rapid Prototyping-Verfahren werden hierbei kein geschlossenes Pulverbett oder andere Stützstrukturen benötigt. Durch Siebwechsel oder laterale Verschiebung des Siebes ist die Herstellung von geschlossenen Kanälen, Hinterscheidungen und geneigten Wänden ohne weiteres möglich. Dabei entstehen mechanisch stabile mikrostrukturierte Teile mit Zellwandstärken und Kanaldurchmessern von minimal 50 - $70 \mu\text{m}$. Die maximale Bauteilhöhe kann dabei je nach verwendetem Material bei einigen Zentimetern liegen (**Bilder 17 und 18**).

Für die gezielte Entwicklung von Siebdruckpasten ist die Kenntnis und Bewertung der auf die Suspension wirkenden Einflüsse notwendig. Dabei kann sowohl auf Messungen als auch auf theoretische Abschätzungen zurückgegriffen werden. Insbesondere stellt die hohe Scherrate beim Druck hohe Anforderungen an die Suspension [4, 11, 14, 23] (**Bild 19**).



Bilder 17 und 18: Verschiedene siebgedruckte Stahlstrukturen vor (links) und nach der Sinterung (rechts).

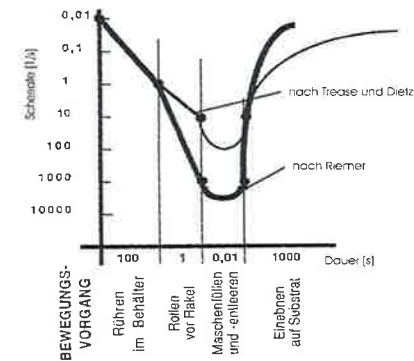


Bild 19: Darstellung der Scherrate während des Siebdruckvorgangs nach [11, 14]. Während die Paste durch die Siebmaschen gedrückt wird, können nach [4] sogar noch höhere Scherraten auftreten.

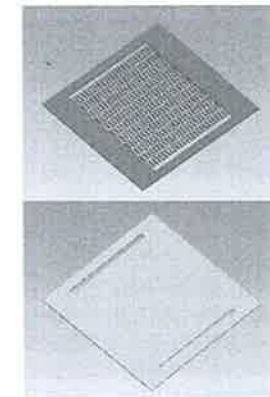


Bild 20: Referenzbauteil Bipolarplatte für die Pastenentwicklung. Es besteht aus einer Grundplatte (unten) und darauf aufgebrachtem Flowfield (oben).

Aus der Herstellung und den späteren Bauteileigenschaften können wichtige Anforderungen an die Druckpaste abgeleitet werden [24]:

- Hohe mechanische Stabilität bei Aspektverhältnissen von 300:1 und Pressdrücken der Druckrakel von bis zu 7 bar
- Rissfreies Härten beim schichtweisen Auftrag
- Hohe Kantenschärfe zum Erzielen senkrechter Strukturen ohne Wanddickenverminderung
- Geringe Trocknung auf dem Sieb und möglichst rasche Trocknung nach dem Druck
- Sehr definierte Thixotropie, um einerseits eine gute Fließfähigkeit der Suspension auf dem Sieb sowie während des Drucks sicherzustellen und andererseits ein Verfließen auf dem Substrat zu vermeiden
- Einstellbarer Benetzungswinkel für definierte Eigenschaften auf Substrat und Sieb
- Gute Entbinderbarkeit.

Im Folgenden wird hauptsächlich auf die wesentlichen Schritte zur Entwicklung der rheologischen Eigenschaften eingegangen.

Als Referenzbauteil für die Pastenentwicklung dienen metallische Bipolarplatten für Mikrobrennstoffzellen, bei denen nach dem Druck der Grundplatte ein Mikroflowfield mit Stegbreiten von $80 \mu\text{m}$ aufgedruckt wird (**Bild 20**). Für das

Bauteil wurden zwei Siebe benötigt, eines für die Grundplatte und eines für das Flowfield. Ziel war die Entwicklung einer Referenzsuspension für Stahl, die als Basis für andere Materialien modifiziert werden kann.

Als Werkstoff wurde Stahl der Sorte 316L mit Partikelgrößen kleiner $10\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, um eine Verstopfung der Siebmaschen zu vermeiden [17]. Wegen der relativ geringen Partikelgröße war die Sedimentationsneigung gering. Durch eine ausreichend hohe Pulverbeladung von $> 70\%$ erhielt die Suspension bereits ohne weitere Zusätze ein scherverdünnendes Verhalten.

Zur genauen Einstellung der Thixotropie wurden zusätzlich verschiedene Verdickerkombinationen getestet und im Sprungversuch charakterisiert. Bei geringer Thixotropie oder zu hohem Verlustmodul (G'') ist beim Druck die Kantenschärfe zu gering und die Suspension neigt beim Druck zu Druckfehlern wie etwa Verlaufen (Bild 21). Dagegen kann bei zu hoher Thixotropie oder zu hohem Festkörpermodul (G') die Suspension nach erfolgtem Druck nicht mehr zusammenlaufen und die gedruckte Struktur neigt zu Löchern. Dies kann teilweise durch Anpassung des Zwischenhärteschrittes ausgeglichen werden (Bild 22). Nach einer Anpassung der Suspension können Bauteile mit hoher Kantenschärfe hergestellt werden. Da die Wandstärke bei richtiger Einstellung der Viskositäts- und Anlagenparameter mit der Höhe konstant blieb, hängt die erreichbare Druckhöhe damit nicht mehr von der Suspension ab (Bilder 23 und 24).

Das Wasserrückhaltevermögen ist bei der Pastenentwicklung für den dreidimensionalen Siebdruck eine komplexe Herausforderung, da sowohl der hohe Pulveranteil in der Suspension als auch die große Oberfläche bei der Verteilung der Paste auf dem Sieb die Trocknung begünstigen. Daher kann auf die Zugabe dieser Hilfsmittel nicht verzichtet werden. Der Einsatz der Nasszeitregulierungsmittel führte weiterhin zu einer erhöhten Plastizität, die einen hohen Umformungsgrad im Grünzustand ermöglichen (Bild 25). Nach der erfolgreichen Entwicklung für das Bauteil Bipolarplatte liegt zur Zeit die Entwicklung von komplexeren Strukturen mit Hinterschneidungen und überdruckten Kanälen im Fokus der Arbeiten. Die Ergebnisse dieser Entwicklungen sind in den Bildern 26 und 27 dargestellt. Darin sind Strukturen abgebildet, bei denen nach einem Siebwechsel Kanäle und Hinterschneidungen frei und ohne Stützstrukturen überdruckt wurden. Dadurch werden innovative Wärmetauscher mit komplexem inneren Aufbau möglich, die ohne aufwendige Fügeverfahren in einem Bauteil realisiert werden können.

Die zur Verfügung stehende Referenzsuspension für 316L konnte prinzipiell auch auf andere Materialien übertragen werden, allerdings ist dafür immer eine materialspezifische Modifizierung der Suspension notwendig. In Stichversuchen konnten verschiedene Materialien wie Kupfer, Nickel, MoSi_2 , Blei und Al_2O_3 erfolgreich zu Bauteilen verdruckt werden. Bild 30 zeigt Bauteile aus 316L, Kupfer und MoSi_2 .

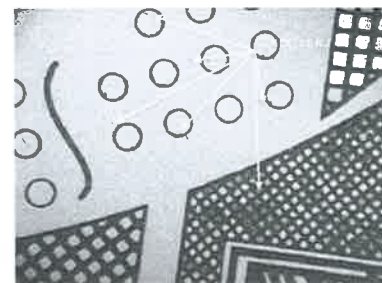


Bild 21: Druckfehler durch Verlaufen und Verspritzen durch ungenügende Rheologieanpassung.

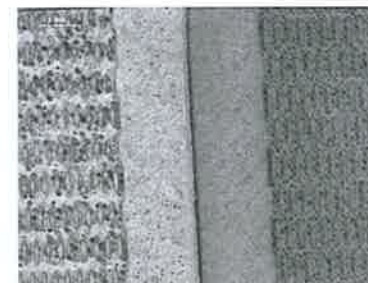


Bild 22: Druckfehler "Löcher in der Grundplatte" durch unangepasste Thixotropie.

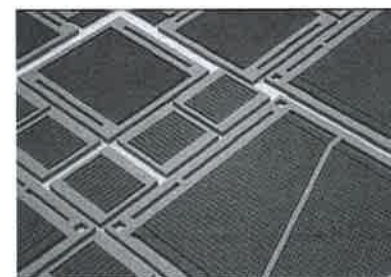


Bild 23: Gedruckte Bipolarplatten aus 316L nach abgeschlossener Pastenentwicklung.

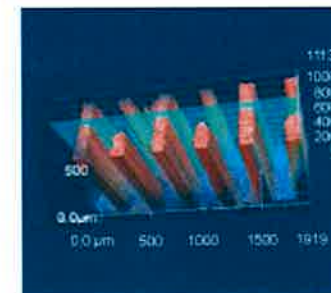


Bild 24: Querschnittsprofil von siebgedruckten Stegen mit einer über der Höhe konstanten Dicke.

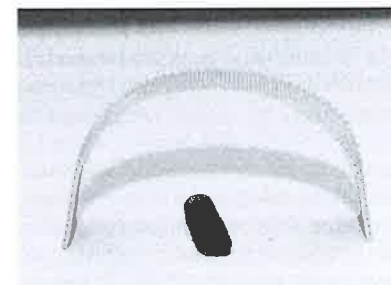


Bild 25: Stark umformbare Grünteile durch den Einsatz von Plastifizierern.

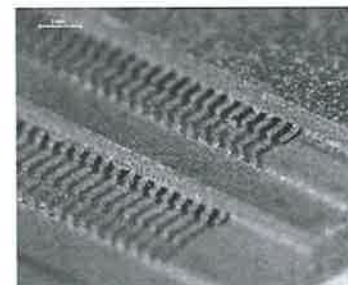


Bild 26: Geschlossene Mikrokanäle ohne Verwendung von Stützstrukturen. Die überdruckbare Länge liegt bei etwa einem Millimeter.

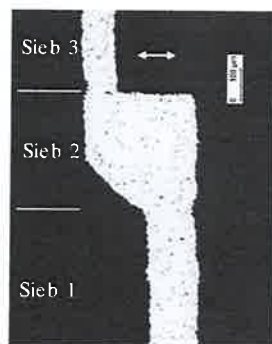


Bild 27: Gedruckte Hinterschneidung durch die Verwendung von drei Sieben. Die Druckrichtung ist dabei von unten nach oben.



Bild 28: Siebdruckstrukturen aus Kupfer, Stahl und MoSi_2 (von links nach rechts).

4.2 Nasspulversprühen

Beim Nasspulversprühen wird eine Suspension mittels Druckluft durch eine Düse zerstäubt (**Bild 29**). Das auf das Substrat bzw. Bauteil auftreffende Material erzeugt nach dem Trocknen eine feste Schicht. Die Oberflächen der zu beschichtenden Teile können sowohl eben als auch dreidimensional geformt sein. Der Arbeitsabstand zum Substrat liegt im Bereich von ca. 100 bis 200 mm, damit sich ein feiner Sprühnebel ausbilden kann und die Druckluft nicht bereits aufgetragenes Beschichtungsmaterial verdrängt. Durch den breiten Sprühkegel (Öffnungswinkel 30 bis 60°) ist es notwendig, Bereiche des Substrates, welche nicht beschichtet werden sollen, mittels geeigneter Masken abzudecken. Die erzielbaren Schichtdicken liegen typischerweise zwischen 25 und 500 μm , wobei für die Erzeugung höherer Schichtdicken mehrere Trocknungspausen zwischen einzelnen Beschichtungszyklen eingelegt werden müssen [25].

Anwendungen des Nasspulversprühens liegen in der Herstellung von Funktionsschichten wie in Heat Pipes, Transpirationskühlung oder als Verschleißschutz. Mit diesem Verfahren können insbesondere poröse Schichten aufgebracht werden, die auch eine Gradierung bezüglich Zusammensetzung oder verwendeter Pulvergröße aufweisen können. So können etwa auch gradierte Metall-Keramik-Schichten erzeugt werden (**Bilder 30-32**).

Bei diesem Verfahren darf die Suspension keine hohe Viskosität besitzen, da ansonsten die Verarbeitbarkeit beim Sprühen stark eingeschränkt ist. Dies wird durch einen geringen Pulver- und Bindergehalt realisiert, was zu verstärkter Se-



Bild 29: Nasspulversprühanlage am IFAM.



Bild 30: Nasspulvergesprühter Metall-Keramik-Gradient.

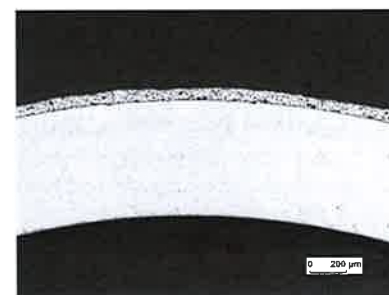


Bild 31: Querschliff einer porösen Schicht eines Kühlerrohres.

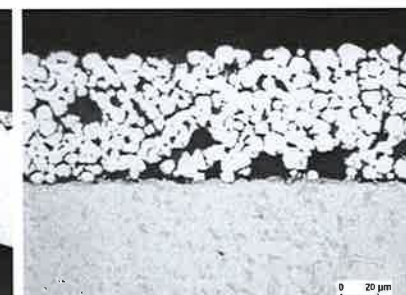


Bild 32: Vergrößerung von Bild 31.

dimentationsneigung führt. Durch Untersuchungen wurde beispielsweise sichtbar, dass bei Verwendung von PVP als Binder beim Versprühen von sphärischen Pulvern größer 20 μm die Sedimentation stark zunimmt und zu inhomogener Beschichtung führte. Bei größeren Partikeln besteht daher die Notwendigkeit eines ständigen Aufrührens der Suspension. Generell ist es jedoch möglich, durch Einsatz geeigneter Suspensionszusätze sowie einer intensiven Mischbehandlung mit größeren Pulvern und Pulvermischungen homogene Schichten zu erzeugen. Als Lösung kann je nach Anwendungsfall ein strukturviskoser Verdicker eingesetzt werden, der das Absetzverhalten positiv beeinflusst und unter Scherbelastung für das Versprühen ausreichend dünnflüssig wird. Als weiterer Zusatz beim Sprühen wird am IFAM Glycerin eingesetzt, das hier zwei Aufgaben erfüllt. Zum einen verhindert es als Feuchthaltemittel das Trocknen von Suspensionsresten am Düsenkopf und unterbindet damit das allmähliche Zusetzen der Düse. Zum anderen

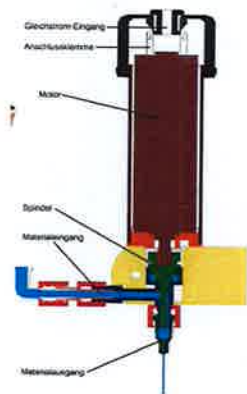


Bild 33: Schematische Darstellung der Dosiereinheit (Quelle Fa. Globaco).



Bild 34: 4-Achsen-Dosierroboter am IFAM, frei programmierbar in x-, y- und z-Richtung sowie in einer Rotationsachse.

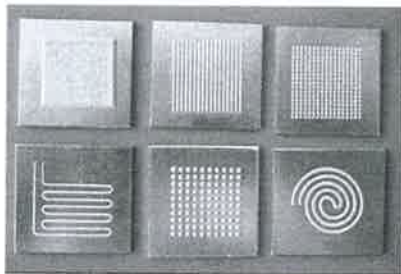


Bild 35: Beispiele für herstellbare Strukturformen für Funktionsschichten (Probengröße 30 mm x 30 mm).

erhöht das Glycerin als Weichmacher die mechanische Stabilität der aufgespritzten Schicht nach dem Sprühen, indem die Grünsicht weniger schnell reißt oder abplatzt.

4.3. Dispenserauftrag

Beim Auftrag von Suspensionen mittels Dispenstechnik wird eine höherviskose Masse mittels Kanülen volumendosiert auf ein Bauteil aufgetragen (**Bilder 34 und 35**). Im Vergleich zum Nasspulversprühen ist der Auftrag räumlich deutlich definierter (Linienbreiten $\sim 500 - 2000 \mu\text{m}$), die Schichten sind dicker ($\sim 100 -$

$1000 \mu\text{m}$) und es können beliebige Strukturen auf dreidimensionale Geometrien aufgetragen und mittels einer nachfolgenden Wärmebehandlung auf dem Substrat aufgesintert werden. Die Anwendungen sind dabei im Vergleich zum Nasspulversprühen breiter gefasst. So können Lötpasten, Reibschichten oder elektrische Kontaktierungen mittels Dispenstechniken realisiert werden. Durch die Auftragstechnik ist die zulässige Viskosität entsprechend höher und dementsprechend der Pulver- und Binderanteil in der Suspension relativ hoch, wobei jedoch ein Verstopfen der Kanülen vermieden werden muss. Durch den hohen Pulveranteil erhält die Suspension bereits eine thixotrope Konsistenz, was einem Verlaufen der Schicht auf dem Bauteil positiv entgegenwirkt. Durch den hohen Binderanteil (etwa PVP) ist die Sedimentationsneigung unkritisch, es können daher auch größere Partikel genutzt werden, solange eine ausreichende Fließfähigkeit der Pulverpaste gegeben ist. Für eine erhöhte mechanische Stabilität kann auch ein Plastifizierer wie Glycerin zum Einsatz kommen.

4.4 Zellulare Strukturen

Bei einigen Herstellungsverfahren für zelluläre Strukturen kommen ebenfalls wasserbasierte Bindersysteme zum Einsatz. Als Beispiel können templatgebundene Werkstoffe [2, 22, 26-27] wie Hohlkugelstrukturen (HKS) und offenzellige Schäume (OZS) genannt werden, die unterschiedliche Anwendungsgebiete bedienen (**Bilder 36-38**). Im Folgenden soll nur die Herstellung von Hohlkugelstrukturen betrachtet werden. Bei diesem Verfahren werden Polystyrolkugeln als Templat verwendet, auf die die wasserbasierte Suspension mit einer Dicke von $20 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$ aufgebracht wird. Der Fertigungsprozess für Hohlkugeln fordert dabei die Verwendung feiner Metallpulver. Dies ist notwendig, um die geringe Dicke der Kugelschalen zu realisieren und durch den Sinterprozess eine porenfreie, dichte Kugelschale zu erhalten. Die Pulverpartikel sollten mindestens eine Größenordnung kleiner als die Schalendicke sein. Üblich sind daher Partikelgrößen unter $20 \mu\text{m}$ ($d_{50} = 5 - 15 \mu\text{m}$).

Die entstandenen Einzelkugeln werden anschließend in einem Formteilautomat in komplexe Strukturen gebracht und in einer Wärmebehandlung entbindert und gesintert.

Für die Suspensionsbeschichtung ist das Wirbelschichtverfahren etabliert. Die zugrundeliegende Anlagentechnik der Wirbelschicht, insbesondere die Schaufelrotor- und kontinuierlich arbeitende Procell-Technologie wurde seit den sechziger Jahren von der Firma *Glatt Systemtechnik GmbH* entwickelt. Ursprünglich wurde diese Technologie für die pharmazeutische Industrie zum Agglomerieren, Granulieren, Pelletieren und Beschichten entwickelt. Damit kann bei diesem Verfahrensschritt bei der Herstellung von Hohlkugeln bzw. Hohlkugelstrukturen auf eine bekannte und bewährte Technologie zugegriffen werden.



Bild 36: Hohlkugelstrukturen in einem prototypischen Fahrzeug-Schalldämpfer [EMCON Technologies].

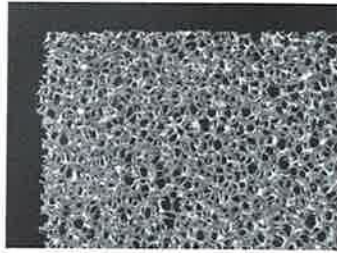


Bild 37: Templatgebundener offenzelliger metallischer Schaum nach Sinterung.



Bild 38: Einsatz von offenzelligen metallischen Schäumen als Wirbelkörperimplantat. (Quelle: TU Dresden)

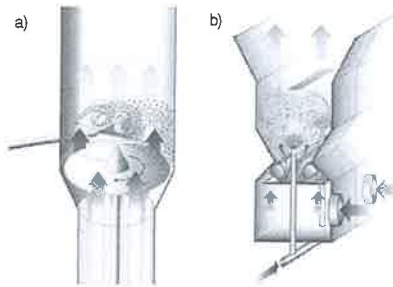


Bild 39: Verfahren zur Herstellung von Hohlkugeln: Das Produkt wird durch eine Luftströmung in der Wirbelschicht gehalten und mit der Suspension besprüht.

Beim dem Verfahren (**Bild 39**) werden die Template durch eine Wirbelschicht in der Schwebe gehalten, gleichzeitig wird die Suspension zerstäubt und in die Wirbelschicht eingesprüht. Durch die gleichzeitig induzierte Rotationsbewegung werden die Produktpartikel verrundet und verdichtet, was die Beschichtungsqualität der Grünkugeln erheblich verbessert. Während der Beschichtung können wesentliche Parameter der Struktur gezielt eingestellt werden, z.B. Schichtdicke, Porosität der Schicht und Dichte. Durch gezieltes Einbringen oder Weglassen

von zusätzlichem Bindermaterial kann die Porosität eingestellt werden. Dadurch können Kugeln hergestellt werden, die entweder gasdicht oder permeabel sind.

Bei der Hohlkugelherstellung werden an die Suspension im Vergleich zu Dispensauftrag oder Nasspulversprühen erhöhte Anforderungen gestellt, da die mechanische Belastung im Wirbelbettverfahren deutlich höher ist und die Kugeln für die Weiterverarbeitung und den Transport lagerfähig und abriebfest sein müssen. Durch das sprühende Auftragsverfahren muss die Suspension mit < 2000 mPas relativ niederviskos sein. Dies wird durch einen niedrigen Binderanteil erreicht, was zu einer ausgeprägten Sedimentationsneigung führt.

Variationen im Bindersystem führen außerdem zu Unterschieden in der Schichtqualität. So ergaben PVA-basierende Binder eine schlechtere Oberflächenqualität als Celluloseether. Neben Netzmitteln und Entschäumern für eine bessere Verarbeitbarkeit bei der Herstellung wird wegen der mechanischen Belastung Glycerin eingesetzt. Insbesondere beim Transport von Grünkugeln besteht ansonsten die Gefahr von Schichtabrieb durch Reibung zwischen den Einzelkugeln. Weiterhin besteht durch das Glycerin ein positiver Effekt bei der späteren Formkörperherstellung, da die Kugelschalen verformbar bleiben. Das Fügen von Formkörpern im Formkörperautomat aus Einzelkugeln basiert dabei auf einem Klebevorgang. Dafür muss die binderhaltige Oberfläche der getrockneten Kugeln wieder angelöst werden. Der Binder muss daher eine gewisse Menge Feuchtigkeit aufnehmen können, ohne dass die Kugelschale beschädigt wird.

5. Zusammenfassung

Das jeweilige Fertigungsverfahren bestimmt die Auswahl der Binder und Zusätze für die Suspensionsentwicklung. Durch die große Bandbreite an Bindern und Zusätzen kann die Suspension in nahezu jeder gewünschten Eigenschaft modifiziert werden, wobei das verwendete Metallpulver selber die Eigenschaften zu wesentlichen Teilen mitbestimmt. Je genauer die Wechselwirkungen bekannt sind, desto besser kann die Suspension an die Erfordernisse der Bauteilherstellung angepasst werden. Für die Ermittlung der erforderlichen Zusammenhänge liefern insbesondere stationäre Rheometer-Versuche wertvolle Informationen. Bei den betrachteten Anwendungsbeispielen stellt der dreidimensionale Siebdruck gefolgt von den templatgebundenen Strukturen die höchsten Anforderungen an die Suspension, die jeweils eine genaue Kenntnis der Wechselwirkungen erfordert. Trotz der deutlich geringeren Anforderungen beim Nasspulversprühen und dem Dispensauftrag kann die richtige Nutzung von Binderzusätzen auch dort die Verarbeitbarkeit deutlich verbessern.

Literatur

- [1] Schatt; W.: Sintervorgänge. Düsseldorf: VDI Verlag 1992
- [2] Waag, U., Stephani, G., Studnitzky, T., Kieback, B., Hungerbach, W., Venghaus, H., Färber, J.: Eigenschaften und Anwendung von metallischen Hohlkugelstrukturen, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 20, S. 267 ff., Kolaska, H. (Hrsg.), Fachverband Pulvermetallurgie, 2004
- [3] Langer, I., Förster, E., Enders, M.: Fortschritte beim pulvermetallurgischen Spritzgießen – Reproduzierbarkeit geometrischer und mechanischer Eigenschaften, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 15, Kolaska, H. (Hrsg.), Fachverband Pulvermetallurgie, 1999, S. 171ff
- [4] Mezger; T.: Das Rheologiehandbuch. Vincentz Network 2007
- [5] Heinz, W.: Rheologie und Rheometrie mit Rotationsviskosimetern. Berlin: 1965
- [6] Gieseke; H.: Phänomenologische Rheologie. Berlin: Springer Verlag 1994
- [7] www.atmix.co.jp, abgerufen 5.9.2010
- [8] www.chemie.de, Jamie Fletcher and Adrian Hil: „Zusammenhänge verstehen - Partikelgröße, Größenverteilung und Rheologie“
- [9] Mollet; H., Grubenmann; A.: Formulierungstechnik : Emulsionen, Suspensionen, feste Formen. Wiley-VCH, 2000
- [10] Duane R. Kobs and Donald R. Voigt: Parametric dependencies in thick film screening, ISHM Proceedings, 1970.
- [11] Riemer, D.: Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens. PhD thesis, TU Berlin, 1988
- [12] Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG: Datenblatt Decoflux P 2465.
- [13] OMG Group (www.omgi.com): Rheologieadditive von omg borchers - assoziative heur-Verdicker für wässrige Beschichtungssysteme, 2010
- [14] Druckvorgang Siebdruck. Wikipedia: Artikel Siebdruck 2006.
- [15] Hahne, P.: Innovative Drucktechnologien. Siebdruck. Tampondruck. Lübeck: Dräger Druck 2001
- [16] Stolz, S.: Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer keramischer Mikrokomponenten, Dissertation, FZ Karlsruhe, 2004
- [17] Scheer, H.G.: Siebdruck-Handbuch. Lübeck: Dräger Druck 1999
- [18] Jaksch, C.: Verfahrensentwicklung für die industrielle Herstellung von Elektroden für Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen, Dissertation, Universität Hannover, 2005
- [19] www.sefar.com, abgerufen 6.9.2010
- [20] A. W. Hoornstra, J. and Weeber, H. C. de Moor, W. C. Sinke: The importance of paste rheology in improving fine line, thick screen printing of front side metallization, 14th European Photovoltaic Solar Conference, Barcelona, 1997, pp. 823-826
- [21] O. Andersen, T. Studnitzky, J. Bauer: Direct Typing – a new method for the Production of Cellular P/M parts, Proceedings Euro PM, Wien, Vol. 4, p 189-194 (2004)
- [22] www.ifam-dd.fraunhofer.de, abgerufen 31.8.2010
- [23] J. W. Phair, M. Lundberg, A. Kaiser: Leveling and thixotropic characteristics of concentrated zirconia inks for screen printing. Rheol Acta, DOI 10.1007/s00379-008-0301-4, 2008
- [24] Van S. Kardashian and S. J. Rao Vellanki: A method for the rheological characterization of thick-film pastes. IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, CHMT-2:232-239, 1979.
- [25] A. Ruder, H.P. Buchkremer, H. Jansen, W. Mailener, D. Stöver: Wet powder spraying – a process for the production of coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 53, 2002, pp 71-74
- [26] Stephani, G.: Jahresbericht IFAM 2004, p. 97ff
- [27] Stephani, G.: Waag, U., Hartmut, G., Kieback, B., Bretschneider, F.: Funktionelle Hohlkugelstrukturen, in: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 18, Kolaska, H. (Hrsg.), ISL-Verlag Hagen, 2002, 211-223