



UNIVERSITÄT
BAYREUTH



Ceramic
Materials
Engineering

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe



FORSCHUNGSBERICHT

3D-Druck von WPC zur Herstellung endkonturnaher komplexer SiSiC-Bauteile

WPC SiSiC III

Moritz Grünewald, Christian Schlör, Manfred Popp, Jalena Best, Nico Langhof,
Stefan Schafföner, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 22307 N / 01IF22307N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt weiterhin den Projektbegleitern sowie der AiF und dem DLR für deren Unterstützung.

Kurzfassung

Primärziel des Forschungsvorhabens war die Weiterentwicklung und Anwendung der in Vorgängerprojekten entwickelten biogenen Route zur Herstellung additiv gefertigter Siliziumkarbid (SiC)-Keramiken. Diese alternative Herstellungsrouten macht harte SiC-Partikel in den Ausgangsmischungen obsolet und reduziert abrasiven Werkzeugverschleiß während der Grünkörperfertigung, indem thermoplastische *wood polymer composites* (WPC) pyrolysiert und anschließend siliziert werden. Auf diese Weise können komplexe keramische Strukturen ressourcenschonend hergestellt werden. Um komplexere Strukturen und eine werkzeuglose Formgebung von SiC-Keramiken realisieren zu können, wurde im vorliegenden Vorhaben die Additive Fertigung basierend auf dieser Herstellungsrouten untersucht. Im Fokus des Projekts steht die Entwicklung geeigneter WPC-Rezepturen, die einen möglichst hohen Holzanteil aufweisen und sich dennoch sowohl zu Filament extrudieren lassen als auch für die Additive Fertigung geeignet sind. Um auch für die weitere Prozessierung zu Hochleistungskeramiken geeignet zu sein, stellt ein hoher Kohlenstoffrückstand nach der Pyrolyse eine entscheidende Voraussetzung dar. Obwohl sich das Finden einer Rezeptur, welche sich zu einem Filament extrudieren, additiv verarbeiten und anschließend formstabil pyrolysieren lässt, eine große Herausforderung darstellte, konnten im Projekt erfolgreich geeignete Rezepturen entwickelt werden. Um den SiC-Anteil zu steigern, stellte sich eine Infiltration und Vernetzung der WPC-Grünkörper mit Hexamethylentetramin vor der Pyrolyse als zielführend heraus. So konnten im Projekt Keramiken mit einer Dichte von ca. 2,6 g/cm³ und einer 4-Punkt-Biegefestigkeit von ca. 228 MPa prozessiert werden und damit mit konventionellen Verfahren vergleichbare Festigkeiten sowie im Vergleich mit additiv gefertigten Bauteilen teilweise bessere Eigenschaften erzielen.

Abstract

The primary objective of the research project was the further development and application of the biogenic route developed in previous projects to produce additively manufactured silicon carbide (SiC) ceramics. This alternative manufacturing route renders hard SiC particles in the initial mixtures obsolete and reduces abrasive tool wear during green body production by pyrolysing and subsequently silicifying thermoplastic wood polymer composites (WPC). Consequently, the fabrication of intricate ceramic structures can be accomplished in a manner that is both efficient and economical. The present project was concerned with the investigation of additive manufacturing processes for the fabrication of SiC ceramics. The objective of this investigation was to facilitate the realisation of more complex structures and the tool-free shaping of SiC ceramics. The project's central theme is the development of suitable WPC formulations that exhibit the highest possible wood content while retaining the capability for filament extrusion and utilisation in additive manufacturing processes. To be suitable for further processing into high-performance ceramics, a high carbon residue after pyrolysis is a decisive prerequisite. Despite the considerable challenges encountered in the endeavour to formulate a material that would be compatible with the extrusion process, capable of additive processing, and capable of pyrolysis in a dimensionally stable manner, the project successfully yielded suitable formulations. To increase the SiC content, infiltration and cross-linking of the WPC green bodies with hexamethylene tetramine prior to pyrolysis proved to be effective. In the present project, ceramics with a density of approximately 2.6 g/cm^3 and a 4-point flexural strength of approximately 228 MPa were successfully processed. This renders them comparable to conventionally manufactured components, and in some cases, their properties are superior to those of additively manufactured components.

Abkürzungsverzeichnis	III
Projektsteckbrief.....	IV
1 Einleitung.....	6
1.1 Anlass für das Forschungsvorhaben	6
1.2 Problemstellung	8
1.3 Zielsetzung.....	9
2 Stand der Technik.....	11
2.1 Silizium infiltrierte Siliziumkarbid (SiSiC)	11
2.1.1 SiSiC auf Basis biogener Ausgangswerkstoffe	12
2.1.2 Additive Fertigung von SiSiC	13
2.2 Wood polymer composites (WPC).....	14
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	17
4 Durchgeführte Arbeiten	19
4.1 Ausgangsmaterialien.....	19
4.2 Rezepturen der Compounds.....	20
4.3 Verfahrenstechnik	24
4.3.1 Compoundierung	24
4.3.2 Filamentextrusion	26
4.3.3 Herstellung von WPC-Grünkörpern.....	31
4.3.4 Thermische Vernetzung und Infiltration der WPC-Grünkörper	34
4.3.5 Pyrolyse	35
4.3.6 Silizierung.....	35
4.4 Charakterisierungsmethoden	36
4.4.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	36
4.4.2 Bestimmung der Fließeigenschaften	37
4.4.3 Vernetzungsverhalten	38
4.4.4 Dichte und offene Porosität	39
4.4.5 Lichtmikroskopie und image analysis software	39
4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)	39

4.4.7	Mechanische Prüfung.....	40
4.4.8	Dilatometrie	40
4.4.9	Wärmeleitfähigkeit	41
5	Diskussion der Ergebnisse	42
5.1	Vorversuche zur Rezepturerstellung	42
5.1.1	Charakterisierung der Ausgangswerkstoffe.....	42
5.1.2	Kneterversuche	43
5.2	Compoundierung.....	44
5.2.1	TGA der Compounds	45
5.2.2	Untersuchung der Schmelzflussrate.....	47
5.3	Filamentextrusion.....	48
5.4	Additive Fertigung	52
5.4.1	Fused Granular Fabrication.....	52
5.4.2	Fused Filament Fabrication.....	54
5.5	Untersuchung des Vernetzungsverhaltens	56
5.5.1	Rheometer-Analyse.....	56
5.6	Pyrolyse.....	61
5.6.1	Formstabilität	61
5.6.2	Schrumpfung.....	65
5.6.3	Einfluss der Vernetzung und Hexa-Infiltration.....	68
5.7	Einfluss der Hexa-Infiltration auf die Silizierung	69
5.8	Charakterisierung	71
5.8.1	Dichte und offene Porosität	71
5.8.2	Untersuchung der Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung.....	74
5.8.3	Mechanische Eigenschaften.....	78
5.8.4	Mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen.....	81
5.8.5	Wärmedehnung	83
5.8.6	Wärmeleitfähigkeit	84
5.9	Gradiertes Bauteil und Demonstratoren.....	84

6	Zusammenfassung	89
7	Literatur	93
8	Abbildungsverzeichnis	III

Abkürzungsverzeichnis

SiC	Siliziumkarbid
SiSiC	Siliziuminfiltriertes Siliziumkarbid
WPC	Wood Polymer Composite
FFF	Fused Filament Fabrication
FGF	Fused Granular Fabrication
LSI	Flüssigsilizierung (Liquid Silicon Infiltration)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
PLA	Polylactid
AM	Additive Fertigung (Additive Manufacturing)
PA	Polyamid
EVA	Ethylen-Vinylacetat
LDPE	Polyethylen geringer Dichte (Low-density polyethylene)
FET	Feed Enhancement Technology
TGA	Thermogravimetrische Analyse
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
DSC	Dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
CTE	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (coefficient of thermal expansion)
LFA	Laser Flash Analyse

Projektsteckbrief

Siliciumkarbid (SiC) stellt nach Aluminiumoxid den wichtigsten Vertreter der Nichtoxidkeramiken dar. Eine Modifikation des Siliziumkarbids ist das Silizium-infiltrierte Siliciumkarbid (SiSiC), welches mittels Schmelzeinfiltrationsverfahren hergestellt wird. SiSiC zeichnet sich durch seine hohe Korrosions- und Verschleißbeständigkeit und die auch bei hohen Temperaturen guten mechanischen Eigenschaften aus. Auf Grund dieser Eigenschaften hat sich SiSiC als Werkstoff für Brennerbauteile, Wärmetauscher, Gleitringdichtungen, Düsensysteme oder Komponenten der chemischen Industrie etabliert. Die Herstellung von SiSiC-Keramiken erfolgt in der Regel durch einen dreistufigen Prozess, der sich in Formgebung, Entbinderung und Siliziuminfiltration unterteilt. Die entstandene dichte Keramik enthält noch freies Silicium.

In Vorgängerprojekten konnte bereits die Herstellung von SiSiC-Keramiken über eine biogene Route demonstriert werden. Dabei wurden Wood-Polymer-Composites (WPCs) extrudiert oder spritzgeprägt/spritzgegossen und pyrolysiert. Das anschließend entstandene Kohlenstoffgerüst diente als Grundlage für die Silizierung. Das vorliegende Forschungsvorhaben zielt darauf ab, Hochleistungskeramiken additiv zu fertigen. Dazu sollen WPC-Grünkörper additiv gefertigt werden (granulatbasiert und filamentbasiert), welche danach in eine SiSiC-Keramik überführt werden. Durch die additive Fertigung (Additive Manufacturing, AM) können Bauteile mit sehr komplexer Struktur, werkzeuglos und mit hoher Gestaltungsfreiheit ab einer Losgröße von eins hergestellt werden. Der Werkzeugverschleiß fällt auf Grund der Herstellungsweise und der endkonturnahen Fertigung gering aus. Die Herstellung über das Pressverfahren führt bei der Verwendung der harten SiC-Pulver und bei anfallenden Nachbearbeitungsschritten demgegenüber zu erhöhtem Werkzeugverschleiß. Ziel des Vorhabens ist es, basierend auf einem eigens konzipierten WPC-Verbundkunststoff ein Verfahren zu entwickeln, um kostengünstig additiv gefertigte SiSiC-Keramiken herzustellen.

„Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.“

AiF/IGF-Projekt *Projektnummer: 22307 N / 01IF22307N*

„3D-Druck von WPC zur Herstellung endkonturnaher komplexer SiSiC-Bauteile“

Dauer: *01.04.2022 – 31.01.2025*

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bernhardt Kunststoffverarbeitungs GmbH ▪ AB-3D UG ▪ Advanced Compounding Rudolstadt GmbH ▪ PHK Polymertechnik GmbH ▪ Holzmühle Westerkamp GmbH ▪ J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co. KG ▪ Galloprint 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kyocera Fineceramics Precision GmbH ▪ Lightweight Composite Technologies GmbH ▪ Rauschert ▪ Rösler CeramInno ▪ SIKORA ▪ ThinkTankTechnologies ▪ Protobau GmbH ▪ CeramTec GmbH
--	--

<ul style="list-style-type: none">▪ Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH▪ ECM – Engineered Ceramic Materials GmbH▪ Farrel-Pomini▪ Bakelite GmbH▪ JELU-WERK Josef Ehrler GmbH & Co. KG	<ul style="list-style-type: none">▪ Wolfgang Schreib C-Technologies▪ Hilgenberg-Ceramics GmbH & Co. KG▪ PolyMerge GmbH▪ Brembo SGL Carbon Ceramic Brakes GmbH▪ Diamant Polymer GmbH▪ Naddcon GmbH▪ 3DCeram Sinto Tiwari GmbH
---	--

1 Einleitung

1.1 Anlass für das Forschungsvorhaben

Aufgrund seiner hohen spezifischen Festigkeit und Steifigkeit, der hohen Wärmeleitfähigkeit, hervorragender Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit und einer geringen Wärmedehnung ist SiC eine der wichtigsten Nichtoxid-Keramiken. Die Herstellung von SiC ist wegen der benötigten Sintertemperaturen von über 2000 °C und des Einsatzes energieintensiver SiC-Partikel mit einem großen Energieaufwand verbunden. Deshalb stellt die Verwendung des Flüssigsilizierungs (liquid silicon infiltration, LSI) -Prozesses (Temperaturen bis 1600 °C) zur Herstellung von SiSiC auf Basis von WPC ohne den Einsatz von Primär-SiC-Partikeln einen vielversprechenden Ansatz dar, bei dem der Energieeinsatz reduziert werden kann. Aufgrund des möglichen Einsatzes von SiSiC in Bereichen, die aktuell und voraussichtlich auch in der Zukunft eine wichtige Rolle spielen, wie der Luftfahrt, der Energie, sowie der chemischen und der elektronischen Industrie, ist der Bedarf der Herstellung kostengünstigerer SiSiC Keramiken gegeben. Beispielsweise untersuchten Casalegno et al. die additive Fertigung von SiSiC-basierten Solar-Receivern für Solarthermie Kraftwerke [1].

Derzeit kommen für die Formgebung hauptsächlich Pressverfahren zum Einsatz, durch die die Formgebungsfreiheit eingeschränkt wird und der Einsatz von Nachbearbeitungsschritten notwendig wird. In der Ausgangsmischung ist neben Kohlenstoff auch hartes SiC-Pulver enthalten, das während der Herstellung des Grünkörpers zu einem signifikanten abrasiven Verschleiß der metallischen Werkzeuge führt. Da der Werkzeugverschleiß auch bei der Extrusion auftritt, stellt der Einsatz von WPC ohne primäre SiC-Partikel als Ausgangsmaterial eine verschleißarme und zugleich nachhaltigere Alternative dar.

Der Einsatz von diamanthaltigen Bearbeitungswerkzeugen, die für die Bearbeitung von SiSiC verwendet werden, ist mit erheblichen Kosten verbunden. Hier bietet die additive Fertigung vielversprechende Möglichkeiten, Kosten und Prozesszeiten zu reduzieren, da endkonturnah gearbeitet werden kann und keine Werkzeuge und Formen benötigt werden. Dies ermöglicht eine schnelle Anpassung an die wechselnden Bedürfnisse der sich dauernd neuen Herausforderungen stellenden Umwelt [2]. Auch lassen sich durch die schnelle und vergleichsweise unkomplizierte Anpassbarkeit Bauteile mit individuellen Anforderungen kostengünstiger herstellen, was eine Wirtschaftlichkeit bei geringen Losgrößen ermöglicht.

Die additiven Fertigungstechniken bieten zudem die Möglichkeit, komplexe Geometrien und maßgeschneiderte Lösungen zu realisieren, was die Flexibilität in der Produktentwicklung erhöht. Die Erforschung dieser Technologien könnte dazu beitragen, die Herstellungskosten zu senken. Insgesamt eröffnet die Forschung an additiv gefertigten SiSiC Keramiken nicht nur neue Anwendungsmöglichkeiten, sondern trägt auch zur Entwicklung nachhaltiger Technologien bei, die den Herausforderungen einer energieeffizienten Zukunft gerecht werden. Der Grund dafür liegt in der Reduzierung des Materialaufwandes, da der Verschchnitt durch die additive Fertigung deutlich reduziert wird. Dies ist insbesondere unter dem Aspekt der großen Menge an entstehendem Abfall in der Industrie vorteilhaft [3].

Aufgrund des geringen Investitionseinsatzes von Druckern, die auf den Fused Filament Fabrication (FFF)- oder Fused Granular Fabrication (FGF)-Verfahren beruhen, bietet das in diesem Forschungsvorhaben untersuchte Verfahren eine vielversprechende Herstellungsrouten für SiSiC-Keramiken, die kleinen und mittleren Unternehmen (KMU) den Markteintritt erleichtert. Insbesondere ermöglicht der Einsatz von FGF eine größere Materialauswahl, geringere Materialkosten sowie einen erhöhten Materialdurchsatz aufgrund einer größeren Düse [4].

Im Rahmen der Vorgängerprojekte (337 N und 19064 N) wurde die Machbarkeit der Fertigung von SiSiC auf der Basis von extrudierten WPC-Grünkörpern demonstriert. Wie in Abbildung 1 dargestellt, wurde zunächst ein WPC-Grünkörper extrudiert, der durch eine Pyrolyse in ein Kohlenstofftemplat überführt wurde. Dieses wurde im letzten Schritt mit flüssigem Silizium infiltriert, sodass das Silizium mit dem Kohlenstoff zu Siliziumkarbid reagierte und eine SiSiC Keramik entstand. Dabei konnten SiSiC Keramiken mit einer mittleren 4-Pkt.-Biegefestigkeit von 240 MPa realisiert werden. Auf Basis der vielversprechenden Rezeptur bestehend aus 20 Gew.-% Novolak, 50 Gew.-% Holzpartikel und 30 Gew.-% EVA konnten Kastenprofile extrudiert und formstabil zu SiSiC prozessiert werden.

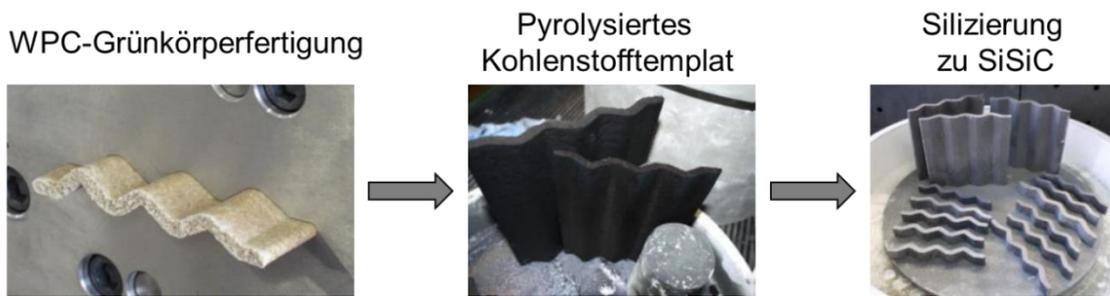


Abbildung 1: Prozessroute zur endkonturnahen Fertigung von SiSiC auf Basis von WPC

1.2 Problemstellung

Der bedeutendste Werkstoff im Bereich der nicht-oxidischen, technischen Keramiken ist SiC [5]. Aufgrund der hohen benötigten Sintertemperaturen bei der Herstellung von SiC sowie der aufwendigen Nachbearbeitung zur Fertigung komplexer Geometrien, die mit einem hohen Kosteneinsatz verbunden ist, sind dessen Anwendungsmöglichkeiten derzeit limitiert [6]. Als generelle Formgebungsprozesse für SiC-Grünkörper kommen vor allem Pressverfahren zum Einsatz [7]. Die in der Ausgangsmischung enthaltenen, harten SiC-Partikel führen allerdings zu signifikantem, abrasivem Werkzeugverschleiß der Formgebungswerkzeuge während der Grünkörperfertigung. Da durch das Pressverfahren nur Bauteile mit geringer Komplexität hergestellt werden können, sind häufig Nachbearbeitungsschritte erforderlich, welche auf Grund wenig stabiler Grünkörper im SiSiC Zustand kostenintensive, diamanthaltige Bearbeitungswerkzeuge notwendig machen. Die additive Fertigung ermöglicht hier eine Reduktion des Nachbearbeitungsaufwands aufgrund der Möglichkeit der endkonturnahen Fertigung. Da der hohe abrasive Verschleiß auch bei der Extrusion und dem Spritzgießen auftritt, stellt die Verwendung von Holz als Kohlenstoffprecursor eine vielversprechende Alternative dar, da die Bearbeitung der Kohlenstofftemplate mit einem deutlich geringeren Werkzeugverschleiß verbunden ist. Aufgrund der derzeit verschleiß- und damit kostenintensiven Fertigung besteht ein erheblicher Bedarf, besonders den KMU, eine verschleißärmere Herstellungsrouten für SiSiC-Keramiken anzubieten, welche den Markteintritt erleichtert und darüber hinaus auch die Herstellung komplexer, endkonturnaher Bauteile ohne hohen Endbearbeitungsaufwand ermöglicht.

Ein Verfahrensweg zur Fertigung von Siliziumkarbid ist das siliziuminfiltrierte Siliziumkarbid, welches mittels Schmelzinfiltrationsverfahren hergestellt wird [7]. Die grundsätzliche Umsetzbarkeit dieses Verfahrensweges wurde bereits im Rahmen der Vorgängervorhaben nachgewiesen. Trotzdem blieben nach Abschluss der Vorgängervorhaben umfassende Problemstellungen offen, deren detaillierte Klärung hinsichtlich einer breiten wirtschaftlichen Umsetzbarkeit der Ergebnisse unbedingt erforderlich war. In den Vorgängerprojekten wurde bereits die Machbarkeit der „WPC-Route“ für gepresste, extrudierte und spritzgegossene Grünkörper nachgewiesen. Allerdings sind Extrusion und

Spritzgießen mit erheblichen Investitionskosten für Maschinen und Formgebungswerkzeugen verbunden und die hohen Holzanteile der verwendeten Grünkörper sind nicht direkt auf die additive Fertigung zu übertragen, was insbesondere für KMU eine verhältnismäßig hohe Eintrittsbarriere darstellt. Zusätzlich arbeiten beide Methoden nur bei hohen Stückzahlen wirtschaftlich und sind in ihrer Geometrieauswahl beschränkt. Steigende Produktanforderungen führen jedoch vermehrt zu einem Bedarf an Bauteilen, welche über eine hohe Funktionsintegration verfügen. Derzeitige Herstellungsverfahren können diesem Produktionstrend nicht gerecht werden und sind für geringe Losgrößen unwirtschaftlich.

Im vorliegenden Projekt soll daher ein additives Verfahren entwickelt werden, welches basierend auf zum Teil biogenen/holzbasierenden Ausgangsmaterialien, eine innovative, kosteneffiziente und nachhaltige SiSiC-Keramikherstellung ab Losgröße eins ermöglicht. Dadurch sollen besonders für KMU Markteintrittsbarrieren verringert werden und die Möglichkeit geschaffen werden, durch geringe Investitionen, besonders im Bereich der Grünkörperfertigung, in die Herstellung und Entwicklung nachhaltiger, biogener und damit „grüner“ SiC-Materialien einzusteigen.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel des Projekts besteht in der Entwicklung einer ressourcenschonenden und kostengünstigen Prozessroute für SiSiC-Keramiken auf Basis der additiven Fertigung. Dabei sollen die SiSiC-Keramiken Eigenschaften aufweisen, die mit denen von konventionellen SiSiC-Keramiken vergleichbar sind. Die Kostenreduktion entsteht durch die Reduzierung der Nachbearbeitungskosten, die durch die endkonturnahe additive Fertigung ermöglicht wird. Darüber hinaus ergibt sich die Ressourcenschonung aus der Tatsache, dass die eingesetzten Holzpartikel als Nebenprodukt in der Holzverarbeitenden Industrie anfallen und es sich dabei um einen nachwachsenden Werkstoff handelt. Deshalb wird ein möglichst großer Anteil des Holzpulvers angestrebt.

Innerhalb der angestrebten Prozessroute (Abbildung 2) wird eine Zusammensetzung der WPC-Grünkörper angestrebt, die ein Aufblähen bzw. eine Verformung während der Pyrolyse verhindert. Während der Pyrolyse wird ein möglichst geringer und vor allem gleichmäßiger Volumenschumpf angestrebt, wofür eine ausreichende Formstabilität nötig ist. Diese gewährleistet die Erhaltung der komplexen Geometrien, sodass der Vorteil

der endkonturnahen additiven Fertigung erhalten bleiben kann. Aus diesem Grund ist eine Pyrolyse ohne Beschwerung das Ziel.

Zusätzlich wird ein thermoplastischer Binder eingesetzt, der als Porenbildner fungiert und so ein Aufblähen der Proben verhindert. Im pyrolysierten Zustand wird eine offene Porosität von ca. 50 % angestrebt. Eine zu geringe offene Porosität führt zu einer unzureichenden Umsetzung des Kohlenstoffs zu SiC, was mit einem unterwünschten großen Restkohlenstoffgehalt einhergeht. Bei einer zu großen offenen Porosität wäre der Restsiliziumgehalt zu groß und der SiC-Gehalt zu niedrig. Für eine erfolgreiche Silizierung spielt auch die Porengröße eine entscheidende Rolle, da ein Porenverschluss zu einer unzureichenden Silizierung führen kann. Daher wird eine Breite der Porenkanäle $> 1\text{-}2\ \mu\text{m}$ angestrebt.

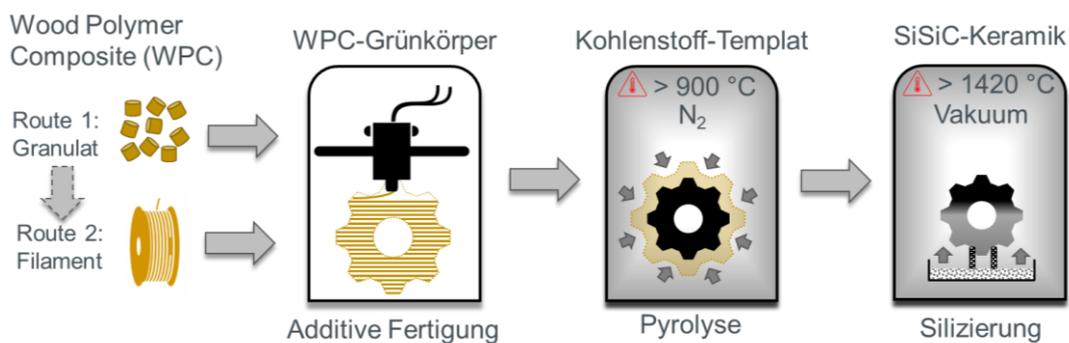


Abbildung 2: Angestrebte Prozessroute innerhalb des Projekts

2 Stand der Technik

2.1 Silizium infiltriertes Siliziumkarbid (SiSiC)

Als einer der wichtigsten nicht-oxidischen keramischen Werkstoffe wird Siliziumkarbid (SiC) für thermische Anwendungen sowie in der Energie-, Luft- und Raumfahrt- und Elektronikindustrie, z. B. für Wärmetauscher, Heizelemente, Träger für Photovoltaik- und Solarthermieanlagen, Düsen, Teleskopspiegel, Turbinenteile und Wafer verwendet [8], [9], [10], [11], [12]. Der Grund für diese Anwendungen liegt in seinen herausragenden Eigenschaften, zu denen eine ausgezeichnete chemische Inertheit, eine hohe Härte, ein niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient sowie eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit, Abriebfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit gehören [9], [13], [14], [15]. Zudem zeichnet sich SiC durch eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Festigkeit und Steifigkeit bei einer Dichte von $3,1 \text{ g/cm}^3$ aus [16].

Die industrielle Produktion von SiSiC-Keramiken erfolgt in einem traditionellen mehrstufigen Prozess, der sich in die Schritte Formgebung, Entbinderung und Siliziuminfiltration gliedert (Abbildung 3). Zunächst wird ein Grünkörper aus Siliziumkarbidpulver, Binder und einer Kohlenstoffquelle thermisch entbindert. In der nachfolgenden Silizierung wird das Templat mit flüssigem, metallischem Silizium infiltriert. Dies führt zu einer SiC-Bindungsmatrix, während der verbleibende Porenraum mit metallischem Silizium gefüllt wird. Dabei entsteht eine dichte Keramik, die ca. 10 bis 15 Vol.-% Silizium enthält [17]. Ein wesentlicher Vorteil dieser Technik ist die Vermeidung von Schrumpfungsprozessen während der Silizierung, was die Herstellung großer und komplexer Bauteile mit präzisen Abmessungen ermöglicht.

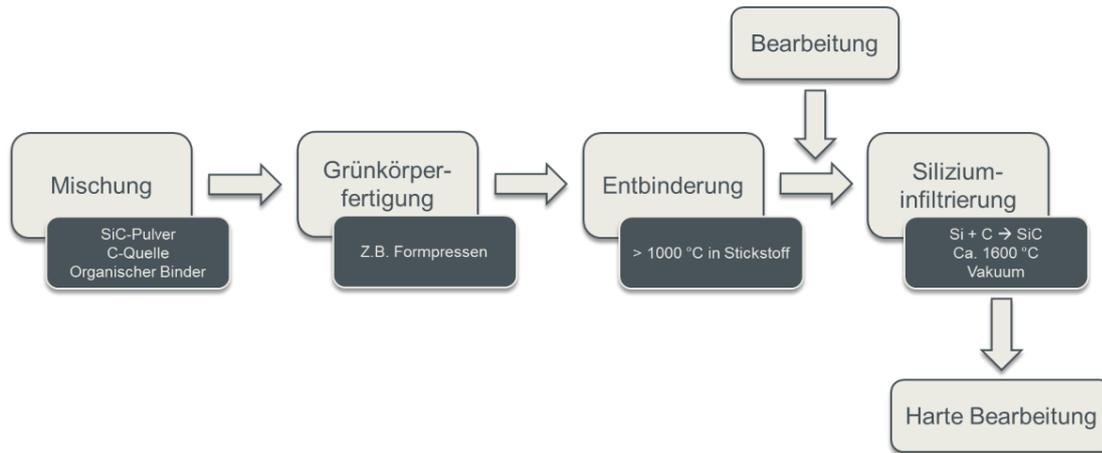


Abbildung 3: Industrieller Herstellungsprozess von SiSiC

2.1.1 SiSiC auf Basis biogener Ausgangswerkstoffe

Die Machbarkeit der Fertigung von biomorphen SiSiC auf Basis von Grünkörpern aus Holz wird bereits seit vielen Jahren untersucht [6], [18], [19], [20], [21]. Dabei wird das Holz in inerter Atmosphäre pyrolysiert, sodass ein offenporiges Kohlenstoff-Templat entsteht. Dieses wird anschließend bei Temperaturen $> 1420\text{ °C}$ mit flüssigem Silizium infiltriert, wobei das Silizium mit Kohlenstoff zu Siliziumkarbid reagiert. Bei der Verwendung von reinem Holz als Ausgangswerkstoff bleiben die Holzzellen bis zum SiSiC-Zustand erhalten. Da es sich bei Holz um einen Naturwerkstoff handelt, ergeben sich durch die Ausrichtung der Zellen anisotrope Eigenschaften. Auch unterscheiden sich die Zellgrößen und -struktur durch saisonale Einflüsse (sog. Früh- und Spätholz). Ferner ist die Pyrolyse von Holz mit einer anisotropen Schrumpfung zwischen 20 % und 40 % verbunden, die von der Zusammensetzung der verschiedenen Zellen und der unterschiedlichen Ausrichtung der Zellulosefasern in den Zellwänden abhängt [18].

Um die anisotropen und natürlichen Schwankungen zu reduzieren, wurde die Verwendung von Holzwerkstoffen zur Herstellung der Grünkörper für SiC-Keramiken untersucht [12], [22], [23]. Hofenauer et al. konnten so SiSiC Keramiken mit einer Biegefestigkeit von 404 MPa, einer Dichte von ca. $3,1\text{ g/cm}^3$ und einem SiC-Gehalt von über 85 Vol.-% aus gepressten Holzpulver-Phenolharz-Grünkörpern fertigen [22]. Der zusätzliche Einsatz einer thermoplastischen Polymer-Komponente im WPC ermöglicht die Verwendung weiterer Formgebungsverfahren wie beispielsweise Extrusion und Spritzguss. Mittels Extrusion wurden SiSiC Keramiken mit einer Dichte von $2,74\text{ g/cm}^3$ und einem SiC-Gehalt $> 60\text{ Gew.-%}$ gefertigt [12]. Darüber hinaus fertigten Fürst et al. extrudiertes SiSiC mit einer Dichte von $3,03\text{ g/cm}^3$ und einem SiC-Gehalt von 89 Vol.-% [23]. Aufgrund

einer teilweisen Ausrichtung der Holzpartikel während der Extrusion wurde eine etwas höhere Schrumpfung in Extrusion-Richtung (24,5 %) als quer dazu (22,5 %) gemessen [12].

2.1.2 Additive Fertigung von SiSiC

Die eingangs beschriebenen Vorteile der additiven Fertigung führen zu einem wachsenden Markt für additiv gefertigte Keramiken, der im Jahr 2025 voraussichtlich ein Volumen von 3,3 Mrd. EUR erreichen wird [8], [9]. Somit stellt die additive Fertigung von Keramiken einen wichtigen Bestandteil der aktuellen Forschung dar. Dabei ist insbesondere die Herstellung von SiC herausfordernd, da hohe Sintertemperaturen ($> 2000\text{ °C}$) und der Einsatz von Sinteradditiven notwendig sind, um dichte SiC-Keramiken herzustellen [9], [14].

Zur additiven Fertigung von SiSiC wurden bereits verschiedene Verfahren untersucht. So wurde bspw. Binder Jetting von SiC-Grünkörpern mit drei Imprägnier-Zyklen und anschließender Flüssigsilizierung zur Herstellung von SiSiC mit einem Restsiliziumgehalt von etwa 21 Vol.-% demonstriert [11]. Darüber hinaus wurde ein hybrides additives Fertigungsverfahren untersucht, bei dem Bauteile aus Polyamid mittels selektivem Lasersintern 3D-gedruckt wurden. Die Grünkörper wurden sechsmal mit einem präkeramischen Polymer infiltriert und pyrolysiert (PIP) und anschließend mit flüssigem Silizium infiltriert, was zu einem fast vollständig dichten SiSiC führte [24]. In anderen Arbeiten wurden poröse SiC-Grünkörper durch Lasersintern hergestellt und mit Phenolharz infiltriert, um den Kohlenstoffrückstand nach der Pyrolyse zu erhöhen. Mittels Flüssigsilizierung wurden dichte SiSiC-Teile hergestellt [25], [26]. Auch die Machbarkeit der Herstellung von SiSiC durch Materialextrusion mittels Direct Ink Writing durch die Verwendung einer Kohlenstoff-SiC-Paste wurde bereits nachgewiesen. Der Kohlenstoff-SiC-Grünkörper wurde ebenfalls durch einen Silizierungsschritt zu SiSiC prozessiert [27]. Zur Einordnung ist die spezifische Festigkeit in Form eines Ashby-Diagramms in Abbildung 4 für ausgewählte, additiv gefertigte sowie für biobasierte und konventionell gefertigte SiSiC Keramiken dargestellt.

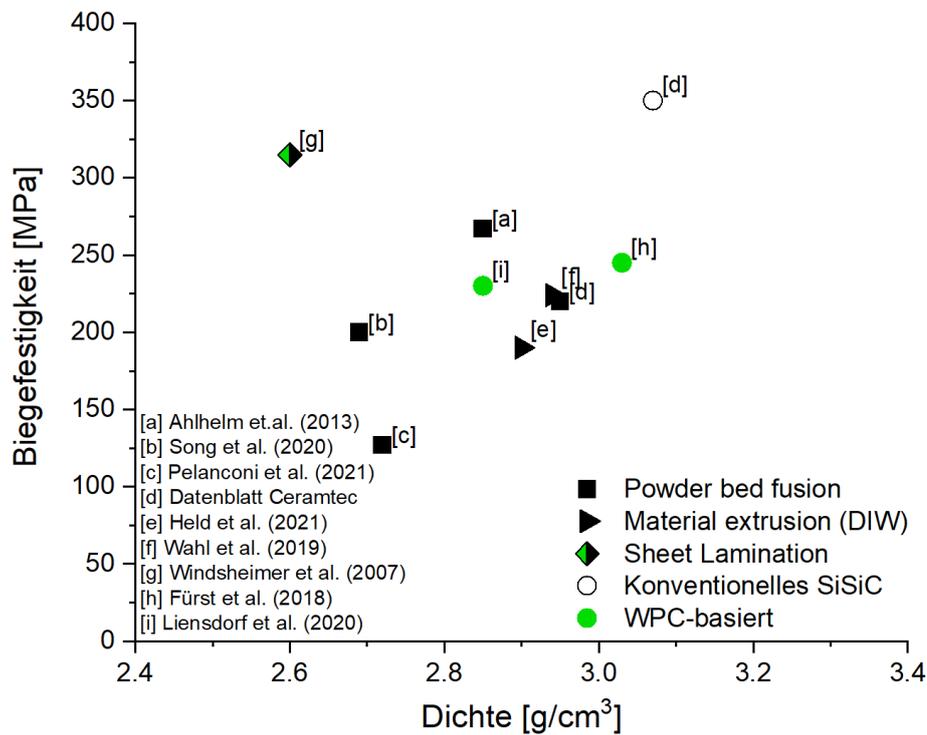


Abbildung 4: Ashby-Diagramm zum Stand der Technik additiv gefertigter (schwarz) und biobasierter (grün) SiSiC Keramiken im Vergleich zu konventionell gefertigten SiSiC (weiß)

2.2 Wood polymer composites (WPC)

WPC sind thermoplastisch verarbeitbare Verbundwerkstoffe aus den Grundkomponenten Holz und Kunststoff. Meist werden diese beiden Hauptkomponenten noch gezielt durch verschiedene Additive wie Haftvermittler, Stabilisatoren oder Gleitmittel ergänzt. Als Holzbestandteile werden im europäischen Raum aufgrund der hohen Verfügbarkeit häufig heimische Weichholzarten wie Fichte, Tanne oder Kiefer verwendet. Die Holzpartikel werden als Nebenprodukte bei der spanenden Holzverarbeitung gewonnen oder gezielt hergestellt und anschließend durch Zerkleinerung, Fragmentierung und Trocknung aufbereitet. Bei der Polymermatrix, die zur Einbettung des Holzfüllstoffes dient, ist insbesondere auf eine maximale Verarbeitungstemperatur von 200 °C im späteren Formgebungsprozess zu achten. Bei Verwendung von vorpyrolysiertem oder thermisch vorbehandeltem Holz sind auch höhere Verarbeitungstemperaturen möglich [28], [29]. Gegenüber Holz und Holzwerkstoffen zeichnen sich WPC insbesondere durch ihre große Formgebungsvielfalt aus. Aufgrund des thermoplastisch verarbeitbaren Matrixmaterials können WPC mit den gängigen Verfahren der Kunststofftechnik wie Extrusion, Spritzguss

oder Warmpressen verarbeitet werden. So ist beispielsweise die Herstellung von Hohlkammerprofilen und komplexen Spritzgussgeometrien möglich, die mit reinen Holzwerkstoffen nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand realisierbar sind [29]. Im Bereich der additiven Fertigung sind bereits erste Filamente auf WPC-Basis auf dem Markt. Diese weisen in der Regel einen Holzanteil zwischen 30 und 40 Gew.-% auf. Am Markt verfügbare WPC-Filamente bestehen aus polymeren Matrices, wie z.B. Polylactid (PLA). Diese sind für die Herstellung von SiSiC nicht geeignet, da sie sich bei der Pyrolyse vollständig zersetzen und praktisch kein C-Rest zurückbleibt, wodurch die Bauteile nicht mehr handhabbar sind und zerfallen. Dennoch sind die umfangreichen Erfahrungen mit WPC auch für die Entwicklung biogener SiSiC-Keramiken nützlich.

Die Additive Fertigung stellt ein Umformungsverfahren dar, welches aufgrund seiner hohen Gestaltungsfreiheit, der werkzeuglosen Formgebung und der ressourceneffizienten, endkonturnahen Produktion ein enormes Potenzial zur Fertigung komplexer Bauteile aufweist. Mittels AM können bspw. auch gradierte Bauteile durch die Verwendung unterschiedlicher Rohstoffe hergestellt werden, sodass innerhalb eines Bauteils eine kontinuierliche Eigenschaftsänderung eingestellt werden kann. Dadurch kann ein Bauteil anforderungsgerecht gestaltet werden. Durch einen allmählichen Phasenübergang werden Schwachstellen im Bauteil vermieden, indem sich z. B. Unterschiede in der Wärmeausdehnung weniger stark auswirken.

Thermoplastische Materialien werden häufig mittels FFF-Verfahren additiv verarbeitet. Hierzu werden schmelzbare Werkstoffe knapp über den Schmelzpunkt erwärmt und über eine Düse linienartig ausgebracht. Das Bauteil entsteht sukzessive durch das Verschmelzen der aus Strängen aufgebauten Schichten. Als Standarddurchmesser haben sich 1,75 oder 2,85 mm dicke thermoplastische Filamente durchgesetzt [30]. Auf Grund der im Vergleich zu anderen AM-Verfahren geringen Prozesskomplexität und den verhältnismäßig geringen Kosten stellt FFF das am weitesten verbreitete Verfahren dar. Die verwendeten Materialien für das FFF-Verfahren müssen mehrere Anforderungen erfüllen. Neben adhäsiven Eigenschaften für eine stabile Verbindung der Schichten sind mehrere thermophysikalische Eigenschaften für eine sichere Prozessführung notwendig. Um Material aus der Düseneinheit fördern zu können, muss das nachgeführte Filament Druckspannungen aufnehmen können. Das Filament sollte außerdem möglichst flexibel sein, damit die Filamente nicht brechen und eine geringe Schwindung aufweisen [31]. Um Schwindungen durch Kristallisationsprozesse zu reduzieren, sind insbesondere amorphe Thermoplaste

von Vorteil [32]. Es können außerdem verschiedene Füllstoffe mit geringer Wärmeausdehnung genutzt werden, um eine hohe Dimensionsstabilität zu erhalten. Bei zu hohen Füllstoffgehalten kann es allerdings zum Verstopfen der Düse oder zu einer geringen Flexibilität und zum Bruch des Filaments kommen [33], [34], [35], [36]. Der Zusatz von holzbasierten Füllstoffen bei der Herstellung von thermoplastischen Filamenten beschränkt sich derzeit auf wenige Matrixmaterialien (PLA, ABS) bei einem maximalen Holzgehalt von meist 40 % [37].

Um die genannten Herausforderungen der Filamentherstellung zu überwinden und einen komplexen Prozessschritt einzusparen, wurden Verfahrensanlagen entwickelt, welche direkt basierend auf dem Granulat Bauteile generieren. Dieses Verfahren wird "granulatbasierte Direktextrusion" oder kurz FGF genannt [38]. Dazu werden meist kleine Einschneckenextruder verwendet, um das Kunststoffgranulat aufzuschmelzen und über eine Düse auszutragen. Vorteile in diesem Verfahren werden darin gesehen, dass auf bestehende Granulate für andere Fertigungsverfahren zurückgegriffen werden kann und somit eine deutlich größere Werkstoffauswahl besteht. Die granularen Rohstoffe sind gegenüber Filamenten um den Faktor 10 – 20 günstiger [39]. Außerdem können durch die Direktextrusion höhere Austragsraten (kürzere Fertigungszeiten) sowie verbesserte Schichtanbindungen generiert werden [38]. Eingeschränkt wird das System dadurch, dass derzeit erhältliche Systeme erst seit wenigen Jahren erhältlich sind und somit über eine nur geringe Serienreife verfügen. Umfassende Untersuchungen zum Druck von WPC-Materialien mit dem FGF-Verfahren sind nicht bekannt.

3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Durch die Zusammenarbeit des SKZ und des CME ergaben sich ideale Voraussetzungen für das Erreichen des Forschungsziels, da sich die Kompetenzen beider Projektpartner ergänzen. So ist die Expertise des SKZ im Bereich der polymeren Werkstoffe essenziell für eine erfolgreiche Compoundierung und additive Fertigung zur Fertigung der Grünkörper. Dabei sind die Komponenten sowie deren Anteile und die Mikrostruktur der Grünkörper für die formstabile Pyrolyse und Silizierung von höchster Relevanz. Dies zeigt den interdisziplinären Teil des Projekts. Die Kompetenz des CME ist für die Fertigung des keramischen Endwerkstoffs mit angestrebten Materialeigenschaften essenziell. Der Lösungsweg ist in Form eines Arbeitsplans in Abbildung 5 dargestellt und beinhaltete 9 Arbeitspakete, die nach den wesentlichen Kompetenzen der Forschungsstellen ausgewählt wurden.

Die Basis des AP1 (Materialauswahl) stellte eine erfolgreiche Rezeptur des Vorgängerprojekts dar. Diese und weitere Rezepturen wurden von den Forschungsstellen in Absprache mit dem PA festgelegt. In AP2 wurden diese Ausgangsmaterialien compoundiert und aus vielversprechenden Granulaten Filamente extrudiert. Basierend auf den Granulaten und Filamenten wurde in AP3 über das FFF- und das FGF-Verfahren additiv gefertigte Grünkörper von Seiten des SKZ, CME und externer Unternehmen (innerhalb und außerhalb des PA) gefertigt.

Anschließend wurden diese Grünkörper am CME pyrolysiert und siliziert, sodass SiSiC-Keramiken entstanden (AP4). Diese wurden in AP5 charakterisiert und mit den Eigenschaften des Grünkörpers in Verbindung gesetzt, sodass letztere an eine verbesserte Prozessierung zu SiSiC angepasst werden konnten. Die für die Prozessierung zu SiSiC relevante Verformung und Schrumpfung wurde in AP6 analysiert. AP7 und AP8 beschäftigten sich mit der additiven Fertigung und Prozessierung von gradierten SiSiC-Körpern sowie von Demonstratoren. Schlussendlich wurden die erarbeiteten Ergebnisse in AP9 aufbereitet und veröffentlicht.

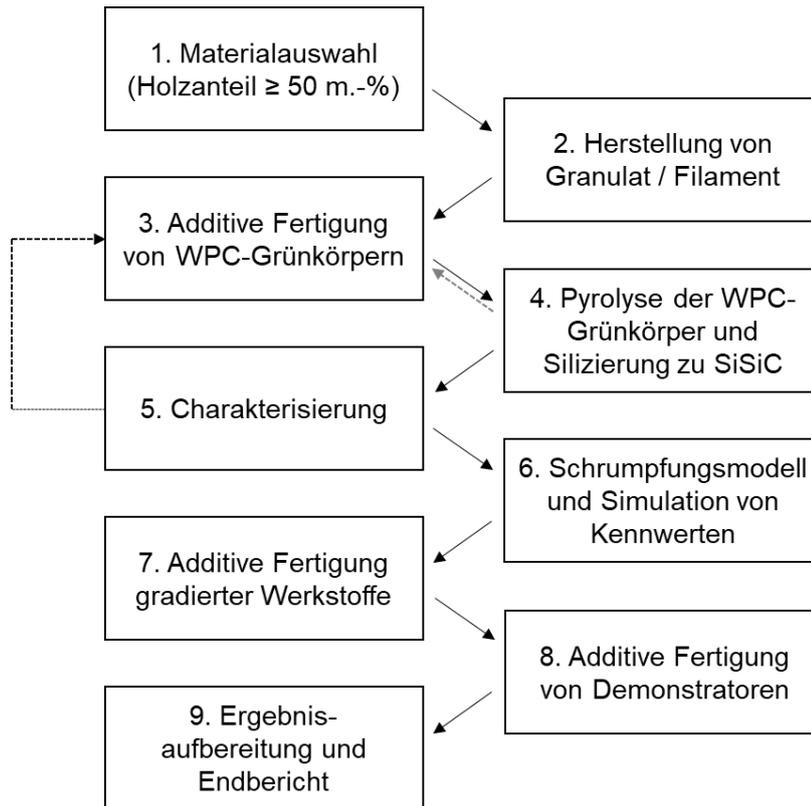


Abbildung 5: Arbeitsplan des WPC SiSiC III-Projekts

Ein wichtiger Projektbaustein zur Erreichung des Forschungsziels ist der projektbegleitende Ausschuss (PA). Dieser setzt sich aus Unternehmen zusammen, die beratende Funktionen übernehmen, relevante Ausgangsmaterialien zur Verfügung stellen und bei der additiven Fertigung der Grünkörper sowie bei der Bearbeitung und Charakterisierung des keramischen Endmaterials unterstützen.

4 Durchgeführte Arbeiten

In diesem Kapitel werden die im Rahmen des Projekts eingesetzten Materialien, die durchgeführten Untersuchungen sowie die verwendeten Charakterisierungsmethoden zusammengefasst.

4.1 Ausgangsmaterialien

Für die Compoundierung der Granulate wurden die in Tabelle 1 aufgeführten polymeren Matrixmaterialien, Additive und holzbasierten Füllstoffe eingesetzt. Zusätzlich wurde Novolak-Pulver (Bakelite PF 0235 DP) verwendet, um dessen Vernetzung in Anwesenheit von Holzpulver zu untersuchen. Dieses Novolakpulver basiert auf dem gleichen Molekulargewicht wie die eingesetzten Novolak-Flakes, die aufgrund einer besseren Handhabbarkeit für die Compoundierung verwendet wurden. Beide beinhalten keinen Härter (Hexamethylentetramin) und weisen deshalb thermoplastische Polymereigenschaften auf.

Tabelle 1: Für die Compoundierung eingesetzte Ausgangswerkstoffe

Material	Hersteller
Kunststoffe	
Novolak Flakes, Bakelite PF 0790 K03	Bakelite Synthetics (Iserlohn)
EVA-Granulat, Escorene UltraFL	ExxonMobil (USA)
LDPE, FA3227	Borealis (Österreich)
PLA, Luminy LX575	Total Corbion PLA (Niederlande)
Additiv	
Ceasit SW (äußeres Schmiermittel)	Bärlocher GmbH (Unterschleißheim)
Holzrohstoffe	
Lignobest C120	Holzmühle Westerkamp GmbH (Vis-
Arbocel C750 FP	J.Rettenmaier & Söhne GmbH & Co.
Frässpäne (Versuchsmaterial)	PHK Polymertechnik GmbH (Wismar)
Nerolit (Versuchsmaterial)	
Lignin, Arboform F45	Tecnaro GmbH (Ilsfeld)

Bei den Frässpänen handelt es sich um Buchenholz-Späne aus Furnier-Schichtholz, welches zu 20-25 Gew.-% mit Phenolharz infiltriert ist, Lignobest C120 besteht aus reinem Nadelholz. Das Nerolit wird durch die Pyrolyse von chemisch unbehandeltem Holz er-

halten und ist damit ein 100 % biobasiertes, feines Kohlenstoffpulver. Bei Arboform handelt es sich um einen auf dem nachwachsenden Rohstoff Lignin basierenden Bio-Kunststoff.

Darüber hinaus wurden folgende Infiltrationsmittel für die Infiltration der WPC-Grünkörper mit dem Ziel der Steigerung des Kohlenstoffrückstands nach der Pyrolyse verwendet (Tabelle 2). Auch das eingesetzte Silizium-Granulat, welches im Schritt der Flüssigsilizierung verwendet wurde, ist in Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2: Darstellung der verwendeten Infiltrationsmedien

Material	Hersteller
Primaset LeCy-Harz	Arxarda AG (Schweiz)
SiC-Partikel (SIC ABR I F1200S)	Fiven (Norwegen)
SiC-Partikel (StarCeram® Grade UF05)	Kyocera (Japan)
Kohlenstoff-Partikel (FW285)	Orion Engineered Carbons (Luxemburg)
Hexamethylentetramin (Hexa)	Bakelite Synthetics (Iserlohn)
Silizium Silgrain®HQ	Elkem AS (Norwegen)

Die untersuchten, kommerziell erhältlichen Holzfilamente sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Untersuchte, kommerziell erhältliche Holzfilamente

Material	Hersteller
EasyWood (40 % Holz, 60 % PLA)	Formfutura BV (Niederlande)
Wood natural	Extrudr FD3D GmbH (Österreich)
WOOD PLA	REDLINE FILAMENT GmbH (Neuss)

4.2 Rezepturen der Compounds

Die Erstellung des Rezepturplans für die erste Compoundierrunde erfolgte auf Basis der Rezeptur 305 (N24/H40/E36), die sich im Rahmen des Vorgängerprojektes bewährt hatte. Dabei sollte der Novolak dazu dienen, den Kohlenstoff-Rückstand zu erhöhen, während EVA eine materialschonende Verarbeitung bei geringen Temperaturen ermöglichen sollte und für die weitere Verarbeitung eine Flexibilität gewährleisten sollte. Als Holzadditiv wurde Lignobest C120 (Holzmühle Westerkamp GmbH, Visbek) eingesetzt.

Die folgende Tabelle 4 fasst die Rezepturen der ersten Compoundierrunde zusammen und listet deren Zusammensetzung auf.

Tabelle 4: Übersicht der im Zuge der ersten Compoundierrunde hergestellten Rezepturen

Probe	Anteil Novolak / %	Anteil EVA / %	Anteil Holz / %	Anteil Gleitmittel / %
Versuchsreihe 1 Variation Holzanteil 60:40 (Novolak/EVA)				
301	42	28	30	2
302	36	24	40	2
303	30	20	50	2
Versuchsreihe 2 Variation Holzanteil 40:60 (Novolak/EVA)				
304	28	42	30	2
305	24	36	40	2
306	20	30	50	2
307	16	24	60	2
Versuchsreihe 3 Sonderrezepturen				
308	15	35	50	2
309	30	30	40	2
Versuchsreihe 4 Variation Gleitmittelanteil				
310	24	36	40	0
311	24	36	40	4

Da ein möglichst hoher Holzanteil ein wichtiges Ziel des Compoundierens darstellte, sollte dieser von 30 % bis 60 % variiert werden. Um zusätzlich den Einfluss verschiedener Anteile und Verhältnisse der beiden polymeren Komponenten EVA und Novolak analysieren zu können, wurde die Variation des Holzanteils für verschiedene Anteile dieser beiden Komponenten durchgeführt. Außerdem wurde getestet, inwieweit der Einsatz von Gleitmittel die Verarbeitung beeinflusst.

Da im Rahmen der ersten Compoundierrunde Verarbeitungsschwierigkeiten mit EVA festgestellt wurden, sollte eine zweite Runde mit einem alternativen Rezepturplan durchgeführt werden. Hierfür sollte Novolak als Komponente beibehalten werden, während als Alternativen zu EVA die beiden thermoplastischen Kunststoffe PLA und LDPE eingesetzt wurden. Diese beiden Materialien wurden aufgrund ihrer geeigneten Verarbeitungstemperaturen und ihrer weiten Verbreitung im Kunststoffbereich ausgewählt, wobei insbesondere PLA häufig auch für Prozesse der Additiven Fertigung eingesetzt wird. Zusätzlich zum Austausch der thermoplastischen Polymerkomponente wurden auch weitere Additive eingesetzt. Um den Kohlenstoffrückstand mit geringem Aufwand zu erhöhen, wurde das Holzkohle-Additiv Nerolit eingesetzt. Zusätzlich dazu wurden als alternative holzbasierte Additive Lignin und Frässpäne getestet.

Die folgende Tabelle 5 fasst die Rezepturen der zweiten Compoundierunde zusammen und listet deren Zusammensetzung auf.

Tabelle 5: Übersicht der im Zuge der zweiten Compoundierunde hergestellten Rezepturen

Prob e	Poly-mer 1	Anteil / %	Polymer 2	Anteil / %	Füllstoff 1	An-teil %	Füllstoff 2	An-teil / %
Versuchsreihe 1 Holzpulver								
320	Novolak 2	28	LDPE	42	Holzpulver C750 FP	30	-	-
321	Novolak 2	28	LDPE	42	Holzpulver C750 FP	15	Nerolit 10	15
322A	Novolak 2	20	LDPE	40	Holzpulver C750 FP	20	Nerolit 10	20
322B	Novolak 2	24	LDPE	36	Holzpulver C750 FP	20	Nerolit 10	20
Versuchsreihe 2 Nerolit								
323	Novolak 2	26,7	LDPE	53,3	-	-	Nerolit 10	20
324	Novolak 2	19,8	LDPE	40,2	-	-	Nerolit 10	40
Versuchsreihe 3 Lignin								
325A	Novolak 2	28	LDPE	42	Lignin	30	-	-
325B	Novolak 2	30	LDPE	30	Lignin	40	-	-
326	Novolak 2	28	LDPE	42	Lignin	15	Nerolit 10	15
327	Novolak 2	24	LDPE	36	Lignin	20	Nerolit 10	20
Versuchsreihe 4 PHK-Frässpäne								
328	Novolak 2	28	LDPE	42	PHK Frässpäne	30	-	-
330	Novolak 2	24	LDPE	36	PHK Frässpäne	20	Nerolit 10	20
Versuchsreihe 5 PLA								
331	Novolak 2	28	PLA	42	Holzpulver C750 FP	30	-	-
332	Novolak 2	24	PLA	36	Holzpulver C750 FP	40	-	-
333	Novolak 2	24	PLA	36	Holzpulver C750 FP	20	Nerolit 10	20
334	Novolak 2	24	PLA	36	Lignin	20	Nerolit 10	20

335	Novolak 2	28	PLA	42	Lignin	30	-	-
-----	--------------	----	-----	----	--------	----	---	---

Im Rahmen dieser Compoundierunde wurden die beiden thermoplastischen Komponenten PLA und LDPE eingesetzt und hierbei auch jeweils das Verhältnis zum Novolak und den Additiven variiert, um die optimalen Anteile der polymeren Komponenten zu bestimmen. Außerdem wurden die bereits oben erläuterten Additive eingesetzt und deren Anteile variiert. Um den Einfluss der holzbasierten Additive zu testen, wurde sowohl für das Holzpulver als auch für Lignin und die Frässpäne verschiedene Anteile eingearbeitet. Die Variation des Nerolit-Anteils sollte Aufschluss über dessen Fähigkeit zur Optimierung des Kohlenstoffrückstandes geben.

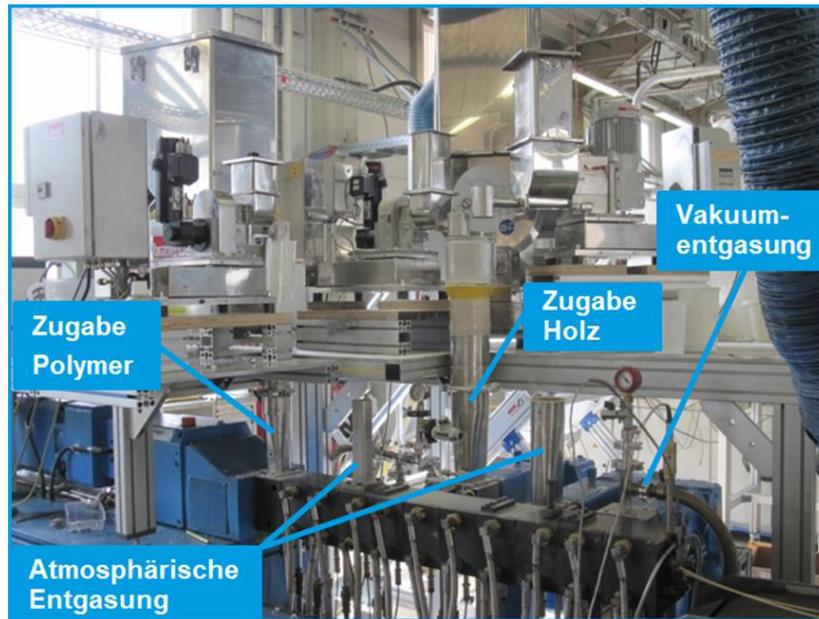
4.3 Verfahrenstechnik

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Arbeiten zur Herstellung der Materialmischungen (Compoundieren), die Weiterverarbeitung (Filamentextrusion), die Grünkörperherstellung mittels additiver Fertigung (FFF und FGF) und die Prozessierung der Grünkörper zu Keramiken (Vernetzung, Pyrolyse, Infiltration und Silizierung) dargestellt.

4.3.1 Compoundierung

Die Compoundierung diente als erster Verarbeitungsschritt der Kombination und Aufbereitung der einzelnen Rezepturkomponenten in WPC-Compounds. Diese Compounds in Form von Granulat dienten als Ausgangspunkt für die weitere Verarbeitung und legten damit die Grundlage für die im Projekt folgenden Schritte. Im Rahmen des Projektes wurden zwei mehrwöchige Compoundierblöcke am SKZ realisiert. Die Holzpartikel wurden mit Hilfe eines Containermischers vorgetrocknet, um den Feuchtegehalt vor der Verarbeitung möglichst weit zu reduzieren. Um eine homogene Materialzusammensetzung zu gewährleisten, wurden vor den Compoundierversuchen Vorversuche zur Dosierung der eigentlichen Materialien gemacht und die passenden Dosiereinheiten und -schnecken ausgewählt.

Die Compoundierung der WPC-Rezepturen erfolgte auf einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder (Typ: ZSK26 Mcc; Fa. Coperion GmbH, Stuttgart). Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 6 zu sehen. Bei der Compoundierung sollte insbesondere eine homogene Dispergierung der Holzfasern realisiert werden, wobei durch möglichst niedrige Verarbeitungstemperaturen ein materialschonender Prozess realisiert werden sollte.



**Gleichlaufender Doppelschneckenextruder
Typ: ZSK 26, Fa. Coperion**

Abbildung 6: Aufbau des gleichlaufenden Doppelschneckenextruders und der zugehörigen Dosierungen für die Compoundierversuche.

Die Zugabe der einzelnen Rohstoffe erfolgte über gravimetrische Dosierungen (Fa. Brabender Technologie GmbH & Co. KG, Duisburg). Während die Polymermatrix und gegebenenfalls nötige Additive über den Haupteinzug zugegeben wurden, erfolgte die Zudosierung der Holzpartikel über eine zweiwellige Seitenbeschickung (Typ: ZS-B 25; Fa. Coperion GmbH, Stuttgart). Durch die zusätzliche Feed Enhancement Technology (FET) Ausstattung der Seitenbeschickung wurde die Einarbeitung hoher Holzanteile ermöglicht. Die Schnecke des Extruders wies ein L/D-Verhältnis von 44 auf und wurde speziell für die Verarbeitung von WPC konfiguriert. Die Restfeuchte des Holzes wurde der Schmelze während des Compoundiervorgangs sowohl durch atmosphärische als auch durch eine zweiwellige Seitenentgasung (Typ: ZS-EG; Fa. Coperion GmbH, Stuttgart) entzogen. Die Strangausformung am Ende des Extruders erfolgte durch eine Zweilochdüse.

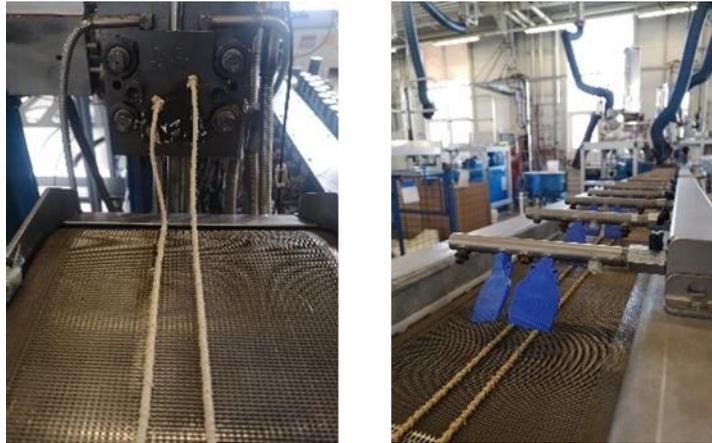


Abbildung 7: Fotos des extrudierten WPC-Strangs beim Austritt aus der Düse und auf dem Strangtransportband

Die compoundingierten WPC-Stränge wurden auf einem Strangtransportband zunächst mit Wasser gekühlt, dann mit Druckluft abgeblasen und schließlich mittels Kaltabschlag im Granulator zerkleinert (Abbildung 7). Der gesamte Anlagenaufbau ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

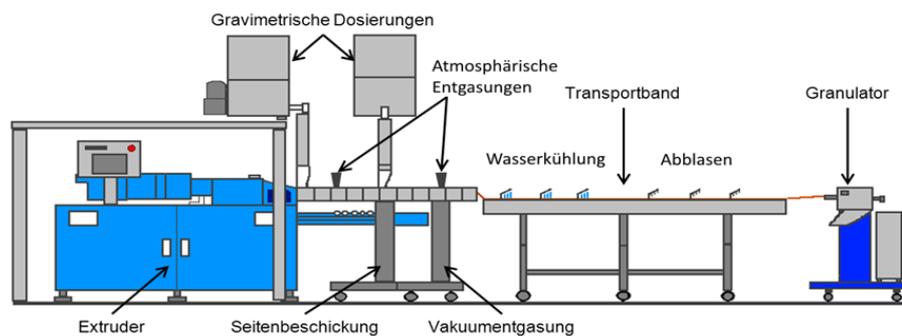


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Compoundierlinie inklusive der zugehörigen Peripherie

Die Compoundierung erfolgte bei einer maximalen Schmelztemperatur von 175 °C mit einer Schneckendrehzahl von 300 min⁻¹ bei einem Gesamtdurchsatz von 15 kg/h.

4.3.2 Filamentextrusion

Für die Filamentextrusion wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Am SKZ wurde die Filamentherstellung sowohl im Labormaßstab als auch im Technikumsmaßstab untersucht, außerdem wurden beim pba-Mitglied 3dk Berlin Filamente extrudiert.

4.3.2.1 Labormaßstab

Zur Herstellung von Filamenten im Labormaßstab wurde ein Composer Filamentmaker (3devo, Niederlande) verwendet, der sich als Gerät im kleinen Maßstab hervorragend für

Vorversuche eignet. Das Gerät sowie ein beispielhaft extrudierter Strang sind in Abbildung 9 dargestellt.

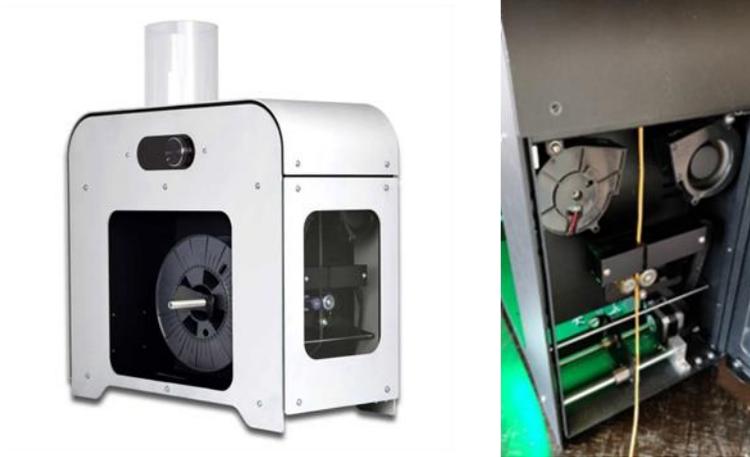


Abbildung 9: Foto des 3Devo, sowie eines extrudierten WPC-Strangs

Hier sollten Filamente mit Durchmesser von 1,75 mm und 2,85 mm hergestellt werden.

Die folgende Tabelle 6 zeigt, welche Rezepturen am 3devo getestet wurden.

Tabelle 6: Übersicht der am 3Devo geplanten Rezepturen zur Filamentherstellung

Prob e	Polymer 1	Anteil / %	Polymer 2	Anteil / %	Füllstoff 1	Anteil %	Füll- stoff 2	Anteil / %
Versuchsreihe 5 LDPE								
312	Novolak 2	17,5	LDPE	52,5	Holzpulver C750 FP	30	-	-
313	Novolak 2	15	LDPE	45	Holzpulver C750 FP	40	-	-
314	Novolak 2	12,5		37,5	Holzpulver C750 FP	50	-	-
Versuchsreihe 6 PLA								
315	Novolak 2	17,5	PLA	52,5	Holzpulver C750 FP	30	-	-
316	Novolak 2	15	PLA	45	Holzpulver C750 FP	40	-	-
317	Novolak 2	12,5	PLA	37,5	Holzpulver C750 FP	50	-	-
Versuchsreihe 7 Nerolit								
318	Novolak 2	15	LDPE	45	Holzpulver C750 FP	40	Nerolit 10	10
319	Novolak 2	15	PLA	45	Holzpulver C750 FP	40	Nerolit 10	10

Versuchsreihe 8 KHP Frässpäne								
320	Novolak 2	15	LDPE	45	KHP Frässpäne	40	-	-
321	Novolak 2	15	PLA	45	KHP Frässpäne	40	-	-

Für die Filamentextrusion am 3devo wurden die beiden gängigen Filamentmaterialien PLA und LDPE als thermoplastische Komponenten ausgewählt. Zusätzlich wurden verschiedene Holzadditive, Holzanteile und Nerolit für einen größeren Kohlenstoffrückstand eingesetzt.

Die Einzelbestandteile der Mischungen wurden – wenn erforderlich – gemahlen und miteinander vermischt. Zur besseren Durchmischung wurde eine 11 mm-Einschnecke mit Mischkopf verwendet (Abbildung 10).



Abbildung 10: Einschnecke mit Mischkopf der Filamentlinie im Labormaßstab

4.3.2.2 Technikumsmaßstab

Zusätzlich zur Erprobung der Filamentextrusion im Labormaßstab wurden auch Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Hier sollten die Rezepturen der ersten Compoundrunde zu Filamenten verarbeitet werden. Die folgende Tabelle 7 zeigt die für die Filamentextrusion ausgewählten Rezepturen sowie deren Zusammensetzung.

Tabelle 7: Übersicht geplanter Rezepturen für die Filamentextrusion im Technikumsmaßstab

Probe	Novolak-Anteil / %	EVA-Anteil / %	Holzanteil / %	Gleitmittelanteil / %
Versuchsreihe 1 Variation Holzanteil 60:40				
301	42	28	30	2
302	36	24	40	2
303	30	20	50	2
Versuchsreihe 2 Variation Holzanteil 60:40				
304	28	42	30	2
305	24	36	40	2
306	20	30	50	2
307	16	24	60	2

Versuchsreihe 3 Sonderrezepturen				
309	30	30	40	2
Versuchsreihe 4 Variation Gleitmittelanteil				
310	24	36	40	0
311	24	36	40	4

Die hergestellten WPC-Compounds wurden mittels eines Extruders des Typs *KMBE 30* (Krauss Maffei, München) zu Filamenten extrudiert. Durch Vorversuche wurde ermittelt, welche Rezepturen prinzipiell geeignet waren. Hier war eine hinreichende Flexibilität des Materials von großem Interesse, um eine Wicklung auf Filamentspulen zu ermöglichen. Für die ausgewählten Rezepturen wurden Zieldurchmesser von 1,75 mm und 2,85 mm untersucht. Dazu mussten die Düse des Extruders ausgetauscht und die Verfahrensparameter an die Rezeptur angepasst werden.

Der für die Filamentextrusionsversuche verwendete Versuchsaufbau wird in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

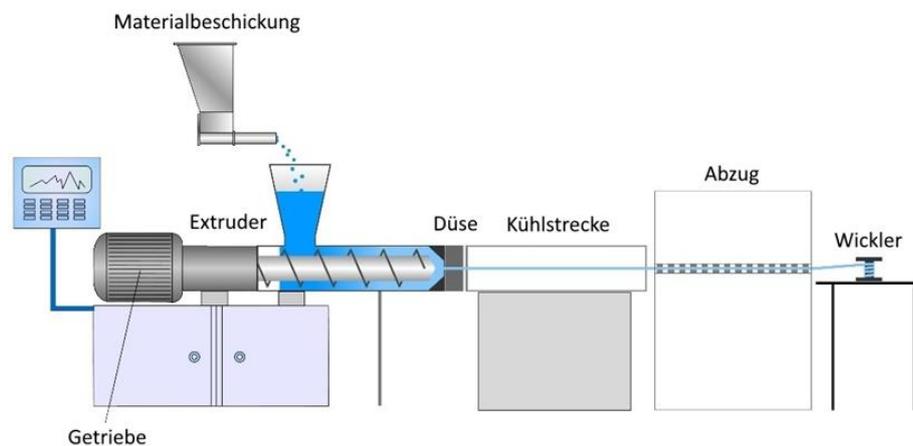


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Filamentextrusionslinie

Dabei diente die Extruderschnecke der Plastifizierung der Compounds. Um Druckschwankungen zu minimieren, wurden Schmelzepumpen eingesetzt, die einen gleichmäßigen Schmelzefluss sicherstellen sollten. Die Extrusionsparameter wurden für jedes Material spezifisch angepasst. Die Kühlstrecke wurde eingesetzt, um ein definiertes Abkühlen des Strangs zu realisieren. Um einen gleichmäßigen Durchmesser des Filaments zu erhalten und ein präzises Abziehen und Wickeln zu ermöglichen, wurde jeweils eine passende Abzugsgeschwindigkeit eingestellt. Die Filamentextrusion erfolgte bei einer Schmelzetemperatur von 115 °C und einem Gesamtdurchsatz von 1 bis 2 kg/h. Die

Durchmesserkonstanz aller Compounds wurde in Form einer Strangdickenmessung mittels Toleranzüberwachung aufgezeichnet (dreiachsiger Lasermesskopf ASER 2050 T; Sikora, Bremen).

4.3.2.3 Industrielle Erprobung bei 3dk Berlin

Beim PbA-Mitglied 3 dk Berlin (3dk Trading GmbH) wurden vier Rezepturen bezüglich ihrer Eignung zur Filamentextrusion getestet. Es wurden zwei Rezepturen der ersten Compoundierunde und zwei Rezepturen der zweiten Compoundierunde untersucht. Die folgende Tabelle 8 fasst die ausgewählten Rezepturen zusammen.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Rezepturen, die bei 3dk zu Filament extrudiert wurden

Prob e	Polymer 1	Anteil / %	Polymer 2	Anteil / %	Füllstoff 1	Anteil %	Füllstoff 2	An teil / %
Compoundierrunde 1								
302	Novolak 2	28	LDPE	42	Holzpulver C750 FP	30	-	-
306	Novolak 2	28	LDPE	42	Holzpulver C750 FP	15	Nerolit 10	15
Compoundierrunde 2								
322A	Novolak 2	26,7	LDPE	53,3	-	-	Nerolit 10	20
328	Novolak 2	19,8	LDPE	40,2	-	-	Nerolit 10	40

Diese Rezepturen wurden ausgewählt, da sie weder im Labormaßstab noch im Technismaßstab eine erfolgreiche Filamentherstellung ermöglichten.

Da die von 3dk hergestellten Filamente zu spröde waren, um sie bei Raumtemperatur aufzuwickeln, wurden zusätzliche Tests zur Filamenterwärmung und anschließender Aufwicklung durchgeführt, um zu testen, ob auf diese Weise das Problem der Sprödeheit beim Aufwickeln umgangen werden kann. Dafür wurden die Filamentbruchstücke auf 80 °C und 90 °C erwärmt, um ihre Flexibilität zu steigern und anschließend wurde versucht, diese händisch auf Spulen aufzuwickeln.

4.3.3 Herstellung von WPC-Grünkörpern

Je nach Charakterisierungsmethode wurden im Rahmen des Projekts verschiedene Grünkörper-Geometrien gefertigt. Für die Bestimmung der Dichte, der Biegefestigkeit und der Mikrostruktur wurden quaderförmige Biegestäbchen mit den Maßen 60 x 7 x 5 mm³ gefertigt.

Darüber hinaus wurden Platten mit den Maßen 80 x 80 x 4,5 mm³ mittels FFF von Rezeptur 304 (N28/H30/E42) am SKZ additiv gefertigt. Dabei wurde eine Druckrichtung von 0° und eine "quasi-isotrope" (0°, 45°, 90°, 135°) realisiert. Die Platten wurden jeweils mit einer Infill-Dichte von 85 % und 95 % gedruckt.

Zur Dilatometer-Messung der Schrumpfung während der Pyrolyse entlang der drei Raumrichtungen wurden spezielle Schrumpfung-Proben mittels Filamentdruck aus Rezeptur 304 (N28/H30/E42) additiv gefertigt (Abbildung 12).

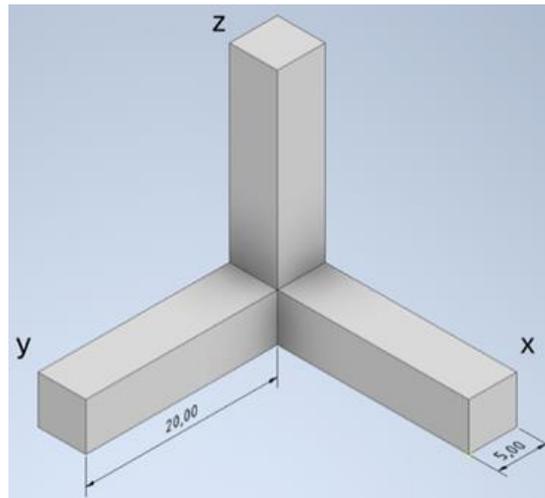


Abbildung 12: Schrumpfungs-Probe für Dilatometer-Messungen additiv gefertigt mit einer Druckrichtung entlang der x-Achse

4.3.3.1 Fused Filament Fabrication (FFF)

Am SKZ wurde der MK2S (Prusa Research, Tschechische Republik) für die Filamentdruckversuche eingesetzt. Das 1,75 mm Filament der Rezeptur 304 wurde bezüglich seiner Prozessierbarkeit untersucht. Dazu wurden relevante Druckparameter systematisch variiert, um eine gleichmäßige Extrusion des Filaments zu ermöglichen. Nach erfolgter Prozessparameterentwicklung wurden stabförmige Proben mit den Maßen $60 \times 7 \times 5 \text{ mm}^3$ gedruckt. Es wurden außerdem Treppen-Probekörper $60 \times 60 \times 5/10/15 \text{ mm}^3$ gefertigt. Die Probekörper wurden mit unterschiedlichen Druckrichtungen gefertigt, um deren Einfluss auf die Pyrolyse und Silizierung zu untersuchen. Zusätzlich wurden Grünkörper mit den Filamenten 304, 305 und 310 (Durchmesser 2,85 mm) am CME additiv gefertigt. Dafür wurde der Drucker Ultimaker 2+ Connect (Ultimaker, Niederlande) verwendet. Die jeweiligen Druckparameter sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Druckparameter für die verschiedenen FFF-Drucker und Filamente

Drucker	Prusa MK2S (SKZ)	Ultimaker 2+ Connect (CME)		
Filamentdurchmesser	1,75 mm	2,85 mm		
Material	304	304	305	310
Düsendurchmesser	0,6 mm	0,8 mm	0,8 mm	0,8 mm
Druckgeschwindigkeit	20 mm/s	10 mm/s	7 mm/s	10 mm/s
Schichthöhe	0,2 mm	0,3 mm	0,4 mm	0,4 mm

Drucktemperatur	215 °C	220 °C	240 °C	240 °C
Heizbetttemperatur	55 °C	55 °C	65 °C	65 °C
Extrusionsfaktor	1,05	1,05	1,05	1,05
Infill-Dichte	100 %	90 %	90 %	90 %

4.3.3.2 Fused Granular Fabrication (FGF)

Am SKZ wurden verschiedene Granulatrezepturen auf dem für dieses Projekt konzipierten Granulatextruder (Eigenbau; Plastifiziereinheit Typ V4-Extruder; Mahor xyz (Spanien)) hinsichtlich ihrer Prozessierbarkeit untersucht. Dazu wurden die Temperaturen der Plastifiziereinheit und die Schneckendrehzahl variiert. Darüber hinaus wurden verschiedene Granulattrichter additiv gefertigt und im Einsatz getestet.

Zusätzlich wurden von der Firma Naddcon Granulatdruckversuche anhand der Rezeptur 326 (N28/L15/Nerolit15/LDPE42) durchgeführt.

Darüber hinaus wurden Grünkörper aus den Granulatrezepturen 301, 304 und 305 von der Firma 3DCeram des PA mit dem Drucker M.A.T. gefertigt. Die jeweiligen Druckparameter sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Druckparameter für die verschiedenen FGF-Drucker und Granulate

Drucker	Eigenbau SKZ	M.A.T (3Dceram)			Aim3D ExAM 255 (Naddcon)
		301	304	305	
Material	304	301	304	305	326
Düsendurchmesser	0,6 mm	0,8 mm			0,8 mm
Druckgeschwindigkeit	50 mm/s	20 mm/s			8 mm/s
Schichthöhe	0,3 mm	0,2 mm			0,4 mm
Drucktemperatur	200 °C	140 °C		160 °C	180 °C
Heizbetttemperatur	50 °C	20 °C		40 °C	70 °C
Extrusionsfaktor					0,85
Infill-Dichte	100 %				

4.3.3.3 Warmpressen

Um vereinfacht Probekörper für die nachgeschalteten Pyrolyseuntersuchungen zu generieren, wurden zusätzlich zum Einsatz von FFF und FGF Platten gepresst. Hierfür wurde die Plattenpresse P 300 P/M (Collin) eingesetzt, die mittels geeigneter Temperatur- und Druckprogramme die Herstellung von Platten verschiedener Geometrien ermöglicht. Die Plattenpresse wird in Abbildung 13 gezeigt. Die Platten sollten für möglichst viele Rezepturen hergestellt werden, um die Pyrolyse- Eigenschaften auch für die hochgefüllten, nicht druckbaren Rezepturen vergleichen zu können.



Abbildung 13: Zur Herstellung von WPC-Platten eingesetzte Presse am SKZ

4.3.4 Thermische Vernetzung und Infiltration der WPC-Grünkörper

Die Überführung der WPC-Grünkörper in eine SiSiC-Keramik erfolgt durch Pyrolyse und anschließende Silizierung. Da bei der Untersuchung der Vernetzung zwischen Novolak und Holz eine zielgerichtete Steigerung des Kohlenstoffrückstands nach der Pyrolyse beobachtet werden konnte, wurden die Grünkörper zusätzlich vor der Pyrolyse bei 170 °C (2 K/min; 1 h) vernetzt. Darüber hinaus wurden die unvernetzten und vernetzten Grünkörper vor der Pyrolyse mit Hexamethylentetramin (Hexa) infiltriert, um den Kohlenstoffrückstand nach der Pyrolyse weiter zu erhöhen. Die Infiltration der Grünkörper mit Hexa erfolgte durch eine Infiltration eines Hexa-Wasser-Gemisches (Masseverhältnis 1:1) in Vakuum für 20 min in einem Exsikkator (< 30 mbar). Die entsprechenden Prozessverläufe sind schematisch in Abbildung 14 dargestellt.

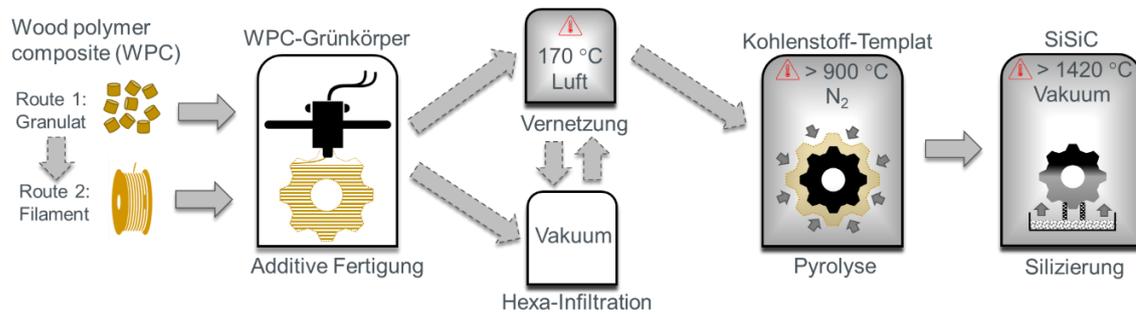


Abbildung 14: Schematische Prozessierung von SiSiC mit Vernetzung und Hexa-Infiltration vor der Pyrolyse

4.3.5 Pyrolyse

Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe wurden die Grünkörper in einem Heißwandofen (FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg, Deutschland) bei 1000 °C unter strömendem Stickstoff pyrolysiert. Bei der Umsetzung des WPC-Grünkörpers zu Kohlenstoff entstehen Zersetzungsgase, die während der Pyrolyse entweichen. Deshalb weist der Temperaturverlauf im Bereich des größten Masseverlusts (250 °C bis 650 °C) eine geringe Heizrate $< 1 \text{ K/min}$ auf. Um den Vorteil der größeren geometrischen Freiheit der additiven Fertigung nutzen zu können, wurden die Proben standardmäßig beschwerungsfrei pyrolysiert. Um die Benetzungseigenschaften und die Reaktivität des Kohlenstoffs zu steigern, wurden die Kohlenstofftemplate zusätzlich nach der Pyrolyse in einem Graphitierofen (FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg, Deutschland) bei 1600 °C in Vakuum pyrolysiert (HT-Pyrolyse).

4.3.6 Silizierung

Die Silizierung wurde in einem Kaltwandvakuumofen (FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg, Deutschland) mit Silizium (Reinheit $> 99,7 \text{ Gew.-%}$) bei Temperaturen von bis zu 1600 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde in Vakuum durchgeführt. Dafür wurden die Kohlenstofftemplate in mit Bornitrid beschichteten Tiegeln auf SiC-Pufferplatten, welche auf den Siliziumpartikeln liegen, platziert. Wie in Abbildung 15 gezeigt, wurden die Biegestäbchen mit der kleinsten Fläche direkt auf die Pufferplatte gestellt, während alle anderen Geometrien und Demonstrator-Bauteile auf Dochten auf der Pufferplatte platziert wurden.



Abbildung 15: Silizieraufbau mit Biegestäbchen und auf Dochten platzierten Demonstrator-Teilen auf einer SiC-Pufferplatte

4.4 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Arbeiten zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe und Rezepturen (Thermogravimetrische Analyse (TGA), Fließeigenschaften und Rheologie, Vernetzungsverhalten, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC)), sowie die Analyse von Probekörpern (Dichte und Porosität, Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), mechanische Prüfung und Dilatometrie) zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Prozesskette dargestellt.

4.4.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Ermittlung des Kohlenstoffrückstands der einzelnen Ausgangsstoffe und Compounds nach der Pyrolyse wurde der Masserückstand thermogravimetrisch gemessen. Das Material wurde mit einer Heizrate von 10 K/min mit dem Gerät STA449 F5 Jupiter (NETZSCH, Selb, Deutschland) auf 1050 °C unter strömendem Stickstoff erhitzt.

4.4.2 Bestimmung der Fließeigenschaften

4.4.2.1 Knetermessung

An einem Laborkneter vom Typ *MetaStation 4E* des Herstellers *Brabender* (Deutschland, Duisburg) wurden Voruntersuchungen durchgeführt, um die Rezepturauswahl einzuschränken. Die eingesetzte Maschine wird in Abbildung 16 dargestellt.

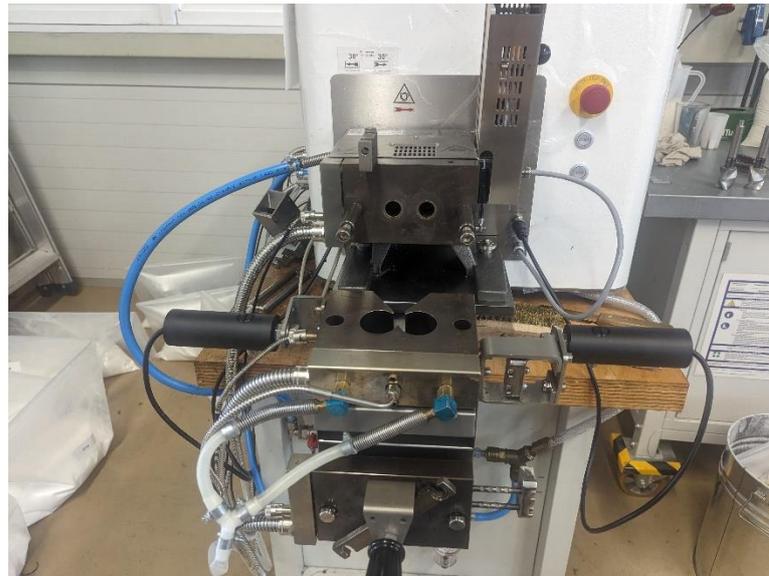


Abbildung 16: Foto des eingesetzten Messkneters

Dazu wurden die Einzelmaterialien (Gesamtmasse 50 g) händisch vorgemischt und bei den jeweiligen Verarbeitungstemperaturen für 30 min verarbeitet. Es wurden verschiedene Rezepturen untersucht, um deren thermoplastisches Verhalten bewerten zu können. Ein vorzeitiges Vernetzen des Novolaks muss ausgeschlossen werden und wurde deshalb vorab ebenfalls in den Kneterversuchen geprüft.

Die folgende Tabelle zeigt ausgewählte Rezepturen, welche in Vorversuchen mit Hilfe des Laborkneters untersucht wurden.

Tabelle 11: Zusammenfassung ausgewählter Versuchsrezepturen zur Analyse am Laborkneter.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Zusammensetzung / Gew.-%	50 Lignin 50 PLA	15 Novolak 25 Holz 60 PLA	25 Lignin 75 Novolak	15 Novolak 25 Holz 60 LDPE	15 Novolak 25 Nerolit 60 PLA	25 Frässpäne 75 Novolak

4.4.2.2 Kapillarrheometer

Um das Fließverhalten der Compounds zu analysieren, wurden ausgewählte Rezepturen charakterisiert. Dabei wurden mit Hilfe des Schmelzindex-Prüfgeräts (Göttfert Prüfmaschinen GmbH) nach DIN ISO 1133-1 die Schmelzflussraten (melt-flow-rate, MFR)-Werte der Rezepturen bei 160 °C und 190 °C bestimmt.

4.4.3 Vernetzungsverhalten

Da die Vernetzung des Novolaks mit einer Erhöhung der Viskosität einhergeht und die rheologischen Eigenschaften des Compounds für die extrusionsbasierte additive Fertigung von entscheidender Bedeutung sind, wurde diese mit verschiedenen Messmethoden untersucht.

Für die Analyse der Vernetzung mittels Rheometer und Thermogravimetrie wurde Novolak PF 0235 DP 02 und als Holzkomponente Arbocel C750 FP verwendet. Aus den beiden Ausgangspulvern wurden Mischungen mit einem Holzanteil von 0, 10, 20 und 30 Gew.-% abgewogen und mit einem Taumelmischer (Turbula T2c, Willy A. Bachhofen, Schweiz) mit 15 Umdrehungen pro Minute für 30 Minuten gemischt, um Agglomerationen zu vermeiden. Von jeder Mischung wurde eine zuvor getrocknete Variante (tr; 5 h im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C (Holz) und 40 °C (Novolak)) und eine nicht getrocknete Variante (n-tr) erstellt. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde mit einer Feuchtwage (Sartorius MA37, Sartorius AG, Göttingen) gemessen. Während die Trocknung den Feuchtigkeitsgehalt des Holz-Pulvers von $7,95 \pm 0,07$ Gew.-% auf $1,53 \pm 0,65$ Gew.-% senkte, ist der Unterschied bei dem Novolak-Pulver zu vernachlässigen ($0,52 \pm 0,32$ Gew.-% im Mittel).

4.4.3.1 Rheologie

Alle Mischungen wurden mit einem Rotationsrheometer (MCR 702, Anton Paar GmbH, Österreich) und einer Peltier-beheizten Platte und Haube (P-PTD 200 + H-PTD 200) und parallelen Einwegplatten-Geometrien (DM: 25,00 mm) vermessen. Die Messungen wurden im Oszillationsmodus mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 1 % durchgeführt. Die Pulverharze wurden bei 100 °C für 5 Minuten vorgeheizt, um ein homogenes Schmelzen und eine stabile Temperatur zu erreichen. Anschließend wurden die Proben bei einem Spaltabstand von 1,05 mm getrimmt und der Spaltabstand auf 1,00 mm verringert. Mit einer Heizrate von 10 K/min wurden die Proben von 100 °C auf 170 °C erhitzt.

4.4.4 Dichte und offene Porosität

Die Rohdichte und offene Porosität wurde nach jedem Prozessschritt anhand der Auftriebsmethode (Archimedisches Prinzip) nach DIN EN ISO 18754 bestimmt. Als Infiltrationsmedium wurde Wasser mit einigen Tropfen Oktanol verwendet, um eine ausreichende Benetzbarkeit zu gewährleisten.

4.4.5 Lichtmikroskopie und image analysis software

Für die Analyse der Mikrostruktur wurden ausgewählte Proben mit verschiedenen Druckrichtungen im WPC-Zustand, nach der Pyrolyse und im SiSiC-Zustand kalteingebettet und geschliffen und poliert. Die Mikrostruktur wurde anschließend mit dem Lichtmikroskop (DSX1000, Olympus K.K., Japan) mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen.

Darüber hinaus wurde die Software Dragonfly (Version 2024.1, Comet Technologies Canada Inc., Kanada) verwendet, um die Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramiken zu untersuchen. Dabei handelt es sich um eine Deep Learning basierte Software, in der ein Modell trainiert wurde, das jeden Pixel der Mikrostruktur-Aufnahme einer der vier Phasen Silizium, SiC, Restkohlenstoff oder Pore zuordnet (Abbildung 17).

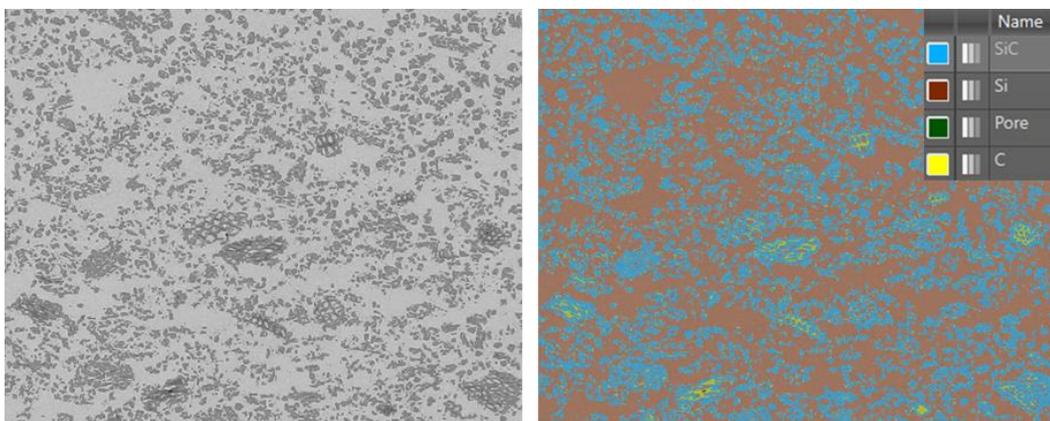


Abbildung 17: In Graustufen konvertierte Mikrostruktur (links) und durch Dragonfly durchgeführte Phasenzuordnung (rechts)

4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Von ausgewählten Proben wurden zusätzlich Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Sigma 300 VB, Zeiss AG, Oberkochen) gemacht. Dabei wurde die Detektion von zurückgestreuten Elektronen (backscattered electrons, BSE) verwendet, um die Phasenunterschiede deutlich zu erkennen. Zur eindeutigen Klärung der Phasenzuordnung wurde an ausgewählten Stellen eine energiedispersive Röntgenstrahl-Analyse (energy

dispersive X-ray analysis, EDX) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 15 kV bei einer Vergrößerung von 500x.

4.4.7 Mechanische Prüfung

Die Ermittlung der 4-Punkt-Biegefestigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN EN 843-1 entweder im as-fired oder im bearbeiteten Zustand. Dafür wurde eine Universalprüfmaschine (Inspekt table blue 5 kN, Hegewald & Peschke, Nossen, Deutschland) mit einem unteren Auflagerabstand von 40 mm und einem oberen Auflagerabstand von 20 mm verwendet. Die Hochtemperaturbiegefestigkeit wurde an einer Zwick Z050TEW in einem Rohofen bei 950 °C an Luft durchgeführt. Probengeometrie und Auflagerabstand waren gleich wie an Raumtemperatur.

Vor dieser mechanischen Prüfung wurde der E-Modul der Biegeproben zerstörungsfrei mittels Impulsanregungstechnik (impulse excitation technique, IET) gemessen. Die Messung der as-fired oder bearbeiteten Proben erfolgte in Anlehnung an ASTM E1876 unter Verwendung des GrindoSonic® MK7 (GrindoSonic, Belgien). Die Messung des E-Moduls bei Temperaturen bis zu 1200 °C an Luft wurde an einem HT-IET Gerät (RFDA 23, IMCE N.V., Belgien) an der Universität für Chemie und Technologie in Prag durchgeführt.

4.4.8 Dilatometrie

Zur Messung der thermischen Ausdehnung in Abhängigkeit von der Druckrichtung wurde ein Dilatometer (NETZSCH 402E/7, NETZSCH, Selb, Deutschland) verwendet. Die Proben wurden in Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min von Raumtemperatur auf 1000 °C erhitzt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (coefficient of thermal expansion, CTE) wurde jeweils für den Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C bestimmt. Zusätzlich wurde der Temperaturbereich von 300 bis 1000 °C untersucht, da das Hochtemperatur-Dilatometer bei geringen Temperaturen Ungenauigkeiten aufwies.

Neben der thermischen Ausdehnung wurde die Schrumpfung während der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Druckrichtung untersucht. Dafür wurde der Temperaturverlauf der Pyrolyse (Heizrate < 5 K/min in N₂) eingesetzt. Die Schrumpfungsgeometrie wurde mit einer Infill-Dichte von 95 % mit der Rezeptur 304 (28N/30H/42E) mittels Filamentdruck additiv gefertigt. Anschließend wurden je drei quaderförmige Proben aus einer Schrump-

fungs-Probe gesägt, die jeweils einer Raumrichtung entsprechen. Da die as printed Grünkörper aufgrund der aufbrachten Kraft des Dilatometers über dessen Messbereich hinaus geschrumpft sind, wurden die WPC-Proben vor der Messung thermisch vernetzt (170 °C; 1 h; 2 K/min). Vergleichend wurden diese zusätzlich mit Hexa infiltriert und vernetzt.

4.4.9 Wärmeleitfähigkeit

Mittels Laser Flash Analyse (LFA) wurde die Wärmeleitfähigkeit durch die Firma NETZSCH bestimmt.

5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten dargestellt und diskutiert. Dabei werden sowohl die Verfahrenstechnik als auch die Charakterisierungsmethoden berücksichtigt und die Verbindung zwischen den beiden hergestellt und erläutert.

5.1 Vorversuche zur Rezepturerstellung

5.1.1 Charakterisierung der Ausgangswerkstoffe

Für eine zielgerichtete Fertigung von SiSiC ist der Kohlenstoffrückstand der Ausgangswerkstoffe nach der Pyrolyse von herausragender Bedeutung. Daher wurde der Masse- und Kohlenstoffrückstand ausgewählter Ausgangswerkstoffe mittels TGA bis 1000 °C in Stickstoff gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt.

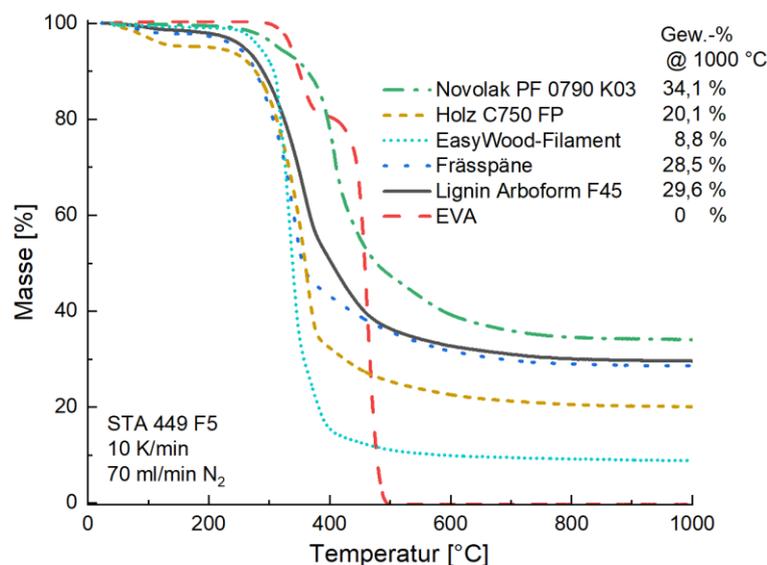


Abbildung 18: TGA ausgewählter Ausgangswerkstoffe

Deutlich wird, dass Novolak mit einer Restmasse von ca. 34 Gew.-% eine essenzielle Komponente für die Erreichung eines großen Kohlenstoffrückstand ist. Das kommerzielle WPC-Filament hingegen liefert einen geringen Kohlenstoffrückstand, da es aus 40 Gew.-% Holz und 60 Gew.-% aus PLA besteht, welches nahezu keinen Kohlenstoffrückstand aufweist. Das in diesem Projekt verwendete EVA bietet keinen Kohlenstoffrückstand. Aufgrund der zweistufigen Zersetzung in den Temperaturbereichen von 300-380

°C bzw. hauptsächlich von 420-500 °C findet die Zersetzung von EVA nach der Zersetzung der Holzpartikel (280-380 °C) statt und kann somit zur Stabilität während der Pyrolyse beitragen.

Die Verwendung von Arboform Lignin statt Holzpulver, welches aus den Bestandteilen Zellulose, Hemizellulose und Lignin besteht, führt zu einem größeren Kohlenstoffrückstand. Mit einem Masserückstand von ca. 46 Gew.-% bei 900 °C in Stickstoff weist Lignin einen deutlich größeren Masserückstand als Hemizellulose und Zellulose auf [40]. Darüber hinaus weisen die mit Phenolharz infiltrierten Frässpäne einen höheren Kohlenstoffrückstand als das reine Holz-Pulver auf.

5.1.2 Kneterversuche

In Abbildung 19 sind die Temperatur- und Drehmomentverläufe der Rezepturmischungen 1-6 (s. Tabelle 11) dargestellt.

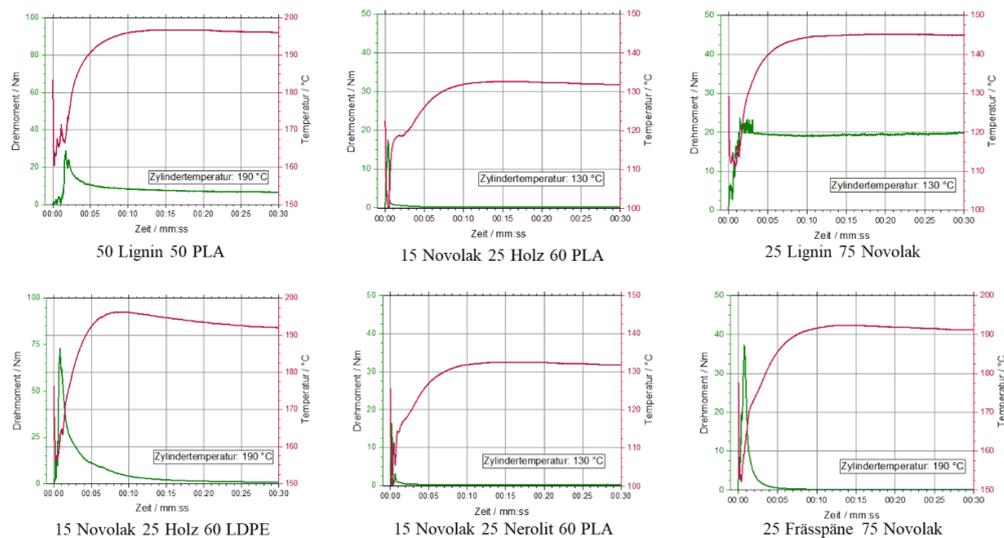


Abbildung 19: Darstellung der während der Kneterversuche aufgezeichneten Drehmoment- (grün) und Temperaturverläufe (rot) verschiedener Rezepturen

Bei allen Mischungen wurde während der Versuchsdauer kein Anstieg des Drehmoments beobachtet, der auf eine Vernetzungsreaktion hindeuten würde. Alle untersuchten Rezepturen konnten thermoplastisch verarbeitet werden und wiesen nach der Verarbeitung eine homogene Mischung der Einzelbestandteile auf. Die Verarbeitungsergebnisse dienen als Grundlage zur Versuchsplanerstellung für Versuche im Scale-up auf einem Doppelschneckenextruder zur Herstellung von Granulaten.

5.2 Compoundierung

Es konnten Verfahrens- und Prozessparameter auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder erarbeitet werden, so dass die in Tabelle 4 geplanten Rezepturen mit Ausnahme von Rezeptur 308 (kein stabiler Prozess, häufiger Strangabbruch im Wasserbad) durchgeführt werden konnten. Auch wenn die Stränge aufgrund des hohen Feststoffanteils nur teilweise homogene Oberflächen aufwiesen, konnte durch Kaltabschlag ein gleichförmiges Zylindergranulat erhalten werden (Abbildung 20).



Abbildung 20: Foto der extrudierten WPC-Stränge und des erhaltenen Granulats nach Kaltabschlag

Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht, indem Compounds hergestellt wurden, welche einen deutlich gesteigerten Holzanteil aufwiesen. Bereits bei der Verarbeitung der Rezepturen der ersten Compoundierrunde konnten Trends festgestellt werden. So zeigten sich starke Abhängigkeiten der Verfahrensparameter von der eingesetzten Rezeptur. Die Schmelztemperatur schwankte beispielsweise zwischen 130 °C für Rezeptur 301 und 190 °C für Rezeptur 307. Die Werte für Schmelzedruck und Drehmoment schwankten ähnlich stark. Insgesamt konnte festgestellt werden, dass ein erhöhter Holzanteil zu einem Anstieg der Verfahrensparameter führt. Ursache dafür ist der Einfluss des gesteigerten Holzanteils auf die Viskosität. Diese wird durch das zusätzliche Holz deutlich erhöht und resultiert damit in einer weniger fließfähigen Schmelze, die zu einer Erhöhung der Verfahrensparameter führt. Gegensätzlich wirkt sich ein erhöhter Novolakanteil aus. Da der Novolak im unvernetzten Zustand eine sehr geringe Viskosität aufweist, erhöht er die Fließfähigkeit der Schmelze und reduziert dadurch die Verfahrensparameter. Die Verfahrensparameter der zweiten Compoundierrunde verhielten sich ähnlich. Auch hier konnten

die bereits beobachteten Trends für steigende Holzadditivanteile und Novolakanteile bestätigt werden. Zusätzlich wurden für PLA als thermoplastische Matrix tendenziell höhere Werte gemessen als für LDPE. Die Wahl des Holzadditivs hatte nur einen geringen Einfluss auf die Verfahrensparameter, wobei keine Korrelation festgestellt werden konnte. Im Rahmen der Compoundierversuche wurde die Einarbeitung eines maximalen Holzanteils von 40 % realisiert, da ein größerer Holzanteil nicht nur die Compundierung erschwert hätte, sondern auch für die nachfolgenden Prozesse der Filamentextrusion und Additiven Fertigung eine große Hürde dargestellt hätte.

5.2.1 TGA der Compounds

In Tabelle 12 ist der Masserückstand für alle Rezepturen bei 1000 °C in Stickstoff aufgezeigt. Für die Rezepturen 301-311 wurde deutlich, dass der Anstieg des Holzanteils einen geringen Einfluss auf den Masserückstand hat, da dabei gleichzeitig der Novolak-Anteil reduziert wurde. Die Rezepturen 301-303 zeigen aufgrund des höheren Novolak-Anteils (N:E-Verhältnis von 3:2) einen größeren Masserückstand als die vergleichbaren Rezepturen 304-306 (N:E-Verhältnis 2:3). Das in Compoundierrunde 2 eingesetzte Nerolit führte zu einem deutlichen Anstieg des Masserückstands (z.B. 321 im Vergleich zu 320), da sich die Masse des hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehenden Nerolits während der Pyrolyse kaum reduzierte. Auch das Ersetzen des Holzpulvers durch Lignin oder Frässpäne erhöht den Masserückstand (325A und 328 im Vergleich zu 320).

Tabelle 12: Mittels TGA gemessener Masserückstand der compoundingierten Granulate bei 1000 °C in Stickstoff (G: Gleitmittel, L: Lignin)

Rezeptur		Masserückstand / %
301	N42/H30/E28	19,5
302	N36/H40/E24	20,1
303	N30/H50/E20	20,0
304	N28/H30/E42	14,5
305	N24/H40/E36	13,6
306	N20/H50/E30	14,8
307	N16/H60/E24	16,2
309	N30/H40/E30	17,1

310	N24/H40/E36/G0	14,9
311	N24/H40/E36/G4	15,6
320	N28/H30/LDPE42	15,8
321	N28/H15/Nerolit15/LDPE42	28,3
322A	N20/H20/Nerolit20/LDPE40	27,3
322B	N24/H20/Nerolit20/LDPE36	30,4
323	N26,7/Nerolit20/LDPE53,3	23,3
324	N19,8/Nerolit40/LDPE40,2	40,3
325A	N28/L30/LDPE42	18,2
325B	N30/L40/LDPE30	20,5
326	N28/L15/Nerolit15/LDPE42	24,4
327	N24/L20/Nerolit20/LDPE36	28,1
328	N28/Späne30/LDPE42	18,8
330	N24/Späne20/Nerolit20/LDPE36	30,8
331	N28/H30/PLA42	19,8
332	N24/H40/PLA36	19,3
333	N24/H20/Nerolit20/PLA36	30,4
334	N24/L20/Nerolit20/PLA36	32,2
335	N28/L30/PLA42	23,3

Um den Einfluss der Wahl des thermoplastischen Binders analysieren zu können, sind die TG-Kurven der Rezepturen 304, 320 und 331 in Abbildung 21 dargestellt. Während die Pyrolyse mit den EVA- und LDPE-enthaltenden Rezepturen zweistufig verläuft, findet die Pyrolyse mit PLA als thermoplastischem Binder einstufig statt. Darüber hinaus verschiebt sich dabei der Hauptmasseverlust zu niedrigeren Temperaturen. Insgesamt führt der Einsatz von PLA zu einem höheren Masserückstand bei 1000 °C als die Verwendung von EVA und LDPE.

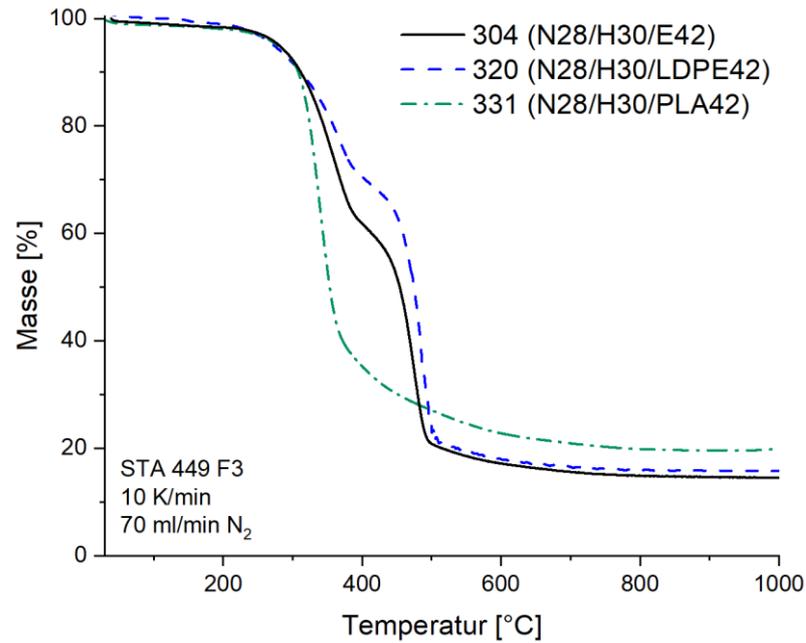


Abbildung 21: TG-Kurven der Rezepturen 304, 320 und 331 mit verschiedenen polymeren Matrices

5.2.2 Untersuchung der Schmelzflussrate

Um die Viskosität zu charakterisieren und damit die Verarbeitbarkeit bei bestimmten Temperaturen abschätzen zu können, wurden vier vielversprechende Compounds bezüglich ihres Fließverhaltens untersucht. Dazu wurden MFR-Messungen durchgeführt. Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

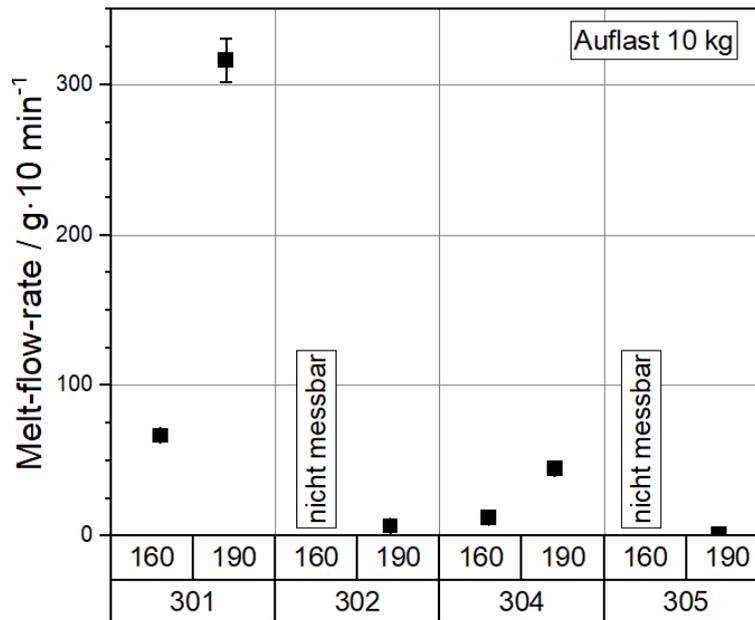


Abbildung 22: Schmelzflussraten der Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 302 (N36/H40/E24), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36).

Die Ergebnisse zeigen die Einflüsse der unterschiedlichen Rezepturbestandteile auf die Viskosität des jeweiligen Compounds. So erzielte ein erhöhter Holzanteil größere MFR-Werte. Da das Holz im Prozess nicht aufschmilzt und sich verflüssigt, trägt ein höherer Anteil dieser nicht verflüssigten Substanz zu einem größeren Feststoffanteil und damit zu einer erhöhten Viskosität bei. Den umgekehrten Einfluss hat eine Erhöhung des Novolak-Anteils. Da dieser im nicht vernetzten Zustand sehr niedrigviskos vorliegt, erhöht er die Schmelzflussrate signifikant.

5.3 Filamentextrusion

Bei den Filamentextrusionsversuchen konnte festgestellt werden, dass ein homogener Filamentaustrag für alle Rezepturen eine große Herausforderung darstellte. Schon beim Einziehen des Materials traten Schwierigkeiten auf, da bei allen untersuchten Rezepturen Bartbildung auftrat. Die Herstellung von Filamenten mit einem Durchmesser von 1,75 mm war nur mit der Rezeptur 304 möglich. Bei höheren Holzanteilen (> 30 Gew.-%) konnten keine stabilen Prozessparameter für einen Filamentdurchmesser von 1,75 mm entwickelt werden. Der hohe Holzfasernanteil führte zu häufigen Filamentabbrüchen, zu hohen Drücken an der Extruderdüse und dem Erreichen des Drehmomentlimits des Extruders trotz sehr geringer Schneckendrehzahl und eines niedrigen Gesamtdurchsatzes. Somit war die kontinuierliche Extrusion eines Filaments nicht möglich. Um auch mit höheren Holzanteilen Filamente herzustellen, wurden Versuche mit einem Zieldurchmesser

von 2,85 mm durchgeführt. Mit der Steigerung des Durchmessers konnte das Prozessfenster vergrößert werden und weitere Materialrezepturen zu einem Filament verarbeitet werden. In Tabelle 13 werden die Materialien dargestellt, welche zu einem Filament verarbeitet werden konnten.

Tabelle 13: Zusammenfassung der erfolgreich zu Filament verarbeiteten Rezepturen

Probe	Anteil No- volak / %	Anteil EVA / %	Anteil Holz / %	Anteil Gleit- mittel / %	Filament 1,75 mm	Fila- ment 2,85 mm
304	28	42	30	2	✓	✓
305	24	36	40	2	✗	✓
310	24	36	40	0	✗	✓
311	24	36	40	4	✗	(✓)

Die Filamentproduktion aller Compounds wurde mittels Toleranzüberwachung aufgezeichnet (dreiachsiger Lasermesskopf ASER 2050 T; Sikora, Bremen). In

Abbildung 23: Durchmesser-Messwerte über die Zeit für die Filamentextrusion von Rezeptur 304

ist das Durchmesserprotokoll von Rezeptur 304 über 11,6 Minuten Laufzeit dargestellt.

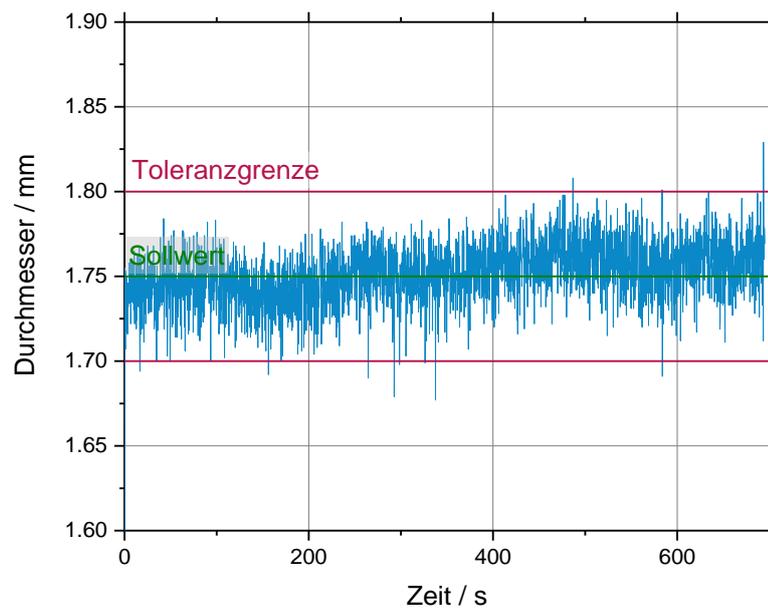


Abbildung 23: Durchmesser-Messwerte über die Zeit für die Filamentextrusion von Rezeptur 304

Die Toleranzabweichung von $\pm 0,05$ mm wurde nur wenige Male überschritten, was die Grundlage für einen gleichmäßigen Filamentdruck darstellt. Die Rundheit der Filamente sowie die Oberflächenqualität sind beispielhaft in Abbildung 24 dargestellt.

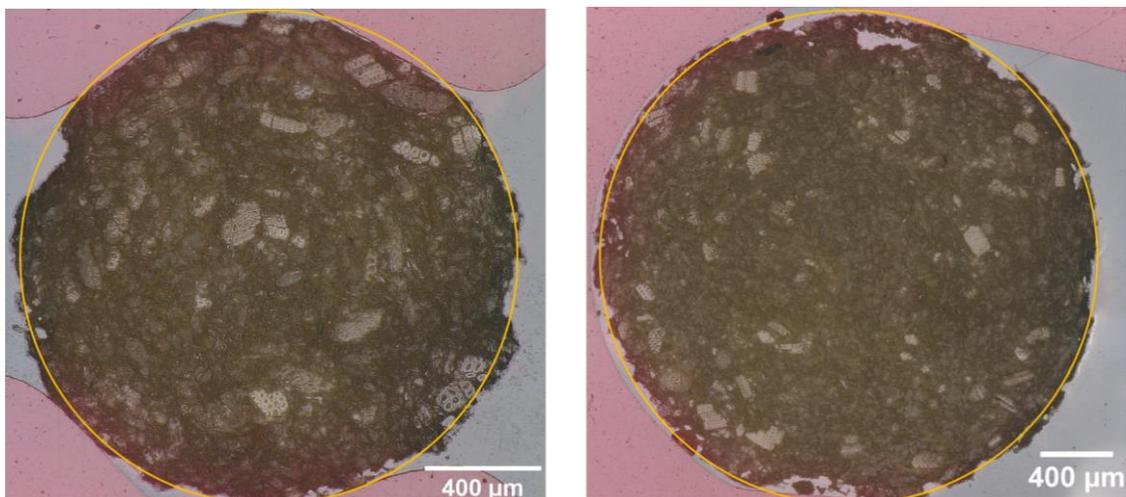


Abbildung 24: Filamentquerschnitt für 1,75 mm (links) und 2,85 mm (rechts) Filamentdurchmesser

Die Filamentextrusionsversuche mittels 3devo wurden nach einigen Versuchen mit den Rezepturen geringerer Füllstoffanteile abgebrochen, da schon die geringen Holzanteile keine verwertbaren Filamente produzierten, sondern im Gegenteil die Düse verstopften. Zur Reinigung des 3devo musste dieser aufwendig auseinandergebaut werden. Aufgrund

des Ausbleibens positiver Resultate und des enormen Aufwands zur Reinigung nach einem Versuchspunkt wurde von weiteren Filamentextrusionsversuchen am 3devo abgesehen.

Das Unternehmen 3dk Berlin führte ebenfalls Filamentextrusionsversuche anhand von vier Rezepturen durch, darunter auch zwei Rezepturen der zweiten Compoundierunde. Für alle vier Rezepturen konnte Filament extrudiert werden. Der hohe Füllgrad und Feststoffanteil führten jedoch dazu, dass sich die Schmelze im Prozess nicht verstrecken ließ. Daher konnte kein stabiler Prozess mit konstantem Maß gewährleistet werden. Zusätzlich dazu verhielten sich die Filamente nach dem Abkühlen sehr spröde. Dies stellt eine weitere Folge des hohen Füllstoffanteils dar und führte dazu, dass kein Aufwickeln der Filamente möglich war, ohne diese dabei zu zerbrechen. Da in diesem Zusammenhang vor allem die geringe Flexibilität des Filaments den limitierenden Faktor darstellte, wurde zusätzlich der Einfluss einer erhöhten Temperatur auf das von 3dk extrudierte Filament am SKZ untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen die Fotos in Abbildung 25.

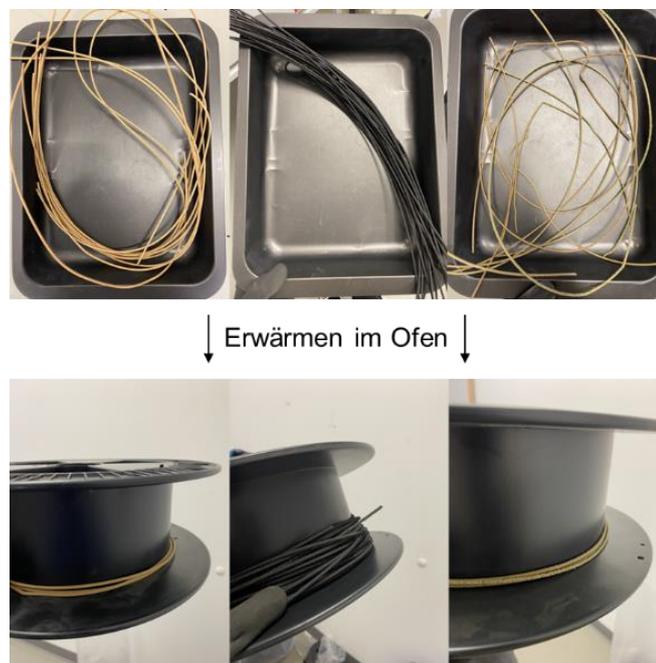


Abbildung 25: Stränge der Rezepturen 306, 322 und 328 vor dem Erwärmen und aufgewickelt nach dem Erwärmen

In den oberen Fotos sind die extrudierten Stränge der Rezepturen 306, 322 und 328 abgebildet, welche aufgrund ihrer Sprödigkeit keine stärkere Biegung und damit kein Aufwickeln zuließen. Nach Erwärmung auf 80 °C konnten die Filamente der drei Rezepturen

auf übliche Spulen aufgewickelt werden. Die aufgewickelten Filamente zeigen die unteren Bilder (Abbildung 25).

5.4 Additive Fertigung

5.4.1 Fused Granular Fabrication

In den Versuchen auf dem neu entwickelten FGF-Drucker konnten keine stabilen Prozessparameter entwickelt werden. Die Materialien der ersten Compoundierrunde können durch die Einschnecke nur sehr schwer und ungleichmäßig eingezogen werden. Die Beschickung des Extruders über die verschiedenen Trichter war sehr ungleichmäßig. Das weiche, zylinderförmige Granulat führte dort zu Verstopfungen auf Grund der geringen Rieselfähigkeit. Somit konnte nur die Rezeptur 304 (N28/H30/E42) erfolgreich verarbeitet werden. Dabei wurden Biegestäbchen und stufenförmige Probekörper hergestellt (Abbildung 26).



Abbildung 26: Fotos der mittels FGF hergestellten stufenförmigen Probekörper und Biegestäbchen

Die Rezepturen der zweiten Compoundierrunde wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit im FGF-Verfahren untersucht. Keine der Rezepturen konnte im FGF-Verfahren am SKZ erfolgreich verdrückt werden. Hier stellte bereits die Extrusion aufgrund des hohen Füllstoffgehalts ein Problem dar. Selbst bei erfolgreicher Extrusion konnte jedoch keine Schichthftung realisiert werden, sodass die Ergebnisse maximal aus 1-2 Schichten bestanden. Die folgende Abbildung 27 zeigt beispielhaft die Ergebnisse von zwei Baujobs.

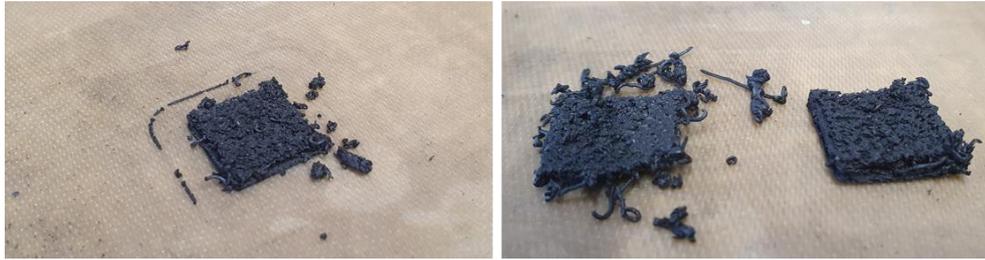


Abbildung 27: Aus inhomogener Extrusion und mangelnder Schichthftung resultierende Ergebnisse im FGF-Prozess

Hier sind eindeutig kleinere Compound-Stücke zu sehen, die anschaulich machen, dass die Haftung durch den hohen Feststoffanteil stark beeinträchtigt ist. Außerdem zeigen die Stücke auch die inhomogene und instabile Materialeextrusion auf, die für alle Rezepturen beobachtet wurde. Trotz Temperaturerhöhung (Heizung der Bauplatte und der Düse) und der Variation der Druckgeschwindigkeit konnte keine signifikante Verbesserung der Druckergebnisse erzielt werden.

Zusätzlich zu den Druckversuchen am SKZ wurden auch bei Naddcon Granulatdruckversuche durchgeführt. Hierbei wurde eine Machbarkeitsstudie zur Druckbarkeit der Rezeptur 326 durchgeführt, im Rahmen derer eine erfolgreiche Probekörperherstellung von 15 x 15 mm Würfeln (Abbildung 28) demonstriert werden konnte.

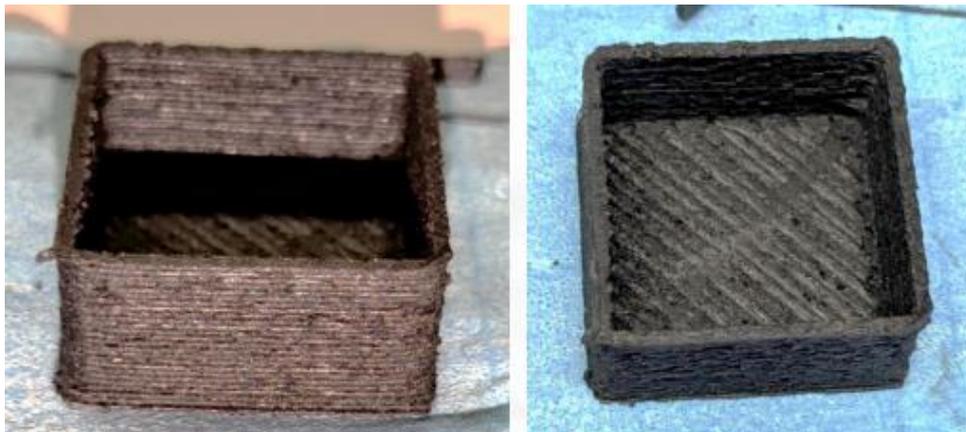


Abbildung 28: Von der Firma Naddcon erfolgreich mittels FGF hergestellte WPC-Probekörper. Durch Abstimmung der Parameter Temperatur, Extrusionsmenge und Bewegungsgeschwindigkeit aufeinander wurden sowohl eine gleichmäßige Extrusion als auch eine ausreichende Schichthftung realisiert.

Zusätzlich wurden Probekörper aus den Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) durch die Fa. 3DCeram mittels FGF additiv gefertigt (Abbildung 29). Die Rezeptur 306 (N20/H50/E30) konnte aufgrund des größeren Holz-Anteils nicht verarbeitet werden, da das Material bei der verwendeten Düsentemperatur nicht extrudiert werden konnte und bei höheren Temperaturen verbrannt wurde.

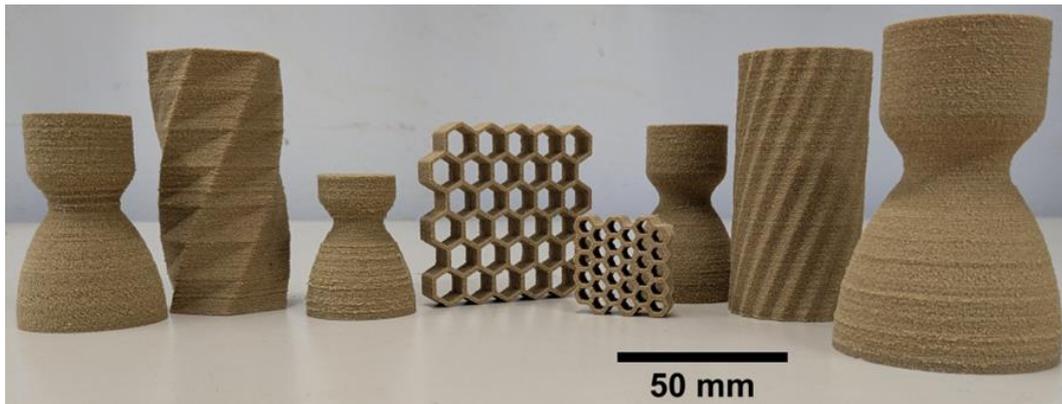


Abbildung 29: Mittels FGF additiv gefertigte WPC-Grünkörper aus Rezeptur 301 (N42/H30/E28) (Fa. 3DCeram)

5.4.2 Fused Filament Fabrication

Für die Rezeptur 304 (1,75 mm) konnten Verfahrensparameter auf dem Filamentdrucker entwickelt werden, welche die Herstellung von Bauteilen mit einer hohen Formtreue und Reproduzierbarkeit ermöglicht. Folgende Prozessparameter konnten erarbeitet werden: Düsentemperatur 215 °C, Druckbetttemperatur 55 °C, Extrusionsfaktor 1,05, Extrusionsgeschwindigkeit 20 mm/s, Schichthöhe 0,2 mm. Die Probekörper zur Pyrolyse sind in Abbildung 30 dargestellt.



Abbildung 30: Additiv gefertigte (FFF) Probekörper auf Basis von Rezeptur 304: Biegestäbchen (mit Strangablage 90° zur Längsrichtung) (links) und Treppengeometrie (Strangablage 45° alternierend) (rechts)

Werden die Ergebnisse der Granulatdruck- und Filamentdruckversuche miteinander verglichen, so kann festgestellt werden, dass Rezeptur 304 in beiden Fällen verarbeitet werden konnte, was dafürspricht, dass sich diese Rezeptur generell für die extrusionsbasierte Additive Fertigung eignet. Jedoch zeigten sich prozessbasierte Unterschiede bei den Baujobs. Während die granulatbasierten Druckversuche weniger Zeit benötigten, konnten mittels Filamentdruck glattere, homogenere Bauteiloberflächen erzielt werden. Um auch die Umsetzung komplexerer Bauteile zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den benötigten Probekörpern auch Demonstratorbauteile und eine Würfelgeometrie hergestellt. Die produzierten Bauteile zeigt Abbildung 31.



Abbildung 31: Mittels FFF produzierte Demonstratorbauteile

Die Abbildung der Demonstratorbauteile zeigt, dass anhand geeigneter Rezepturen auch die Herstellung komplexerer Bauteile möglich war und demonstriert damit die Eignung des gewählten Ansatzes zur Grünkörperherstellung und der hergestellten Rezepturen.

Darüber hinaus konnten die Rezepturen 304 (N28/H30/E42), 305 (N24/H40/E36) und 310 (wie 305 ohne Gleitmittel) am CME mit dem 2,85 mm-Filament gedruckt werden. Da es sich bei dem verwendeten 3D-Drucker um einen Bowden-Drucker handelt, ist das Wegknicken des aufgrund des EVA-Anteils flexiblen Filaments vermehrt aufgetreten. Das sogenannte Filament-Buckling ist beispielhaft in Abbildung 32 dargestellt. Dennoch

konnten Biegestäbchen und Demonstrator-Teile nach Anpassung der Druckparameter (Tabelle 9) zuverlässig additiv gefertigt werden.

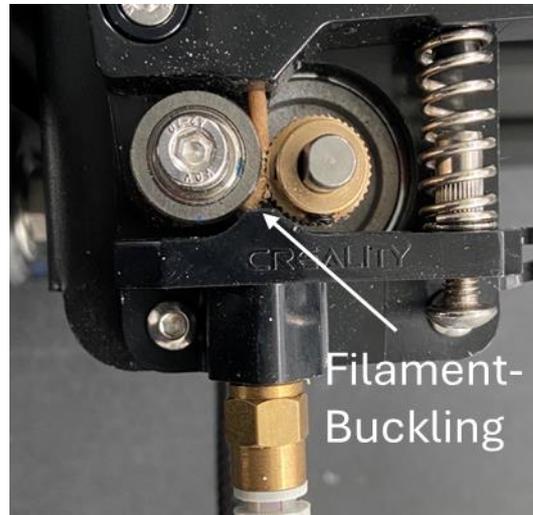


Abbildung 32: Filament-Buckling im FFF-Prozess

5.5 Untersuchung des Vernetzungsverhaltens

5.5.1 Rheometer-Analyse

Die Ergebnisse der Rheometermessung sind in Abbildung 33 dargestellt. Deutlich ist, dass die komplexe Viskosität mit steigendem Holzpulver-Anteil zunimmt. Mit ansteigender Temperatur nimmt die komplexe Viskosität zunächst ab, um im weiteren Temperaturverlauf wieder anzusteigen. Da die komplexe Viskosität logarithmisch aufgetragen ist, steigt die Zunahme mit wachsendem Holzanteil. Bei den Mischungen mit 20 und 30 Gew.-% Holzpulver ist die komplexe Viskosität bei 170 °C größer als bei 100 °C, was im Widerspruch zu dem Viskositätsverlauf des reinen thermoplastischen Novolaks steht. Dieses Phänomen lässt sich entweder durch eine (teilweise) chemische Vernetzung des Novolaks mit Holz oder mit der Infiltration des niedrigviskosen Novolaks in die Holzzellen erklären. In der Literatur sowie im Vorgängerprojekt WPC II sind Hinweise auf beide Erklärungsansätze zu finden. Des Weiteren wird ein Anstieg der komplexen Viskosität durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit deutlich (Abbildung 33).

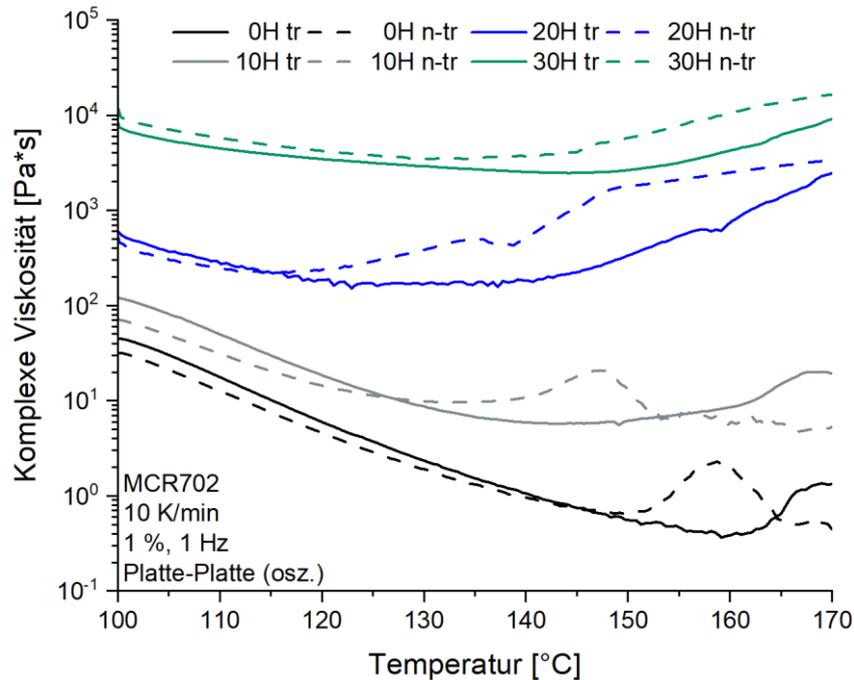


Abbildung 33: Komplexe Viskosität von Novolak-Holzpulver-Mischungen von 100 bis 170 °C. Der in Abbildung 34 dargestellte Anstieg des Spaltabstands der 20 und 30 Gew.-% Holzanteil-Mischungen während der Rheometer-Messung lässt auf eine chemische Vernetzung schließen. Die Vernetzung des Novolaks ist mit dessen Schäumen und somit einem Anstieg des Spaltabstands verbunden [41]. Eine physikalische Infiltration des Novolaks in die Holzzellen kann den Anstieg des Spaltabstands nicht erklären. Die leichte Abnahme des Spaltabstands im Temperaturverlauf der beiden 0 Gew.-% und der trockensten 10 Gew.-% Holzanteil-Mischungen (0H tr, 0H n-tr, und 10H tr) lässt sich mit der Reduktion der Viskosität des Novolaks mit steigender Temperatur erklären, die mit einem Herausfließen des Novolaks aus dem Messbereich zwischen den Platten verbunden ist.

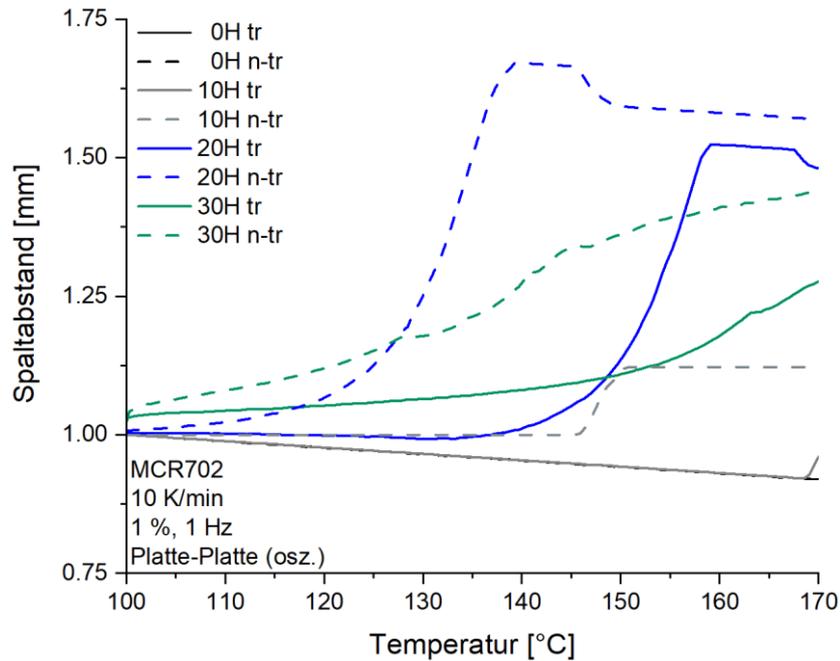


Abbildung 34: Spaltabstand von Novolak-Holzpulver-Mischungen von 100 bis 170 °C

Da eine Vernetzung des Novolaks auch mit einer Zunahme des Restkohlenstoffgehalts nach einer Pyrolyse verbunden ist [41], wurde der Masserückstand mittels Thermogravimetrie bis 1000 °C in Stickstoff gemessen. Tabelle 14 zeigt den Masserückstand der einzelnen Pulvermischungen sowie der vernetzten Mischungen (Abbildung 35). Aufgrund des nicht zu vernachlässigenden Feuchtegehalts des Holzpulvers wurde die Restmasse im Temperaturbereich von 150 bis 1000 °C betrachtet. Anhand des Masserückstands von Novolak und des Masserückstands des Holzpulvers von ca. 24,9 Gew.-% lässt sich der theoretische Masserückstand der Pulvermischung berechnen. Aufgrund des geringeren Kohlenstoffrückstands von Holz im Vergleich zu Novolak müsste der Masserückstand der Mischungen mit steigendem Holzanteil theoretisch abnehmen. Die Differenz des berechneten und tatsächlich gemessenen Werts zeigte jedoch, dass der Masserückstand der 20 und 30 Gew.-% Holzanteil Mischungen steigt und folglich eine chemische Vernetzung stattgefunden hat.

Tabelle 14: Masserückstand von Novolak-Holz-Pulvermischungen und vernetzte Mischungen im Bereich von 150 bis 1000 °C (10 K/Min, N₂)

Material	Pulvermischung / Gew.-%	Vernetzte Mischung / Gew.-%	Berechnet* / Gew.-%	Differenz (berechnet – vernetzt) / %P
N100/H0	37,2	39,5	39,5	0
N90/H10	36,0	37,2	38,0	0,8
N80/H20	37,8	39,9	36,6	-3,3
N70/H30	35,6	38,3	35,1	-3,2

*= (Novolak-Anteil · Masserückstand vernetzter Novolak) + (Holzanteil · Masserückstand Holz (24,9 Gew.-%))

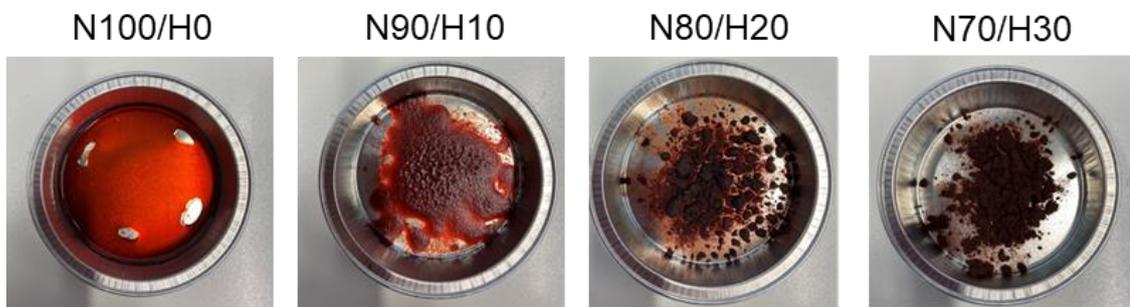


Abbildung 35: Vernetzte Novolak-Holz-Mischungen

Allerdings schließt diese Erkenntnis eine physikalische Infiltration der Holzpartikel mit dem niedrigviskosen Novolak nicht aus. Deshalb wurde zusätzlich eine EDX-Analyse eines Holzpartikels im SiSiC-Zustand durchgeführt. Eine REM-Aufnahme des Holz-Partikels ist in Abbildung 36 und die zugehörige Auswertung der EDX-Analyse in Tabelle 15 dargestellt. Spot 2 zeigt, dass die Holzzelle von einer SiC-Schicht umgeben ist. Das detektierte Aluminium könnte aus einer Verunreinigung des Siliziums hervorgehen. Da innerhalb des Holzpartikels zu 97 Gew.-% Kohlenstoff detektiert wurde, kann darauf geschlossen werden, dass das niedrigviskose Novolak bei der Compoundierung die Holzzellen teilweise infiltriert hat und während der Pyrolyse zu Kohlenstoff umgewandelt wurde.

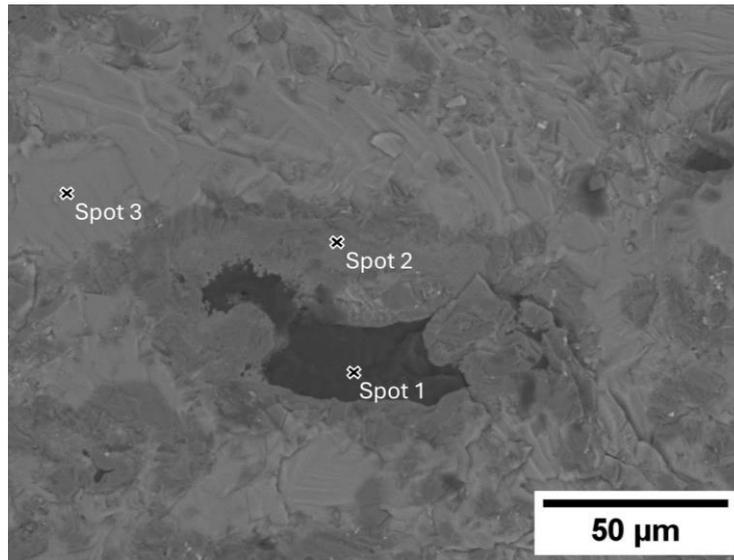


Abbildung 36: REM-Aufnahme von SiSiC basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42) mit gemessenen EDX-Stellen

Tabelle 15: EDX-Analyse von SiSiC basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42)

	Element	Masse / %	Atom / %	Fehler / %
Spot 1	C	97,08	97,88	7,34
	Si	0,26	0,11	9,41
	O	2,66	2,01	13,64
Spot 2	C	23,95	42,40	12,69
	Si	75,10	56,85	2,67
	Al	0,95	0,75	5,46
Spot 3	Si	100,00	100,00	2,51

Die Untersuchung des Vernetzungsverhaltens und der rheologischen Eigenschaften von Novolak in der Anwesenheit von Holz zeigen, dass eine teilweise chemische Vernetzung des Novolaks stattfindet. Dies stellt für die extrusionsbasierte Additive Fertigung eine Herausforderung dar, da eine Aushärtung des Novolaks, welches ein erneutes Aufschmelzen verhindert, zur Verstopfung des Extruders führen kann. Diese Tatsache macht den zusätzlichen Einsatz einer wiederaufschmelzbaren Polymer-Matrix notwendig.

Darüber hinaus führt die physikalische Infiltration der Holzpartikel mit Novolak zu einem starken Anstieg der Viskosität und zeigt, dass eine vorgestellte Infiltration der Holzpartikel in Form der hier verwendeten Frässpäne für die Additive Fertigung vorteilhaft sein kann.

5.6 Pyrolyse

Die additiv gefertigten Probekörper sowie die gepressten Platten wurden anschließend ohne Beschwerung am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe in Form einer Pyrolyse weiter prozessiert.

5.6.1 Formstabilität

Die WPC-Platten konnten nicht formstabil pyrolysiert werden, da es während der Pyrolyse zum Aufblähen der Platten gekommen ist (Abbildung 37). Biegestäbchen ($60 \times 7 \times 5 \text{ mm}^3$) konnten mit denselben Druckparametern formstabil pyrolysiert werden. Um diese Diskrepanz zu ergründen, wurde die offene Porosität beider Geometrien verglichen. Bei einer Infill-Dichte von 95 % wurde bei den 0° -Biegestäbchen eine offene Porosität von $29,3 \pm 0,8 \%$ gemessen, während die Platten eine offene Porosität von $8,5 \pm 0,9 \%$ aufwiesen.

Auch die Platten mit einer Infill-Dichte von 85 % und einer offenen Porosität von $25,9 \pm 4,8 \%$ bei 0° bzw. $26,6 \pm 1,1 \%$ bei einer quasi-isotropen Druckrichtung zeigten eine Blasenbildung nach der Pyrolyse. Dies zeigt, dass eine ausreichende offene Porosität im WPC-Zustand für eine blasenfreie Pyrolyse der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) eine Voraussetzung darstellt. Der Wert dieser offenen Porosität ist abhängig von der jeweiligen Geometrie und erfordert eine Anpassung der Druckparameter bei unterschiedlichen und insbesondere größeren Geometrien.



Abbildung 37: Deformierte, pyrolysierte Platten basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42)
Testweise wurden Biegestäbchen der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) während der Pyrolyse mit ca. 20 g/cm^3 beschwert. Dies führte zu einer Reduzierung der Höhe bei gleichzeitiger

Vergrößerung der Breite (Abbildung 38). Die Rohdichte der SiSiC-Biegestäbchen betrug $2,55 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ für die beschwerten und $2,54 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ für die nicht beschwerten Biegestäbchen. Aufgrund des nicht erkennbaren Vorteils der Beschwerung in Verbindung mit einer bei der additiven Fertigung von komplexen Geometrien nicht erwünschten Beschwerung, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

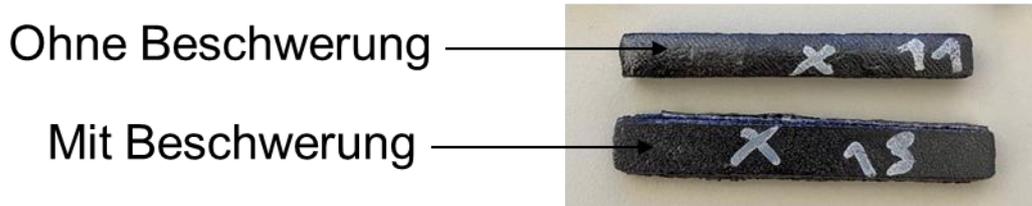


Abbildung 38: SiSiC-Biegestäbchen aus Rezeptur 304 (N28/H30/E42) mit und ohne Beschwerung in der Pyrolyse

Zur Abschätzung der Pyrolysierbarkeit mit reduziertem Zeit- und Kostenaufwand wurden die Rezepturen der zweiten Compoundierunde und der Rezeptur 302 in Form von gepressten Platten pyrolysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Die Rezepturen 302, 320 und 331-333 zeigten eine ausreichende Handhabbarkeit und Formstabilität. Die Blasenbildung, die bei den Platten 331 und 332 (Abbildung 40) sichtbar war, würde vermutlich aufgrund der bei der additiven Fertigung größeren offenen Porosität verhindert werden.

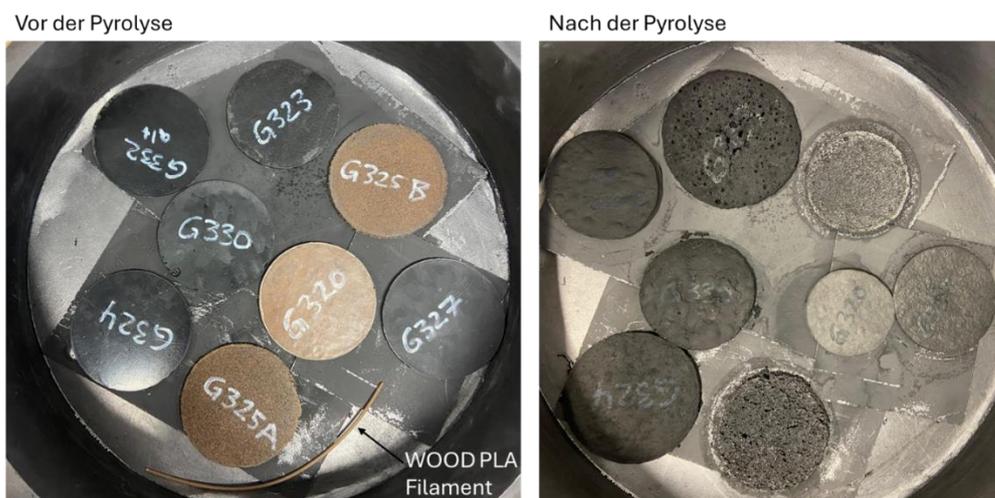


Abbildung 39: Gepresste Platten vor (links) und nach (rechts) der Pyrolyse.



Abbildung 40: Pyrolysierte Platten der Rezeptur 302 und 331 bis 335

Tabelle 16 zeigt die offene Porosität und die Rohdichte der pyrolysierbaren Platten vor und nach der Pyrolyse sowie nach der HT-Pyrolyse. Deutlich wird, dass die Verwendung von PLA im Vergleich zu EVA und LDPE zu einer geringeren offenen Porosität und einer größeren Rohdichte nach der Pyrolyse führt. Somit stellt die Verwendung von PLA als thermoplastischer Binder eine vielversprechende Alternative zu EVA dar. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die HT-Pyrolyse bei 1600 °C in Vakuum zu einer Reduzierung der offenen Porosität und der Rohdichte führte.

Tabelle 16: Mit Archimedes ermittelte offene Porosität und Rohdichte gepresster Platten vor und nach der Pyrolyse sowie nach der HT-Pyrolyse.

Rezeptur	Zusammensetzung	Messwert	WP C	pyrolysiert	HT-pyrolysiert
302	N36/H40/E24	Offene Porosität / %	5,4	69,9	63,7
		Rohdichte / g/cm ³	1,14	0,55	0,49
320	N28/H30/LDPE42	Offene Porosität / %	3,3	75,1	68,7
		Rohdichte / g/cm ³	1,09	0,46	0,44
331	N28/H30/PLA42	Offene Porosität / %	0,7	47,7	33,8

		Rohdichte / g/cm ³	1,30	0,95	0,91
332	N24/H40/PLA36	Offene Porosität / %	0,8	52,4	36,6
		Rohdichte / g/cm ³	1,31	0,89	0,87
333	N24/H20/Nerolit20/PLA36	Offene Porosität / %	0,8	43,2	20,2
		Rohdichte / g/cm ³	1,34	1,05	1,00

Die Grünkörper der Rezeptur 326 (N28/L15/Nerolit15/LDPE42) wurden während der Pyrolyse verformt und wiesen nach der Pyrolyse eine sehr geringe Handhabbarkeit auf (Abbildung 41). Wie deutlich zu erkennen ist, haben sich die Proben während der Pyrolyse aufgrund des Aufschmelzens der Matrix verformt. Auch der Versuch einer der Pyrolyse vorgeschalteten Vernetzung der Proben bei 170 °C (2 K/min; 1 h) resultierte in einer Verformung der Proben.

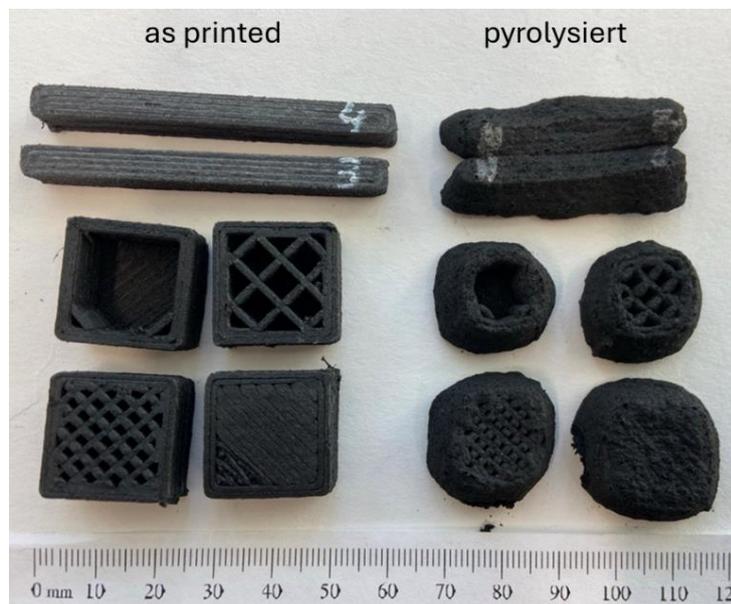


Abbildung 41: Grünkörper der Rezeptur 326 (N28/L15/Nerolit15/LDPE42) vor (links) und nach (rechts) der Pyrolyse

Wie aus Abbildung 42 hervorgeht, eignen sich kommerzielle, mit bis zu 40 Gew.-% Holz gefüllte Filamente nicht zur Pyrolyse. Aufgrund des geringen Kohlenstoffrückstands von PLA oder anderen Thermoplasten, die im FFF-Verfahren verwendet werden, ist nach der Pyrolyse keine ausreichende Menge an Kohlenstoff vorhanden. Auch das Holz-Filament WOOD PLA, welches mit einem Holzstaub-Anteil von 50 % beworben wird, konnte nicht erfolgreich pyrolysiert werden, da der Rückstand zu gering war (Abbildung 39). Deutlich wird, dass Filamente, die auf thermoplastischen Polymeren mit Holzanteilen bis zu 50 Gew.-% basieren, nicht für eine formstabile Pyrolyse geeignet sind, sondern dass

ebenso Novolak mit seinem vergleichsweise hohen Kohlenstoffrückstand nötig ist, um additiv gefertigte Teile formstabil zu pyrolysieren.

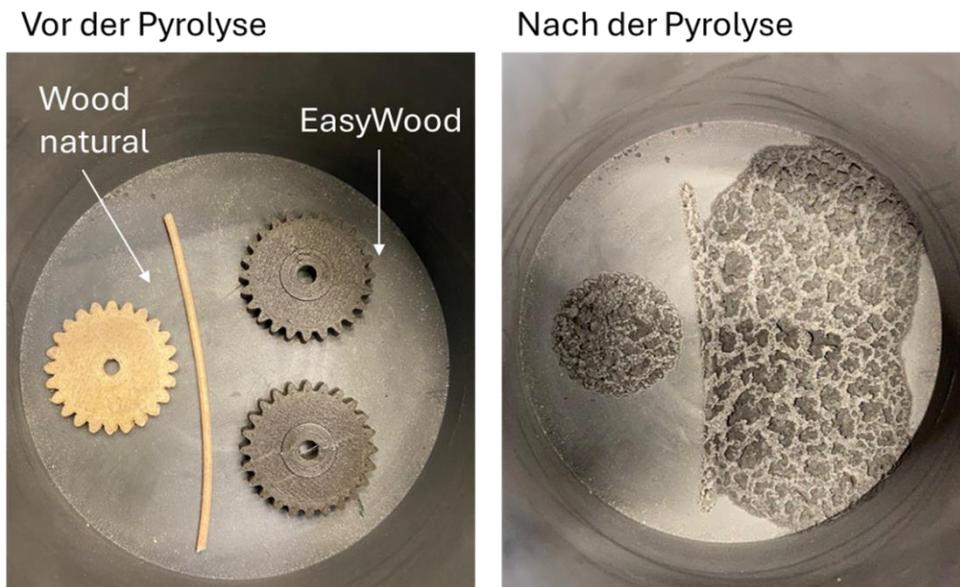


Abbildung 42: Pyrolyseverhalten kommerzieller, holzgefüllter Filamente

5.6.2 Schrumpfung

Die mittels Dilatometrie gemessene, temperaturabhängige Längenänderung ist in Abbildung 43 aufgezeigt. Es zeigte sich, dass die Vernetzung von Novolak mit Hexa zu einer Verringerung der Schrumpfung in jeder Druckrichtung im Vergleich zur Vernetzung von Novolak mit Holz führte. In x- und y-Richtung begannen die thermisch vernetzten Proben bei Temperaturen um den Schmelzpunkt bei ca. 70 °C zu schrumpfen, während die Schrumpfung der mit Hexa vernetzten Proben bei ca. 250 °C einsetzte, was zeigt, dass die Vernetzung mit Hexa zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität und damit zu einer Verringerung der Gesamtschrumpfung während der Pyrolyse führt.

Während die Schrumpfung beider Proben in x- und y-Richtung einen vergleichbaren Verlauf aufwies, begann die Längenänderung in z-Richtung mit einer Zunahme, gefolgt von einer größeren Schrumpfung. Dieser Unterschied wurde durch die Vernetzung mit Hexa verringert, was insgesamt zu einer weniger anisotropen Schrumpfung führte. Da das x- und y-Schrumpfungsverhalten eine ähnliche Kurve zeigte, wurde angenommen, dass die Holzpartikel nicht ausschließlich entlang der Druckrichtung ausgerichtet sind.

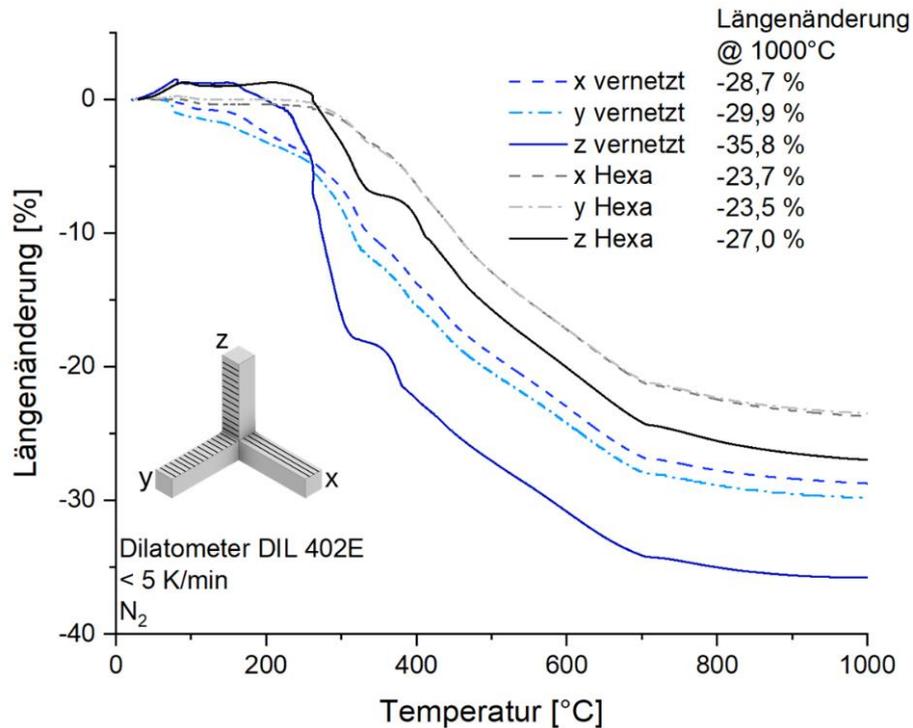


Abbildung 43: Längenänderung während der Pyrolyse von vernetzten und Hexa infiltrierten WPC-Schrumpungs-Proben basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42)

Darüber hinaus wurde die Schrumpfung für quaderförmige SiSiC-Proben, die auf verschiedenen Rezepturen und Infill-Dichten basieren, geometrisch bestimmt. Es ist zu beachten, dass die mit dem Dilatometer gemessene Schrumpfung etwas höher als die während der Pyrolyse auftretende Schrumpfung ist, da das Dilatometer während der Messung eine Kraft auf die Probe ausübt.

Abbildung 44 zeigt die Pyrolyse-Schrumpfung der WPC-Grünkörper der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) gedruckt mit dem FFF-Verfahren und verschiedenen Druckparametern. Für die Proben mit einer Infill-Dichte von 100 % wurde in z-Richtung eine deutlich geringere Schrumpfung als in x- und y-Richtung gemessen, da es während der Pyrolyse zum Aufblähen der Proben kam. Die hohe Infill-Dichte verhinderte die Entweichung von Zersetzungsgasen, die während der Pyrolyse entstanden. Durch eine Reduzierung der Infill-Dichte auf 90 % wurde eine nahezu isotrope Schrumpfung von $25,2 \pm 2,1$ %, $26,6 \pm 2,1$ % und $25,4 \pm 0,7$ % in x-, y- und z-Richtung gemessen.

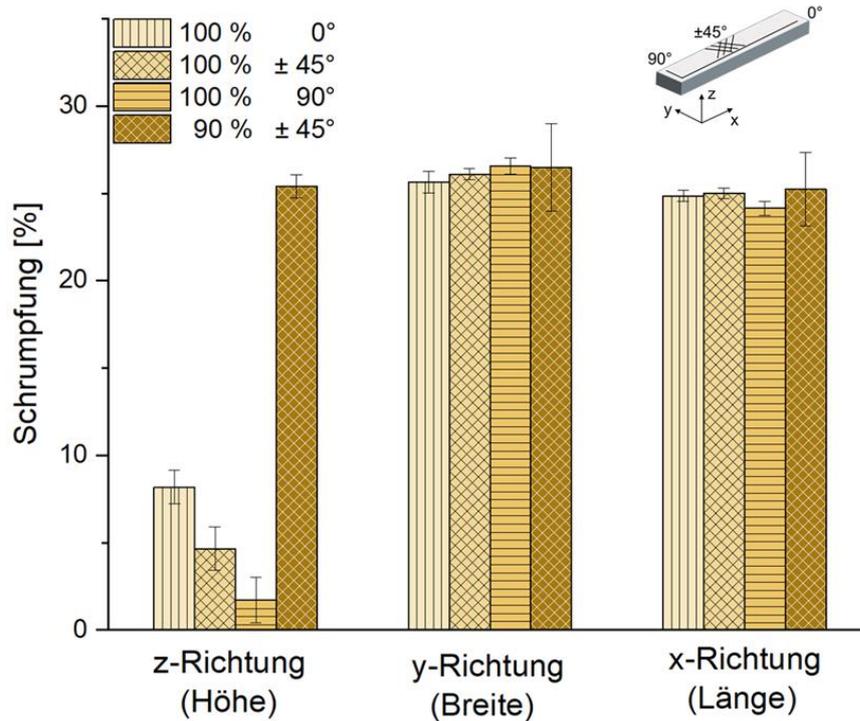


Abbildung 44: Geometrisch bestimmte Schrumpfung von Proben der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) additiv gefertigt mit dem FFF-Verfahren

Abbildung 45 zeigt die Schrumpfung für die drei Raumrichtungen für verschiedene Rezepturen (301, 304 und 305). Für alle Rezepturen wurde eine nahezu isotrope Schrumpfung festgestellt. Die beiden Rezepturen 301 und 304 mit einem Holzgehalt von 30 Gew.-% zeigten eine Volumenschrumpfung von ca. 59 % (zwischen 25 und 27 % in alle Richtungen). Demgegenüber steht Rezeptur 305 mit einem Holzgehalt von 40 Gew.-%, die eine etwas größere Volumenschrumpfung von 62 % (zwischen 27 und 28 % in alle Richtungen) aufwies. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Schrumpfung mit einem steigenden Holzgehalt zunimmt.

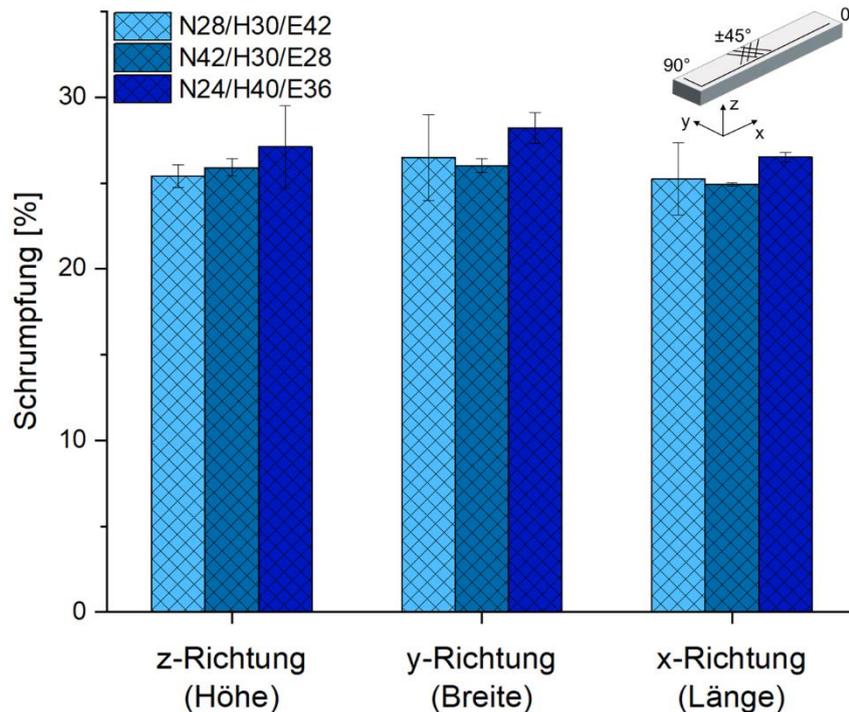


Abbildung 45: Geometrisch bestimmte Schrumpfung von Proben basierend auf den Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) bei einer Infill-Dichte von 90 % und einer Druckrichtung von $\pm 45^\circ$

5.6.3 Einfluss der Vernetzung und Hexa-Infiltration

Der Einfluss der Vernetzung und der Hexa-Infiltration auf den Masserückstand nach der Pyrolyse wurde thermogravimetrisch untersucht (Abbildung 46). Deutlich zu sehen ist, dass die Vernetzung der Grünkörper zu einem Anstieg des Masserückstands um 16 % gegenüber der Referenz-Probe führt, wohingegen eine zweifache Vernetzung zu keinem weiteren Anstieg führt. Die zweifache Vernetzung wurde untersucht, um den Einfluss der Hexa-Infiltration von der zweifachen Vernetzung zu trennen. Es zeigte sich, dass die Infiltration der Grünkörper mit Hexa zu einem Anstieg des Masserückstands um ca. 43 % gegenüber der Referenz-Probe führt.

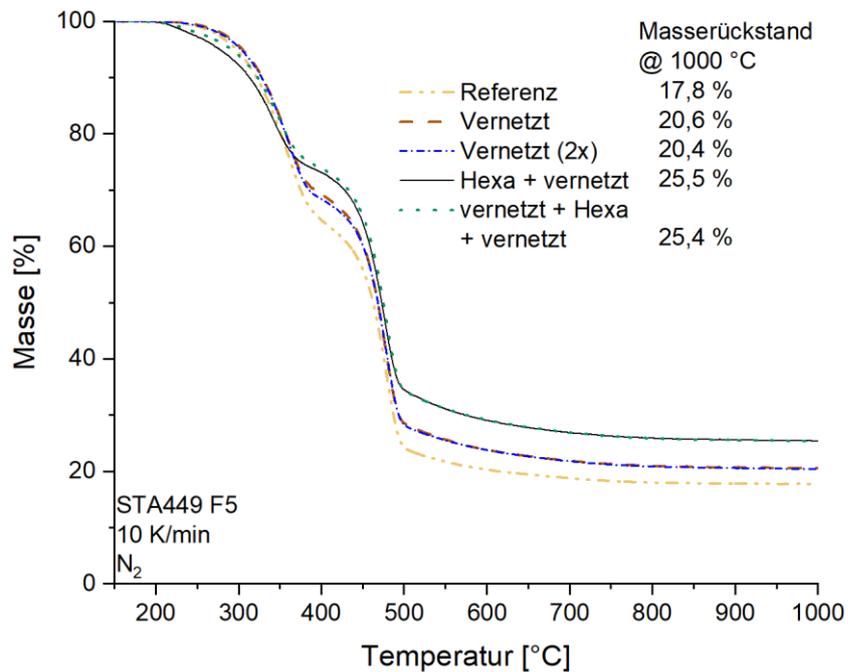


Abbildung 46: TG-Kurven von Rezeptur 304 (N28/H30/E42) as printed, vernetzt (170 °C; 2 K/min; 1 h) und Hexa infiltriert

5.7 Einfluss der Hexa-Infiltration auf die Silizierung

Abbildung 47 zeigt den Einfluss der Vernetzung sowie der Infiltration mit Hexa vor der Pyrolyse auf die Mikrostruktur der resultierenden SiSiC-Keramik. Die Vernetzung sowie die Hexa-Infiltration des Grünkörpers führen zu einer geringen Dichtezunahme der SiSiC-Keramik. Da die Vernetzung mit Hexa allerdings mit einem Aufschäumen des No-volaks und somit mit einem geringen Formverlust während der Vernetzung verbunden ist, wurden die Proben zusätzlich vor der Hexa-Infiltration vernetzt. Dies führt zu einem Anstieg der Rohdichte um ca. 4,3 % im Vergleich zur Referenzprobe, was auf den höheren Anteil an SiC zurückzuführen ist.

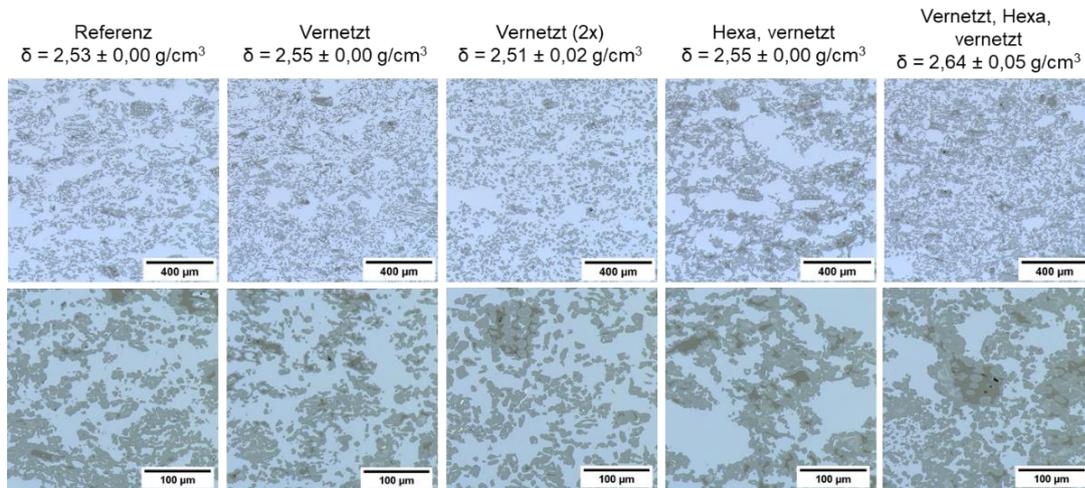


Abbildung 47: Einfluss der Vernetzung und Infiltration mit Hexa auf die Rohdichte und die Mikrostruktur des SiSiC auf Basis von N28/H30/E42

Der höhere Anteil an SiC durch die Hexa-Infiltration konnte auch in der Messung der Phasenzusammensetzung mittels image analysis software beobachtet werden. Wie in Abbildung 48 zu sehen ist, sinkt dadurch gleichzeitig der Anteil an Restsilizium auf ca. 50 Vol.-%. Darüber hinaus resultierte die Infiltration mit Hexa in einem geringfügig höheren Restkohlenstoffgehalt in der SiSiC Keramik.

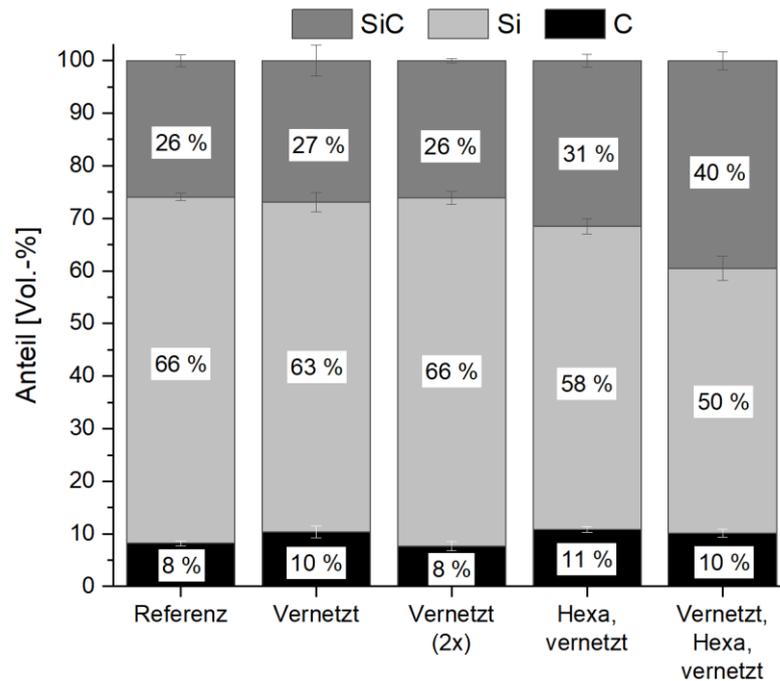


Abbildung 48: Mit der Dragonfly-Software ermittelte Phasenzusammensetzung des SiSiC basierend auf N28/H30/E42 (n=3)

5.8 Charakterisierung

Ein wichtiger Forschungsschwerpunkt bestand in der Charakterisierung der Probekörper in allen drei Zuständen. Dafür wurde die Mikrostruktur, die Rohdichte und die offene Porosität im WPC-Grünkörper sowie im pyrolysierten und silizierten Zustand charakterisiert. Im silizierten Zustand wurden darüber hinaus thermo-mechanische Eigenschaften der resultierenden SiSiC Keramiken analysiert.

5.8.1 Dichte und offene Porosität

Zunächst wurde der Einfluss des additiven Fertigungsverfahrens auf die Prozessierbarkeit und die Eigenschaften des SiSiC-Materials untersucht. Dafür ist die offene Porosität und die Rohdichte jeweils für Proben, die mit dem FFF- und dem FGF-Verfahren am SKZ gedruckt wurden, in jedem Zustand in Abbildung 49 dargestellt. Die größere offene Porosität der FGF-Proben im as printed Zustand war nach der Pyrolyse nicht mehr zu erkennen. Mit beiden additiven Fertigungsverfahren konnten zu dichten SiSiC-Keramiken mit einer Dichte von ca. $2,5 \text{ g/cm}^3$ prozessiert werden.

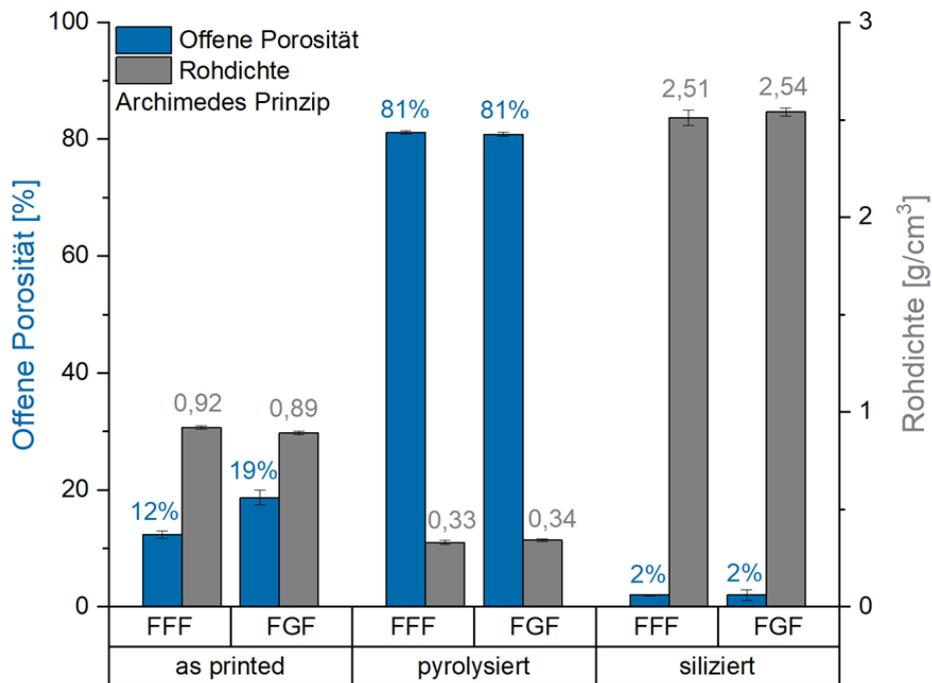


Abbildung 49: Offene Porosität und Rohdichte der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) bei einer Infill-Dichte von 100 % in allen drei Zuständen

Vergleichend zu Rezeptur 304 sind in Abbildung 50 die offene Porosität und die Rohdichte in allen drei Zuständen für die Rezepturen 301 und 305 aufgezeigt. Aufgrund des größeren Novolak-Anteils der Rezeptur 301 im Vergleich zur Rezeptur 304 weist die SiSiC-Keramik basierend auf der Rezeptur 301 eine geringere Dichte auf, da der größere Novolak-Anteil zu einem größeren Restkohlenstoffgehalt führt und dieser mit einer Reduzierung der Dichte einhergeht.

Der höhere Holzgehalt von 40 Gew.-% in der Rezeptur 305 führt zu keinem deutlichen Unterschied der offenen Porosität und der Rohdichte im Vergleich zur Rezeptur 304. Insgesamt konnten mit allen drei Rezepturen dichte SiSiC-Keramiken additiv gefertigt werden.

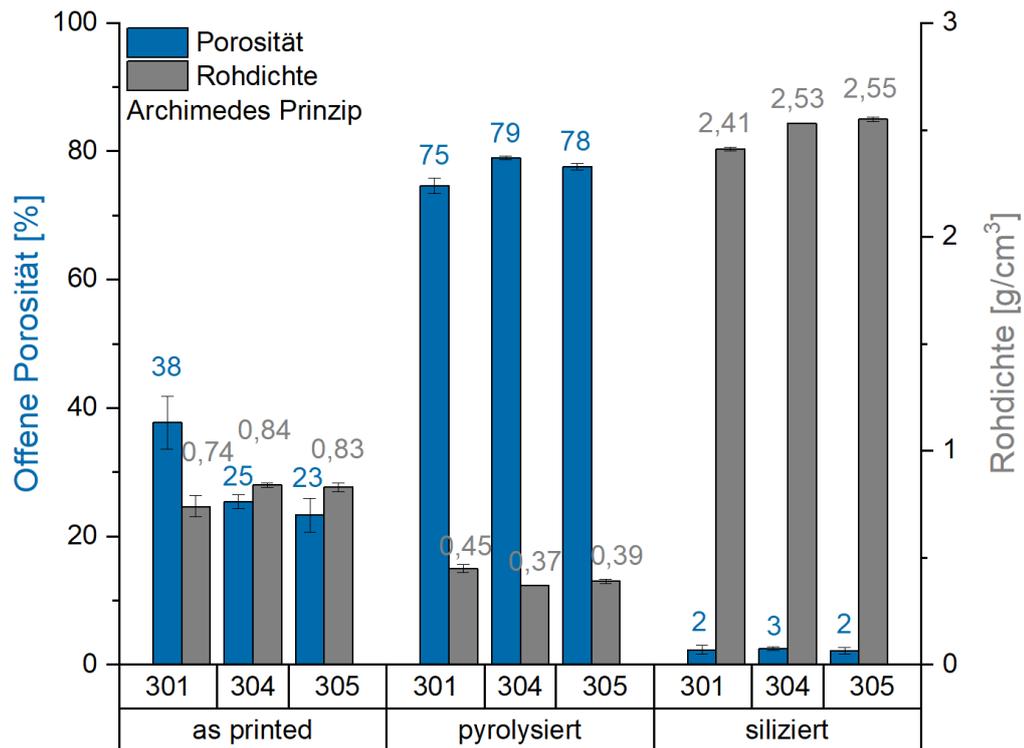


Abbildung 50: Offene Porosität und Rohdichte der Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) in allen drei Zuständen

Da sich eine Infiltration und Vernetzung der WPC-Grünkörper mit Hexa vor der Pyrolyse als zielführend rausgestellt hatte, wurden die drei verarbeitbaren Rezepturen sowohl mit als auch ohne Hexa-Infiltration analysiert. Die Ergebnisse des SiSiC Zustands sind in Abbildung 51 dargestellt. Deutlich wird, dass die Infiltration und Vernetzung mit Hexa bei allen drei Rezepturen zu einem Anstieg der Rohdichte der resultierenden SiSiC-Keramik führte. Bei der Rezeptur 304 wurde ein Anstieg der Rohdichte um 4,3 % durch die Hexa-Infiltration ermittelt.

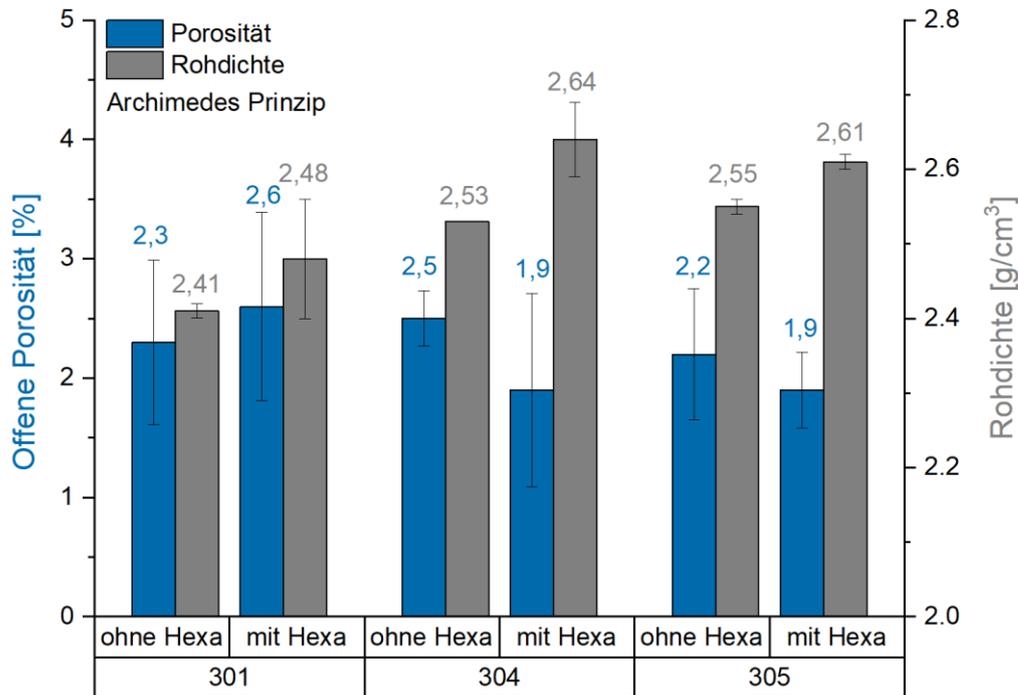


Abbildung 51: Offene Porosität und Rohdichte der Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) silizierten Zustand ohne und mit Hexa-Infiltration vor der Pyrolyse

5.8.2 Untersuchung der Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung

Um die Zusammenhänge der Mikrostruktur in den drei Zuständen aufzuzeigen, sind Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) in Abbildung 52 dargestellt. Die REM-Aufnahmen von as printed- und pyrolysierten ionenpolierten Proben sind durch die Fa. CeramTec entstanden.

Die REM-Aufnahme des as printed Zustands zeigt, dass Poren hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen den Holzpartikeln und der Polymermatrix auftreten. Insgesamt weist die Mikrostruktur des Grünkörpers eine deutliche Porosität auf und die typische FFF-Struktur der ellipsenförmigen, abgelegten Stränge ist kaum erkennbar.

Im pyrolysierten Zustand ist eine große Porosität erkennbar. Dies führte zu einem großen Anteil an Restsilizium in der SiSiC-Keramik, wo Restkohlenstoff in großen Holzpartikeln zu erkennen ist. Die Holzstruktur bleibt über den gesamten Prozess erhalten, sodass Holzpartikel und -zellen im SiSiC-Zustand deutlich zu sehen sind.

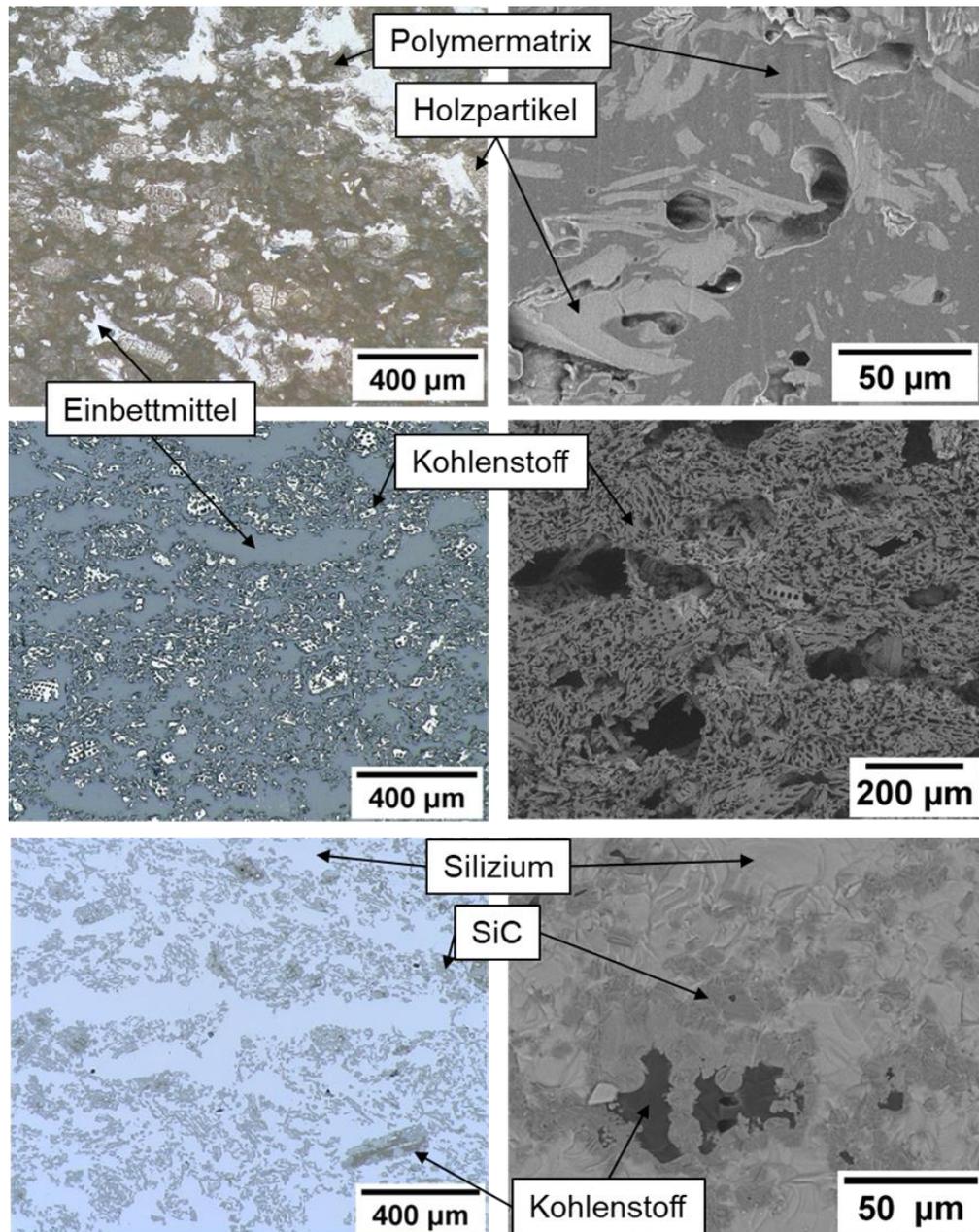


Abbildung 52: Lichtmikroskop- (links) und REM- (rechts) Aufnahmen von Rezeptur 304 (N28/H30/E42) im as printed (oben), pyrolysierten (Mitte) und silizierten (unten) Zustand

Darüber hinaus stellte der Einfluss der Rezepturzusammensetzung auf die Mikrostruktur im SiSiC-Zustand eine zentrale Untersuchung des Projekts dar. Abbildung 53 zeigt die Mikrostruktur im SiSiC-Zustand für die drei Rezepturen 301, 304 und 305, die sowohl als additiv fertigbar als auch als pyrolysierbar identifiziert werden konnten. Deutlich zu sehen ist, dass Rezeptur 301 mit dem größeren Novolak-Anteil einen größeren Restkohlenstoffgehalt als die anderen beiden Rezepturen aufwies. Somit ist ein großer Novolak-Anteil nicht zielführend für die angestrebten Eigenschaften der SiSiC-Keramik. Darüber hinaus führt ein größerer Anteil an Holzpulver zu einer gleichmäßigeren Verteilung des

SiC und kleineren Silizium-Bereichen. Die Infiltration und Vernetzung mit Hexa führte bei allen drei Rezepturen zu einem Anstieg des SiC-Anteils.

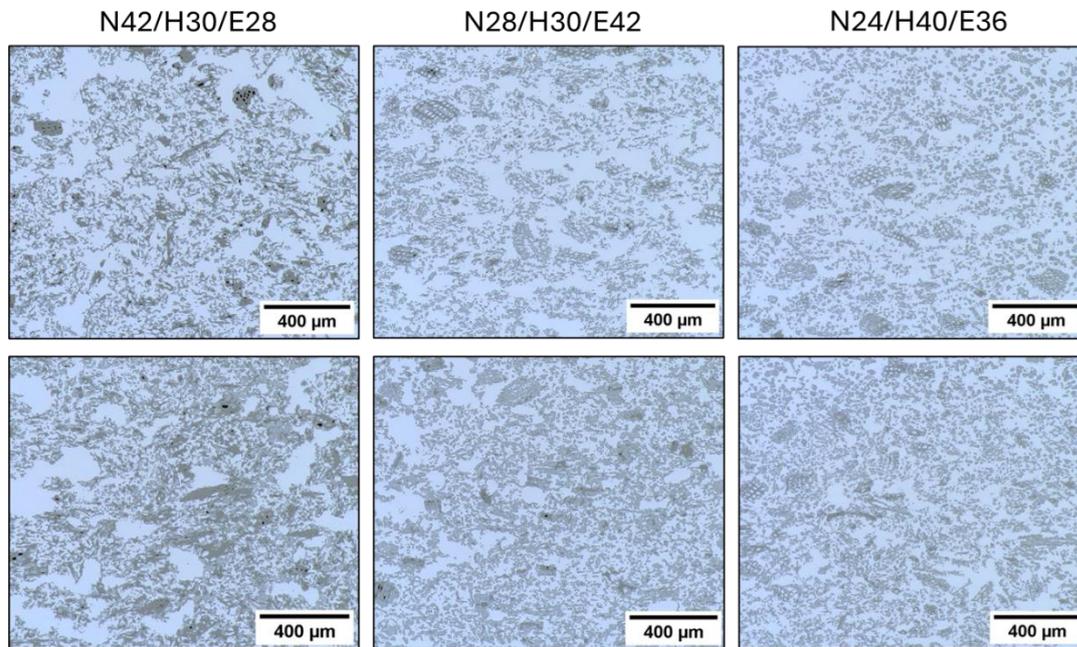


Abbildung 53: Lichtmikroskop-Aufnahmen von SiSiC-Keramiken basierend auf verschiedenen Rezepturen ohne (oben) und mit (unten) Hexa-Infiltration

Diese Ergebnisse konnten anhand der mit dem Deep Learning tool Dragonfly ermittelten Phasenzusammensetzung bestätigt werden. Die jeweiligen Phasenanteile sind in Abbildung 54 aufgezeigt.

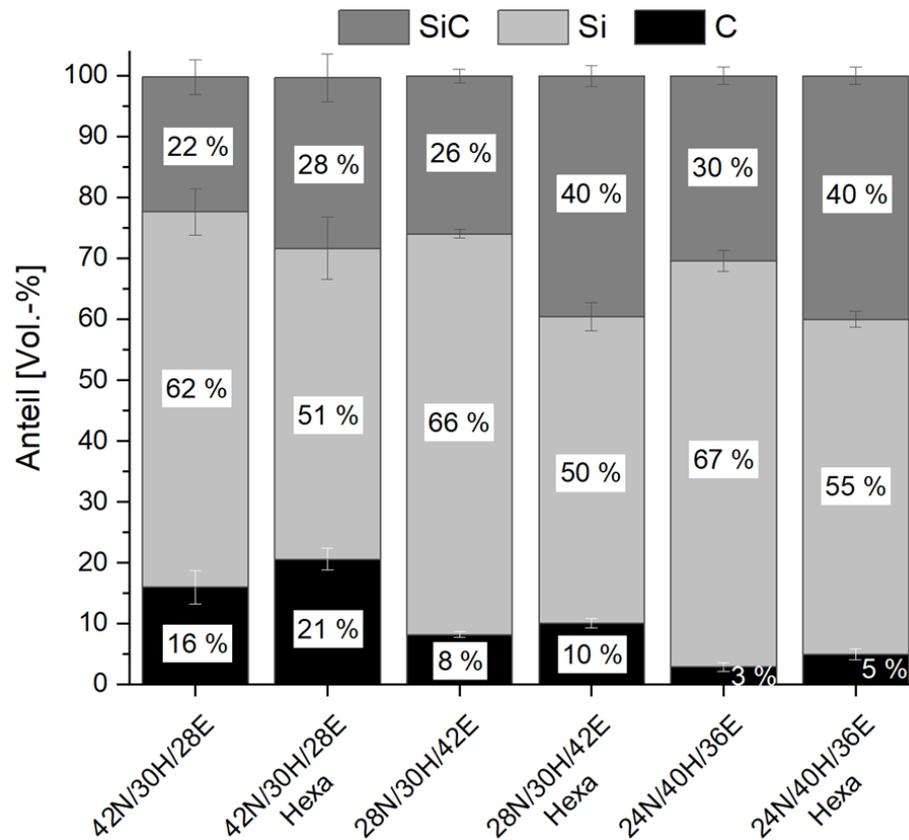


Abbildung 54: Mit der Dragonfly-Software ermittelte Phasenzusammensetzung von SiSiC Keramiken basierend auf verschiedenen Rezepturen ohne und mit Hexa-Infiltration

Zur Validierung der Messung der Phasenzusammensetzung sollten XRD-Messungen durchgeführt werden. Um den Restkohlenstoffgehalt der silizierten SiSiC-Proben zu ermitteln, wurden diese dafür zunächst in gemahlener Form in Umgebungsatmosphäre in einem oxidischen Ofen oxidiert, da amorphe Anteile mit dem XRD nicht erfasst werden können. Der Restkohlenstoffgehalt ergibt sich aus dem Masseverlust durch die Oxidation. Die Oxidation wurde zunächst bei 900 °C (10 K/min) für 1 h durchgeführt. Dies führte zu einer Zunahme der Masse. Es wird angenommen, dass der geringe Anteil an Kohlenstoff zu einem Ausbleiben der passivierenden Schicht führt, sodass SiO₂ an der Oberfläche abgesetzt wird, wodurch auch die Masse zunimmt. Auch eine Änderung der Parameter auf 650 °C und 10 h führte zu einer Massenzunahme. Aus diesem Grund hat sich die Methode zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung als nicht zielführend herausgestellt.

Neben der Phasenzusammensetzung spielt auch die Verteilung bzw. die Ausrichtung der Holzpartikel eine entscheidende Rolle bezüglich der Eigenschaften der resultierenden SiSiC-Keramik. Abbildung 55 zeigt die Mikrostruktur der SiSiC-Keramik basierend auf Rezeptur 304 für drei verschiedene Druckrichtungen. Erkennbar ist, dass die Holzpartikel

eine Vorzugsrichtung aufweisen und hauptsächlich entlang der Druckrichtung ausgerichtet wurden.

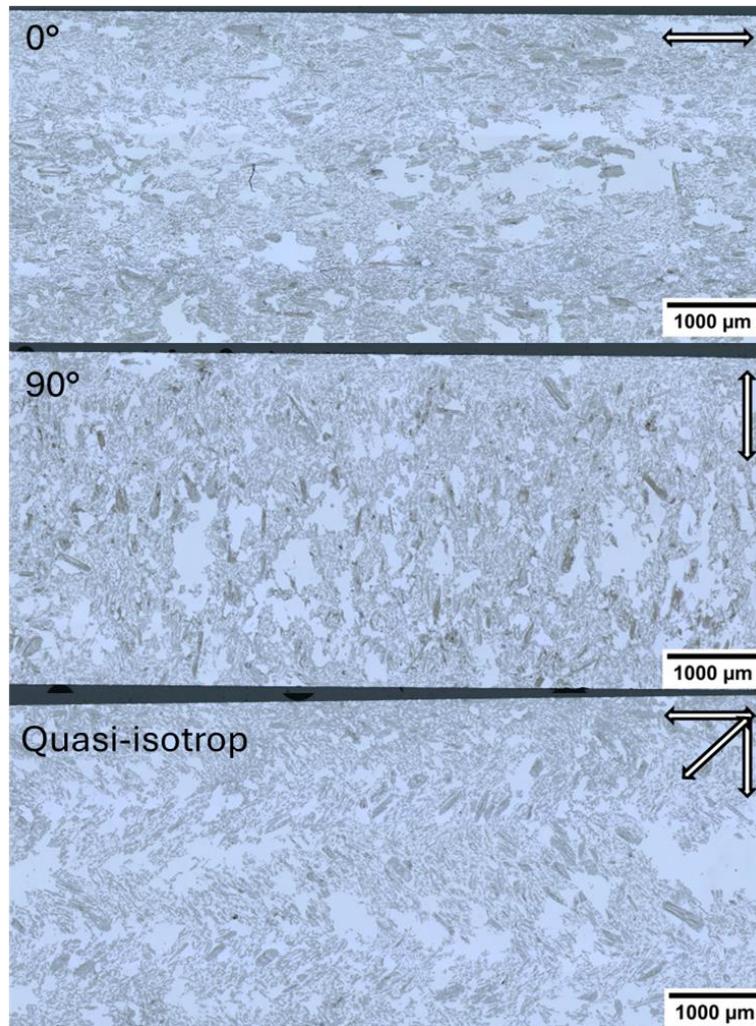


Abbildung 55 Mikrostruktur-Aufnahme von SiSiC additiv gefertigt mit verschiedenen Druckrichtungen und Rezeptur 304 (N28/H30/E42).

5.8.3 Mechanische Eigenschaften

Für die Bewertung der mechanischen Eigenschaften der SiSiC Keramik stellt sowohl die Biegefestigkeit als auch der E-Modul eine wichtige Kenngröße dar. Wie Abbildung 56 zu entnehmen ist, weisen SiSiC-Biegeproben mit einer Druckrichtung entlang der Längsachse der Probe eine größere Biegefestigkeit und einen größeren E-Modul als quer zur Längsachse auf. Eine “quasi-isotrope” Druckrichtung führt zu mechanischen Kennwerten, die dazwischen liegen.

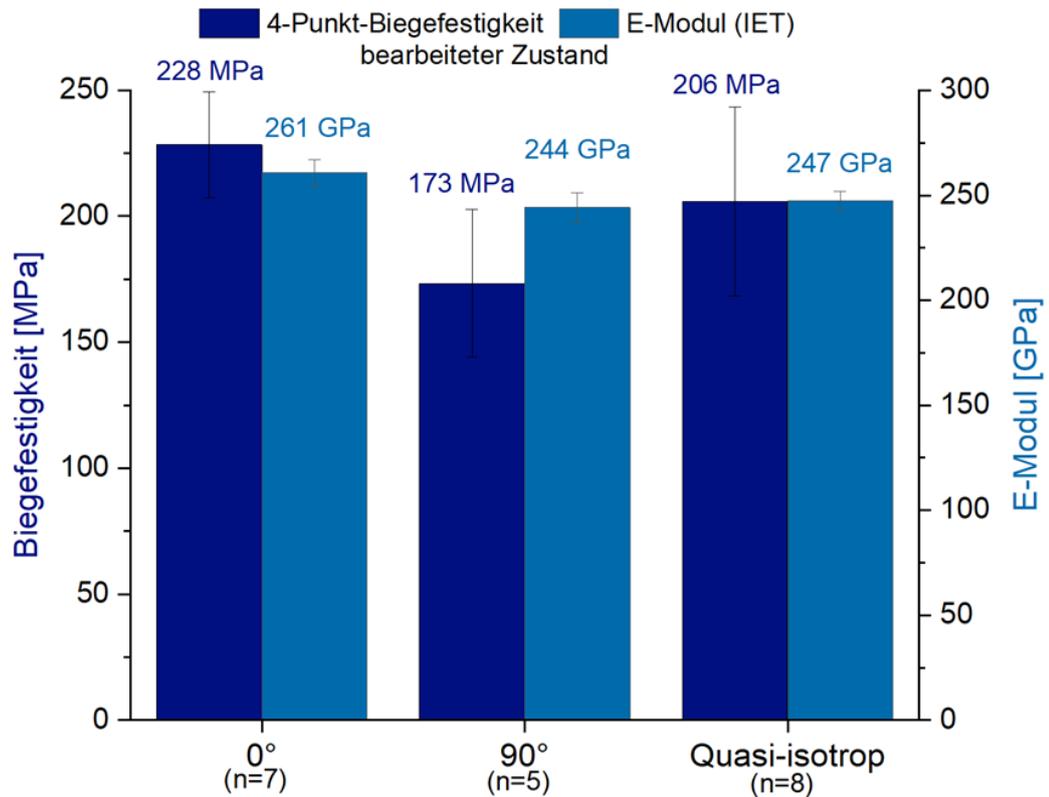


Abbildung 56 4-Punkt-Biegefestigkeit und mittels IET ermittelter E-Modul von bearbeiteten SiSiC-Proben gedruckt mit verschiedenen Druckrichtungen und Rezeptur N28/H30/E42

Neben der Druckrichtung werden die mechanischen Eigenschaften auch durch die Zusammensetzung der Ausgangsrezeptur beeinflusst. Abbildung 57 zeigt die Biegefestigkeit und den E-Modul für SiSiC-Keramiken basierend auf den Rezepturen 301 und 305. Aufgrund des höheren SiC-Anteils und des geringen Restkohlenstoffgehalts konnten eine deutlich höhere Biegefestigkeit und ein deutlich größerer E-Modul bei der Rezeptur mit dem größeren Holzanteil und dem geringeren Novolak-Anteil ermittelt werden.

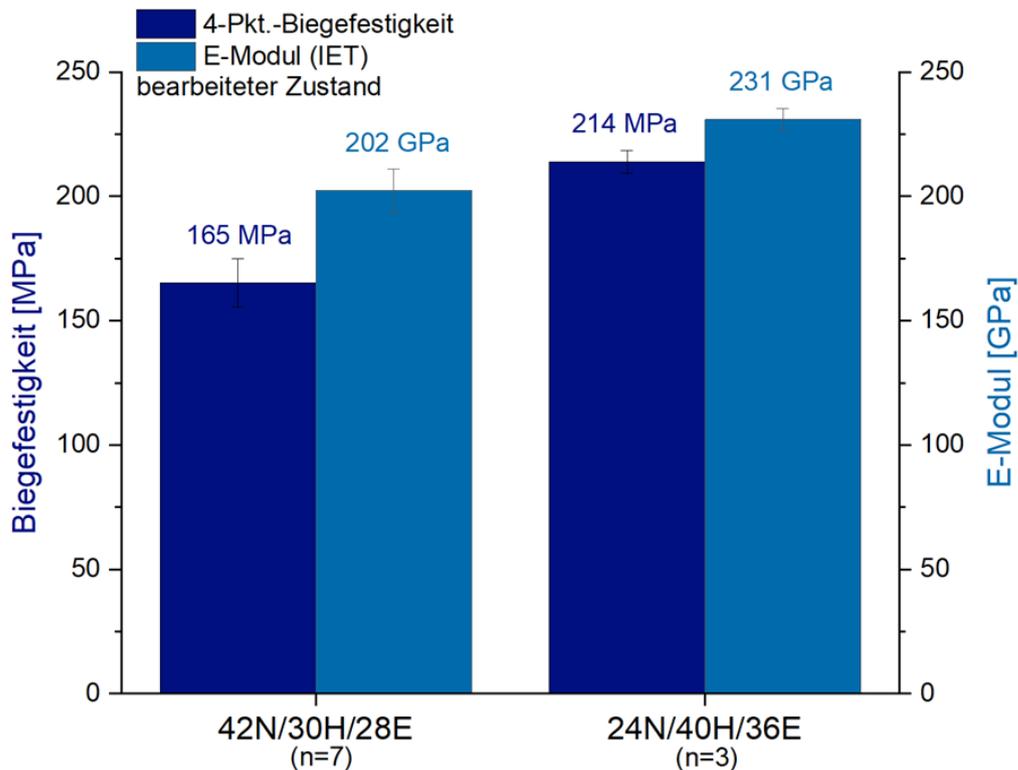


Abbildung 57: 4-Punkt-Biegefestigkeit und mittels IET ermittelter E-Modul von bearbeiteten SiSiC-Proben basierend auf den Rezepturen 301 (N42/H30/E28) und 305 (N24/H40/E36)

Abbildung 58 zeigt die Biegefestigkeit und den E-Modul von SiSiC-Proben auf Basis von Rezeptur 305 (N24/H40/E36), welche am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe mittels Filamentdruck (Durchmesser 2,85 mm) additiv gefertigt wurden. Die Druckrichtung betrug $\pm 45^\circ$. Hier konnte festgestellt werden, dass die Infiltration der vernetzten Grünkörper mit Hexa zu einer Steigerung der Biegefestigkeit um ca. 41 % und zu einer Erhöhung des E-Moduls um ca. 14 % führte.

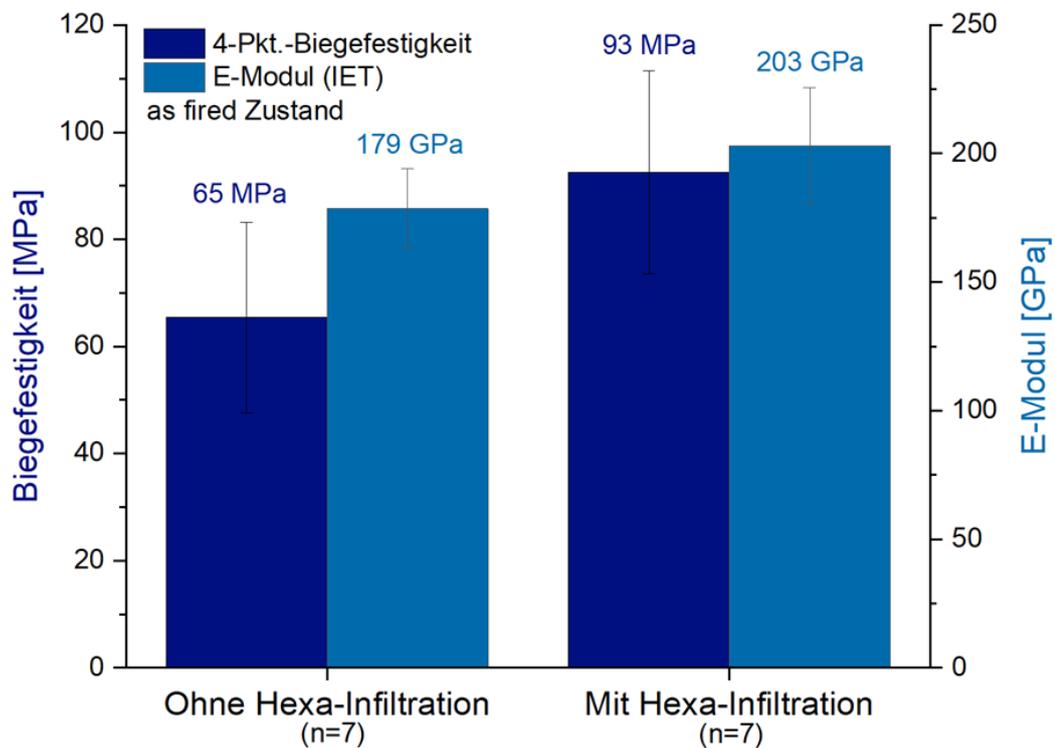


Abbildung 58: 4-Punkt-Biegefestigkeit und mittels IET ermittelter E-Modul von SiSiC mit und ohne Hexa-Infiltration vor der Pyrolyse auf Basis von Rezeptur N24/H40/E36

5.8.4 Mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen

Da SiSiC Keramiken oft auch bei hohen Temperaturen im Bereich von 1000 °C und darüber zum Einsatz kommen, ist es wichtig besonders die Entwicklung der Steifigkeit bzw. des E-Moduls und die Festigkeit zu ermitteln.

Dazu wurden entsprechenden 4-Punkt-Biegeproben von der Fa. Ceramtec normgerecht präpariert gemäß DIN 820-1 bzw. 843-1, das heißt, angefast und auf eine Rauheit von $R_a = 0,15 \pm 0,02 \mu\text{m}$ geschliffen und poliert (R_t bzw. $R_{\text{max}} = 1,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$). Die groben Abmessungen der Proben entsprachen einer Länge von 60 mm, einer Breite von 4 mm und einer Dicke (Höhe) von 3 mm.

Mit einer dieser Probe wurde zunächst der E-Modul zerstörungsfrei mittels Impulse Excitation Technique in einem Kammerofen der Fa. IMCE bei bis zu 1200 °C an Luft bestimmt (Abbildung 59). Man erkennt zunächst, dass der E-Modul an Raumtemperatur deutlich unter den Werten liegt, die man von kommerziellen SiSiC kennt (380-400 GPa). Der gemessene E-Modul von etwa 250 GPa ist dem hohen Si-Gehalt der Proben geschuldet, der bei ca. 66 Vol.-% liegt. Nimmt man einen E-Modul von Si mit ca. 160-170 GPa an und wendet die Mischungsregel an, so kommt man auf Werte um 240-245 GPa, die

recht nah an den gemessen und damit plausiblen E-Moduli liegen. Mit steigender Temperatur bleibt der E-Modul relativ konstant und sinkt bis 1200 °C nur um etwa 8 % auf rund 230 MPa. Trotz hohem Si-Gehalt ist der E-Modul als dennoch erfreulich hoch.

Eine qualitativ ähnliche Tendenz zeigt sich bei der Untersuchung der Biegefestigkeit, wo allerdings nur ein Trend angegeben werden kann, da nur ein gültiger Biegeversuch bei 950 °C zu verzeichnen war (Abbildung 60). Hier zeigt sich eine geringe Abnahme der Biegefestigkeit von 231 MPa an Raumtemperatur auf 226 MPa bei 950 °C. Diese Werte für die Rezeptur 304 (N28/H30/E42) liegen sowohl an Raumtemperatur als auch bei 950 °C deutlich über den Werten aus dem Vorgängerprojekt, wo extrudierte und spritzgegossene Materialien untersucht wurden (RT: 195 MPa; 950°C: 164 MPa). Die geringe Abnahme von nur rund 2 % ist erfreulich, müsste aber noch statistisch abgesichert werden, wenn das Material in Richtung Anwendung weiterentwickelt werden sollte.

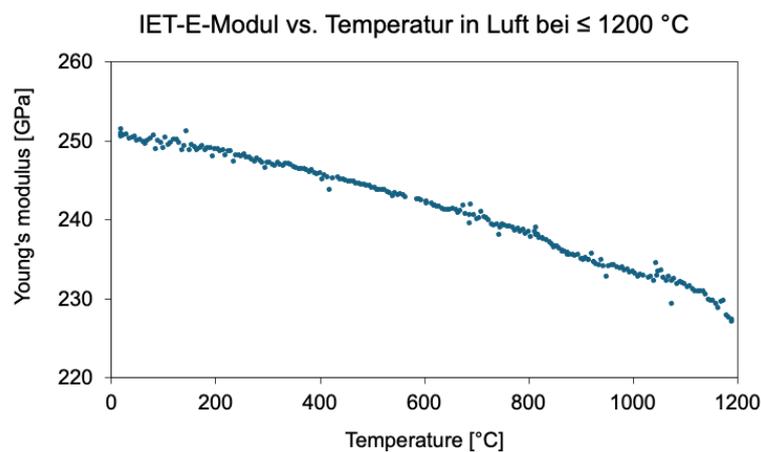


Abbildung 59: Zerstörungsfreie Messung des E-Moduls von RT ≤ 1200 °C per IET-Technik, Rezeptur 304 (N28/H30/E42)

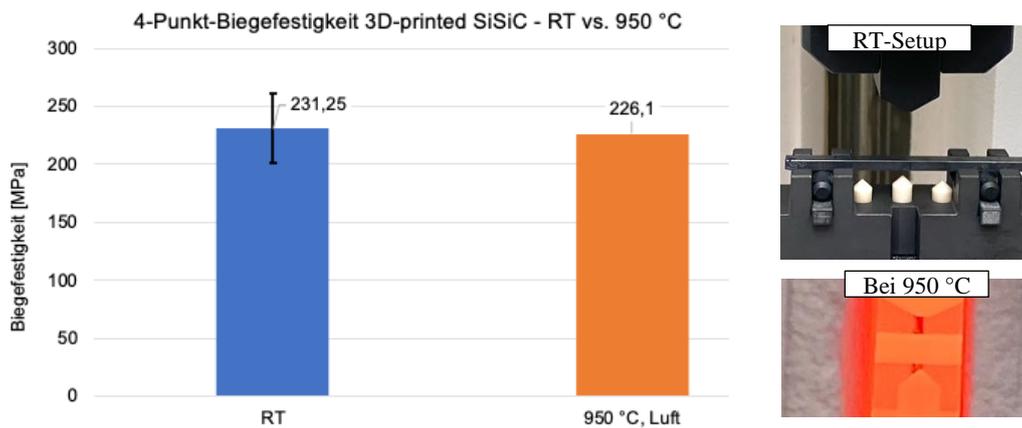


Abbildung 60: Prüfung der 4-Punktbiegefestigkeit an Luft bei Raumtemperatur und bei 950 °C, Rezeptur 304 (N28/H30/E42)

5.8.5 Wärmedehnung

Die thermische Ausdehnung der SiSiC-Proben, die mit drei verschiedenen Druckrichtungen mit der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) gefertigt wurden, ist in Abbildung 61 dargestellt. Darüber hinaus wurde jeweils der CTE ermittelt. Quer zur Druckrichtung wurde eine größere thermische Ausdehnung als entlang der Druckrichtung gemessen, während der Wert bei einer Druckrichtung von $\pm 45^\circ$ erwartungsgemäß dazwischen lag. Der Grund dafür könnte in der in Kapitel 5.8.2 beobachteten Ausrichtung der Holzpartikel entlang der Druckrichtung liegen. Insgesamt liegen die Werte zwischen dem CTE von Silizium (ca. $3,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]) und SiC (ca. $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [43]) und nahe an dem Wert, der für konventionell gefertigtes SiSiC angegeben wird (ca. $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44]).

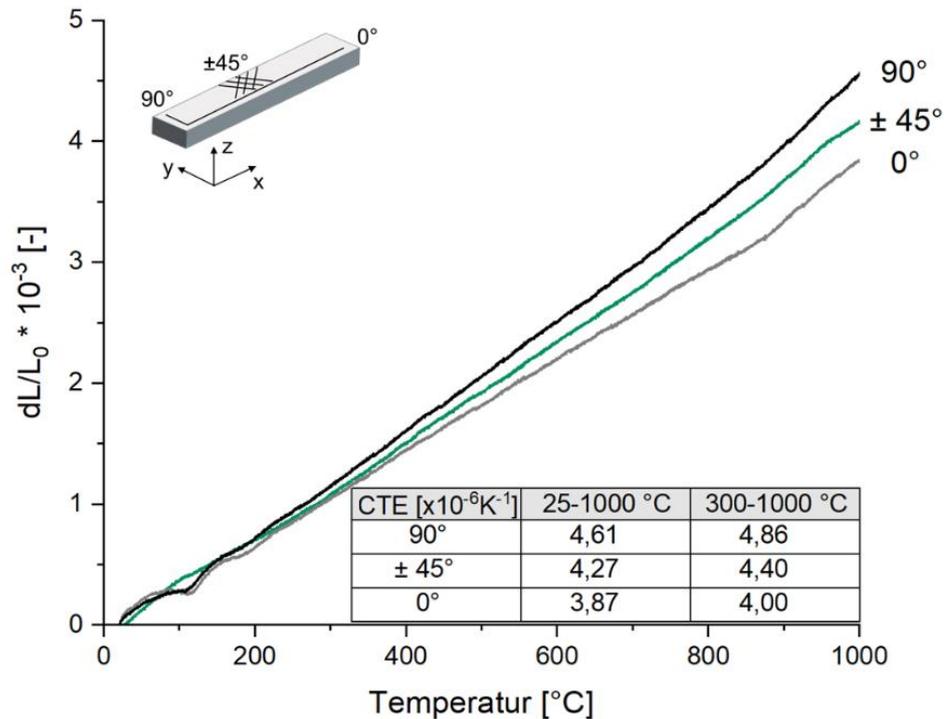


Abbildung 61: Thermische Längenänderung und daraus ermittelter CTE von SiSiC für verschiedene Druckrichtungen basierend auf dem Granulatdruck von Rezeptur N28/H30/E42

5.8.6 Wärmeleitfähigkeit

Neben dem linearen Ausdehnungskoeffizienten ist auch die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Eigenschaft von SiSiC-Keramiken. So weist SiSiC eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 120 bis 200 W/mK auf.

5.9 Gradientes Bauteil und Demonstratoren

Am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe wurde ein gradierter Demonstrator in Form eines Würfels (Kantenlänge 20 mm) bestehend aus den Rezepturen 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) mittels Filamentdruck (2,85 mm) gefertigt. Die Druckparameter entsprachen für beide Filamente denen der Rezeptur 305 aus Tabelle 9. Dabei konnte eine ausreichende Schichthftung der beiden Rezepturen erreicht werden, sodass ein handhabbarer Grünkörper entstanden ist.

Der gradierte Würfel wurde ohne vorherige Vernetzung oder Hexa-Infiltration zweistufig pyrolysiert. Dies resultierte in einem handhabbaren, formstabilen Kohlenstoff-Würfel, welcher anschließend siliziert wurde (Abbildung 62). Die geringfügig sichtbare Schnittstelle der beiden Rezepturen entstand durch das Pausieren des Drucks, in der das Filament

gewechselt wurde, und somit bei der Wiederaufnahme des Drucks kurzzeitig zu wenig Material extrudiert wurde.

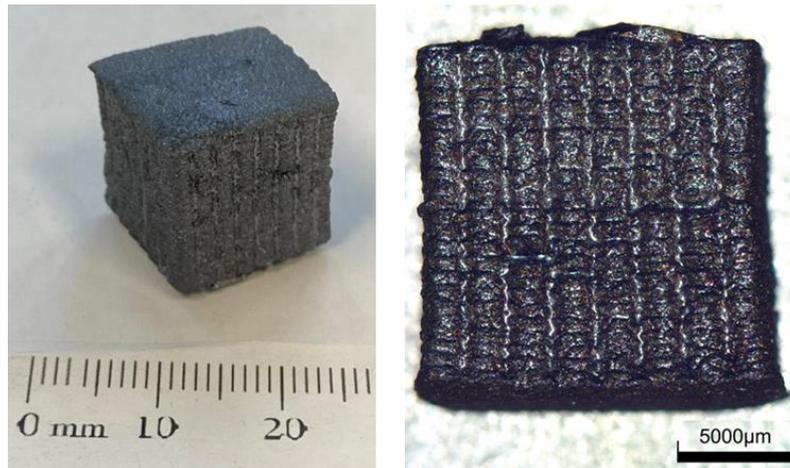


Abbildung 62: Silizierter Würfel bestehend aus den Rezepturen 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36)

Abbildung 63 zeigt die Mikrostruktur des silizierten Würfels. Es ist zu erkennen, dass in dem Bereich mit dem höheren Holzgehalt ein geringerer Rest-Silizium-Gehalt festgestellt wurde.

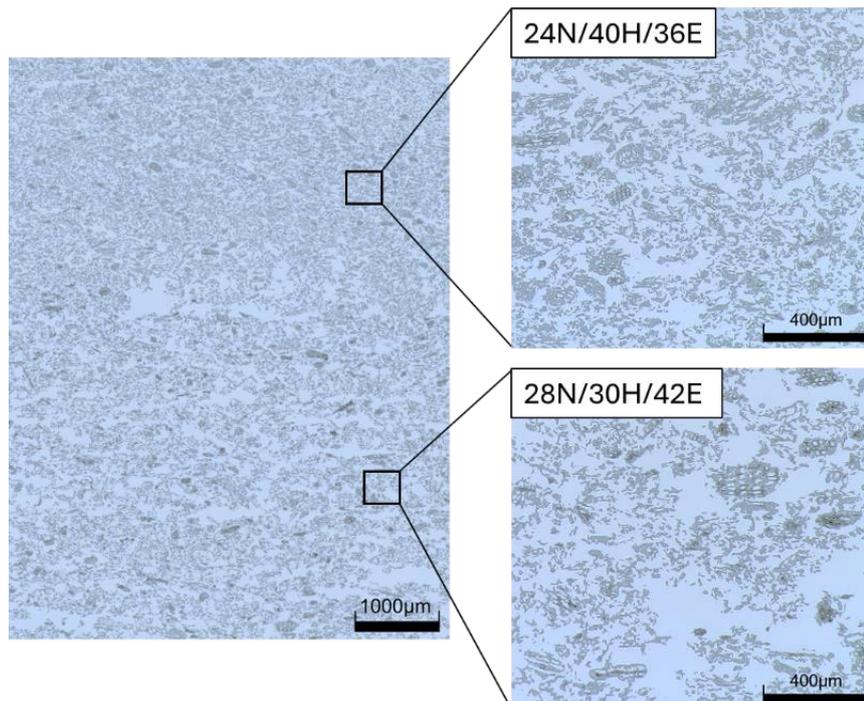


Abbildung 63: Mikrostruktur des gradierten SiSiC-Würfels bestehend aus den Rezepturen 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36)

Darüber hinaus wurden im Rahmen des Projekts mehrere Demonstratoren aus den Rezepturen 304 (N28/H30/E42) und 301 (N42/H30/E28) additiv gefertigt und zu SiSiC prozessiert (Abbildung 64 und Abbildung 65). Auch düsenförmige Geometrien konnten mittels FGF gedruckt und siliziert werden (Abbildung 66 und Abbildung 67).

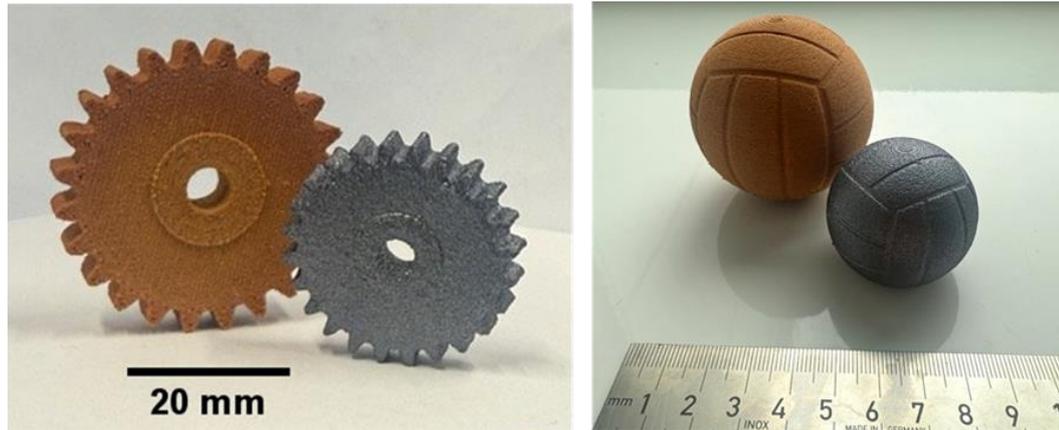


Abbildung 64: As printed und silizierte Demonstratoren basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42) additiv gefertigt mit dem FFF-Verfahren am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

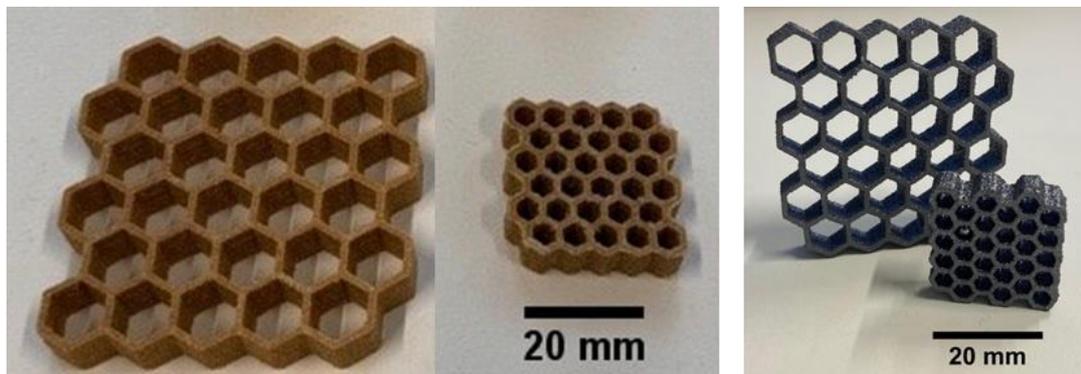


Abbildung 65: Gitterstruktur basierend auf Rezeptur 301 (N42/H30/E28) im as printed (links) und silizierten (rechts) Zustand additiv gefertigt mit dem FGF-Verfahren durch die Fa. 3DCeram

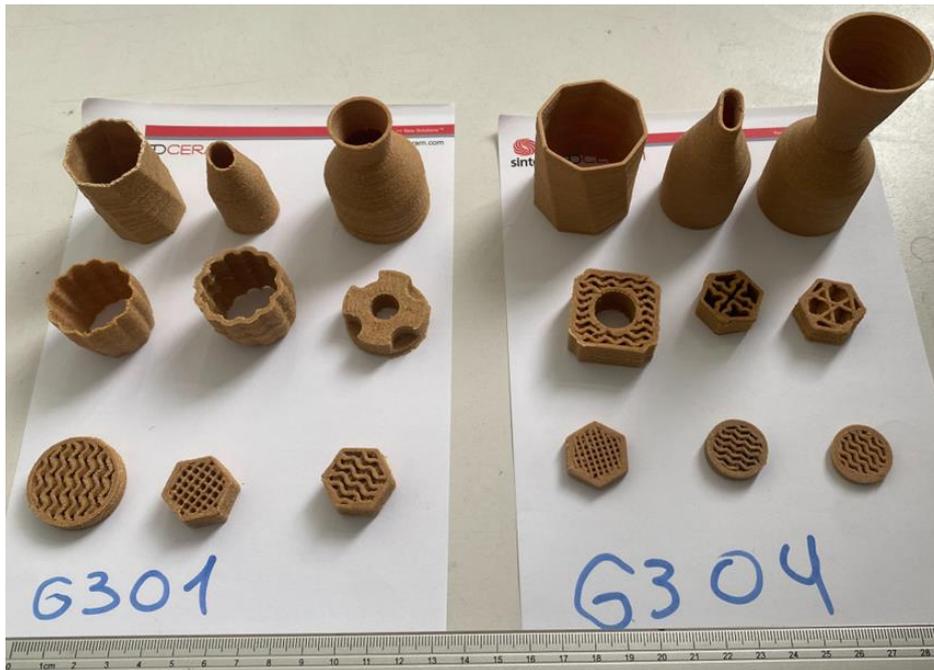


Abbildung 66: FGF as printed WPC-Grünkörper (Fa. 3DCeram)

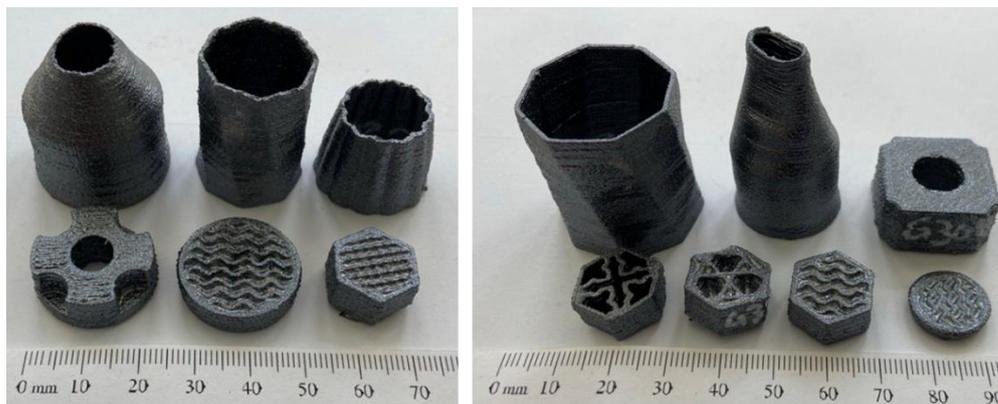


Abbildung 67: Silizierte Demonstrator-Bauteile basierend auf der Rezeptur 301 (links) und 304 (rechts)

6 Zusammenfassung

Das vorliegende Forschungsvorhaben ist das Folgevorhaben zu den beiden Projekten „Innovativer Einsatz von Wood Polymer Composites zur Herstellung von biogenen SiC-Keramiken“ (AiF-Nr.: 337 ZN) und „Entwicklung effizienter Wege zur Herstellung von SiSiC-Keramiken aus WPC“ (AiF/IGF-Projekt 19064 N), in denen erstmals SiSiC-Keramiken aus WPC-Formkörpern hergestellt werden konnten.

In dem hier beschriebenen Folgevorhaben wurden auf den Vorgängerprojekten basierende WPC-Rezepturen für die Herstellung von SiSiC-Keramiken entwickelt. Während in den Vorgängerprojekten die Verarbeitung mittels Extrusion, Spritzgießen und Spritzprägen erfolgte, wurde im Rahmen dieses Projekts der Einsatz der Rezepturen in den beiden Additiven Fertigungsverfahren FFF und FGF untersucht. Um die Verarbeitbarkeit zu realisieren, wurden verschiedene thermoplastische Polymermatrizen und verschiedene Holzadditive untersucht, wobei der Holzanteil auf maximal 40 % beschränkt wurde, um die Verarbeitbarkeit mittels FGF und FFF zu gewährleisten.

Die Verarbeitung der WPC-Rezepturen in Filamentextrusion und Additiver Fertigung stellte aufgrund der hohen Füllstoffanteile eine Herausforderung dar. Dennoch konnten Rezepturen identifiziert werden, die mittels Filamentextrusion, FGF und FFF weiterverarbeitet werden konnten. Dies ermöglichte die verschleißarme, endkonturnahe Herstellung von Grünkörpern für die Pyrolyse und Silizierung.

Die Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) wurden anschließend formstabil pyrolysiert und siliziert. Während der Pyrolyse trat eine nahezu isotrope Schrumpfung im Bereich von 25 bis 28 % (je nach Holzanteil) in jede Raumrichtung auf. Die durch die Silizierung resultierenden SiSiC-Keramiken wiesen im Vergleich zu konventionell gefertigten SiSiC-Keramiken geringere Dichten auf. Dies ist auf einen geringeren Anteil an SiC verbunden mit einem größeren Restsiliziumgehalt bei den additiv gefertigten SiSiC-Keramiken zurückzuführen.

Zur Steigerung des SiC-Gehalts stellte sich eine Infiltration und Vernetzung der WPC-Grünkörper mit Hexa vor der Pyrolyse als zielführend heraus. Damit konnten additiv gefertigte SiSiC-Keramiken mit einer Dichte von ca. $2,6 \text{ g/cm}^3$ und einer 4-Punkt-Biegefestigkeit von ca. 228 MPa prozessiert werden. Zur Einordnung der erzielten Festigkeits- und Dichte-Werte wird ein Ashby-Diagramm herangezogen, das die erreichten Werte mit anderen additiv gefertigten bzw. holzbasierten SiSiC-Keramiken vergleicht (Abbildung 68). Der Vergleich zeigt, dass die erreichte Biegefestigkeit zwar noch etwas unter jener

konventioneller Verfahren liegt und die im Projekt hergestellten Körper auch eine geringere Dichte aufweisen, gegenüber klassischen WPC-basierten SiSiC-Keramiken jedoch eine vergleichbare Festigkeit bei geringerer Dichte erreicht wurde. Außerdem schneiden die erreichten Werte auch im Vergleich mit den Werten anderer, additiv gefertigter Bauteile teilweise besser ab.

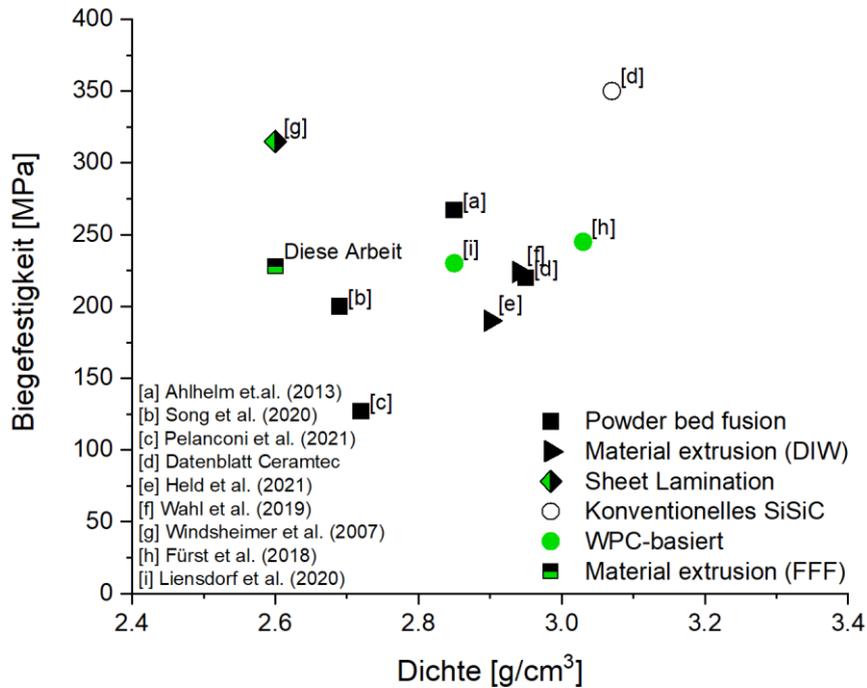


Abbildung 68: Ashby-Diagramm zur Einordnung der erzielten Ergebnisse im Vergleich zu additiv gefertigtem (schwarz), biobasiertem (grün) SiSiC und zu konventionell gefertigtem SiSiC (weiß)

Abschließend ist die Verarbeitbarkeit aller Rezepturen in Bezug auf die Filament-Extrusion, Additive Fertigung und Pyrolysierbarkeit in der nachfolgenden Tabelle 17 dargestellt. Da von den Ergebnissen bestimmter Rezepturen Rückschlüsse auf die Verarbeitbarkeit anderer Rezepturen gezogen werden konnten, wurden nicht alle Rezepturen allumfassend untersucht.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Verarbeitbarkeit aller Rezepturen

	Rezeptur	Filament- Extrusion	Additive Fertigung	Pyrolyse
301	N42/H30/E28		✓	✓
302	N36/H40/E24	✗		✓
303	N30/H50/E20			
304	N28/H30/E42	✓	✓	✓
305	N24/H40/E36	✓	✓	✓
306	N20/H50/E30	✗	✗	
307	N16/H60/E24			
309	N30/H40/E30			
310	N24/H40/E36/G0	✓	✓	✓
311	N24/H40/E36/G4	(✓)		
320	N28/H30/LDPE42			✓
321	N28/H15/Nerolit15/LDPE42			✗
322A	N20/H20/Nerolit20/LDPE40	✗		
322B	N24/H20/Nerolit20/LDPE36		✗	
323	N26,7/Nerolit20/LDPE53,3			✗
324	N19,8/Nerolit40/LDPE40,2			✗
325A	N28/L30/LDPE42			✗
325B	N30/L40/LDPE30			✗
326	N28/L15/Nerolit15/LDPE42		✓	✗
327	N24/L20/Nerolit20/LDPE36		✗	(✓)
328	N28/Späne30/LDPE42	✗		✓
330	N24/Späne20/Nerolit20/LDPE36			✗

331	N28/H30/PLA42			✓
332	N24/H40/PLA36			✓
333	N24/H20/Nerolit20/PLA36		✗	✓
334	N24/L20/Nerolit20/PLA36		✗	✗
335	N28/L30/PLA42			✗

Tabelle 17 macht deutlich, dass das Finden einer Rezeptur, welche sich sowohl zu einem Filament extrudieren, mittels FFF und FGF verarbeiten und anschließend formstabil pyrolysieren lässt, eine große Herausforderung darstellt. Dennoch konnten im Rahmen des Projekts erfolgreich geeignete Rezepturen gefunden werden. Dies liefert KMU eine Ausgangsbasis für eigene Entwicklungen biobasierter, 3D-gedruckter SiSiC-Keramiken.

7 Literatur

- [1] V. Casalegno *et al.*, "High-Performance SiC-Based Solar Receivers for CSP: Component Manufacturing and Joining," *Materials (Basel, Switzerland)*, Early Access. doi: 10.3390/ma14164687.
- [2] C. Ajinjeru *et al.*, "The influence of dynamic rheological properties on carbon fiber-reinforced polyetherimide for large-scale extrusion-based additive manufacturing," *Int J Adv Manuf Technol*, Jg. 99, 1-4, S. 411–418, 2018, doi: 10.1007/s00170-018-2510-z.
- [3] R. Singh, I. Singh und R. Kumar, "Mechanical and morphological investigations of 3D printed recycled ABS reinforced with bakelite–SiC–Al₂O₃," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Jg. 233, Nr. 17, S. 5933–5944, 2019, doi: 10.1177/0954406219860163.
- [4] Y. P. Shaik, J. Schuster und A. Shaik, "A Scientific Review on Various Pellet Extruders Used in 3D Printing FDM Processes," *OALib*, Jg. 08, Nr. 08, S. 1–19, 2021, doi: 10.4236/oalib.1107698.
- [5] Informationszentrum Technische Keramik, *Brevier Technische Keramik*, 4. Aufl. Lauf: Fahner, 2003.
- [6] J. Ramírez-Rico, J. Martínez-Fernandez und M. Singh, "Biomorphic ceramics from wood-derived precursors," *International Materials Reviews*, Jg. 62, Nr. 8, S. 465–485, 2017, doi: 10.1080/09506608.2017.1354429.
- [7] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, Hg. *Keramik*, 7. Aufl. (SpringerLink Bücher). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [8] C. L. Cramer *et al.*, "Additive manufacturing of ceramic materials for energy applications: Road map and opportunities," *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 42, Nr. 7, S. 3049–3088, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.058.
- [9] D. Grossin *et al.*, "A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering / melting): Calcium phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites," *Open Ceramics*, Jg. 5, S. 100073, 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100073.
- [10] H. Zhang, Y. Yang, B. Liu und Z. Huang, "The preparation of SiC-based ceramics by one novel strategy combined 3D printing technology and liquid silicon infiltration process," *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 8, S. 10800–10804, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.02.154.
- [11] A. Fleisher *et al.*, "Reaction bonding of silicon carbides by Binder Jet 3D-Printing, phenolic resin binder impregnation and capillary liquid silicon infiltration," *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 14, S. 18023–18029, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.021.

- [12] T. Liensdorf *et al.*, "Silicon infiltrated silicon carbide from extruded thermoplastic wood polymer composites," *Int J Applied Ceramic Tech*, Jg. 17, Nr. 1, S. 3–10, 2020, doi: 10.1111/ijac.13404.
- [13] Y. Katoh und L. L. Snead, "Silicon carbide and its composites for nuclear applications – Historical overview," *Journal of Nuclear Materials*, Jg. 526, S. 151849, 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.151849.
- [14] X. Bai *et al.*, "Stereolithography additive manufacturing and sintering approaches of SiC ceramics," *Open Ceramics*, Jg. 5, S. 100046, 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2020.100046.
- [15] N. Travitzky, K. Zimmermann, R. Melcher und P. Greil, "From Polysaccharides to SisiC Composites by 3D Printing," in *Advances in Ceramic Matrix Composites XI* (Ceramic Transactions Series), N. P. Bansal, J. P. Singh und W. M. Kriven, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006, S. 37–45.
- [16] C. J. Luis, I. Puertas und G. Villa, "Material removal rate and electrode wear study on the EDM of silicon carbide," *Journal of Materials Processing Technology*, Jg. 164-165, S. 889–896, 2005, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.045.
- [17] Z. Fu, L. Schlier, N. Travitzky und P. Greil, "Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures," *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 560, S. 851–856, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2012.09.107.
- [18] H. Sieber, C. Hoffmann, A. Kaindl und P. Greil, "Biomorphic Cellular Ceramics," *Adv. Eng. Mater.*, Jg. 2, Nr. 3, S. 105–109, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1527-2648(200003)2:3<105::AID-ADEM105>3.0.CO;2-P.
- [19] H. Sieber, C. Zollfrank, L. Weisensel und P. Greil, "SiSiC-Ceramic Composites from Biocarbon Powder," *KEM*, Jg. 264-268, S. 743–746, 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.743.
- [20] G. Qiao, R. Ma, N. Cai, C. Zhang und Z. Jin, "Mechanical properties and microstructure of Si/SiC materials derived from native wood," *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 323, 1-2, S. 301–305, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01387-9.
- [21] P. Greil, T. Lifka und A. Kaindl, "Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties," *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 18, Nr. 14, S. 1975–1983, 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00155-1.
- [22] A. Hofenauer *et al.*, "Dense Reaction Infiltrated Silicon/Silicon Carbide Ceramics Derived from Wood based Composites," *Adv. Eng. Mater.*, Jg. 5, Nr. 11, S. 794–799, 2003, doi: 10.1002/adem.200300400.
- [23] C. Fuerst, M. Mihalic, C. Wallis, E. Neubauer und C. Unterweger, "Bio-based Silicon Carbide Ceramics from Thermoset-Based Wood Polymer Composites," 2023, doi: 10.13140/RG.2.2.21639.57760.
- [24] M. Pelanconi, G. Bianchi, P. Colombo und A. Ortona, "Fabrication of dense SiSiC ceramics by a hybrid additive manufacturing process," *J Am Ceram Soc.*, Jg. 105, Nr. 2, S. 786–793, 2022, doi: 10.1111/jace.18134.

- [25] S. Meyers, L. de Leersnijder, J. Vleugels und J.-P. Kruth, "Direct laser sintering of reaction bonded silicon carbide with low residual silicon content," *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 38, Nr. 11, S. 3709–3717, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.055.
- [26] M. Ahlhelm, H.-J. Richter und Haderk K., "Selective laser sintering as an additive manufacturing method for manufacturing ceramic components," *J. Ceram. Sci. Tech.*, Nr. 04, S. 33–40, 2013.
- [27] A. Held, G. Puchas, F. Müller und W. Krenkel, "Direct ink writing of water-based C–SiC pastes for the manufacturing of SiSiC components," *Open Ceramics*, Jg. 5, S. 100054, 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2020.100054.
- [28] M. Carus und A. Partanen, "Bioverbundwerkstoffe - Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) und Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC)," 2017.
- [29] M. J. Schwarzkopf und M. D. Burnard, "Wood-Plastic Composites—Performance and Environmental Impacts," in *Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts* (Environmental Footprints and Eco-design of Products and Processes), A. Kutnar und S. S. Muthu, Hg., Singapore: Springer Singapore, 2016, S. 19–43.
- [30] "Beratung zu 3D Drucker Filament." Zugriff am: 10. März 2025. [Online.] Verfügbar: <https://www.freeform4u.de/kaufberatung-3d-drucker-filament>
- [31] D. K. Tan, M. Maniruzzaman und A. Nokhodchi, "Development and Optimisation of Novel Polymeric Compositions for Sustained Release Theophylline Caplets (PrintCap) via FDM 3D Printing," *Polymers*, Jg. 12, Nr. 1, 2019, doi: 10.3390/polym12010027.
- [32] A. S. de León, A. Domínguez-Calvo und S. I. Molina, "Materials with enhanced adhesive properties based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends for fused filament fabrication (FFF)," *Materials & Design*, Jg. 182, S. 108044, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108044.
- [33] P. A. G. S. Giachini *et al.*, "Additive manufacturing of cellulose-based materials with continuous, multidirectional stiffness gradients," *Science advances*, Jg. 6, Nr. 8, eaay0929, 2020, doi: 10.1126/sciadv.aay0929.
- [34] M. Aydin, "Additive Manufacturing: Is It a New Era for Furniture Production?," *JMEA*, Jg. 5, Nr. 6, 2015, doi: 10.17265/2159-5275/2015.06.002.
- [35] A. Le Duigou, M. Castro, R. Bevan und N. Martin, "3D printing of wood fibre bio-composites: From mechanical to actuation functionality," *Materials & Design*, Jg. 96, S. 106–114, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.018.
- [36] B. N. Turner, R. Strong und S. A. Gold, "A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling," *Rapid Prototyping Journal*, Jg. 20, Nr. 3, S. 192–204, 2014, doi: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.
- [37] J. Girdis, L. Gaudion, G. Proust, S. Löschke und A. Dong, "Rethinking Timber: Investigation into the Use of Waste Macadamia Nut Shells for Additive Manufacturing," *JOM*, Jg. 69, Nr. 3, S. 575–579, 2017, doi: 10.1007/s11837-016-2213-6.

- [38] A. L. Woern, D. J. Byard, R. B. Oakley, M. J. Fiedler, S. L. Snabes und J. M. Pearce, "Fused Particle Fabrication 3-D Printing: Recycled Materials' Optimization and Mechanical Properties," *Materials (Basel, Switzerland)*, Jg. 11, Nr. 8, 2018, doi: 10.3390/ma11081413.
- [39] A. Alexandre, F. A. Cruz Sanchez, H. Boudaoud, M. Camargo und J. M. Pearce, "Mechanical Properties of Direct Waste Printing of Polylactic Acid with Universal Pellets Extruder: Comparison to Fused Filament Fabrication on Open-Source Desktop Three-Dimensional Printers," *3D Printing and Additive Manufacturing*, Jg. 7, Nr. 5, S. 237–247, 2020, doi: 10.1089/3dp.2019.0195.
- [40] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee und C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, Jg. 86, 12-13, S. 1781–1788, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [41] F. Wich *et al.*, "Processing properties and pyrolysis behavior of novolak-hexamethylenetetramine mixtures," *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, Jg. 9, Nr. 1, 2023, Art. Nr. 2187687, doi: 10.1080/20550340.2023.2187687.
- [42] *Hochleistungskeramik - Prüfverfahren zur Bestimmung der linearen Wärmeausdehnung von monolithischer Keramik mittels Schubstangen-Technik*, DIN EN ISO 17562:2021-05.
- [43] J. F. Shackelford und W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*. CRC Press, 2000. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420038408/crc-materials-science-engineering-handbook-james-shackelford-william-alexander>
- [44] KYOCERA Fin ceramics Europe GmbH, *Datenblatt STARCERAM® SI*.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessroute zur endkonturnahen Fertigung von SiSiC auf Basis von WPC	8
Abbildung 2: Angestrebte Prozessroute innerhalb des Projekts	10
Abbildung 3: Industrieller Herstellungsprozess von SiSiC	12
Abbildung 4: Ashby-Diagramm zum Stand der Technik additiv gefertigter (schwarz) und biobasierter (grün) SiSiC Keramiken im Vergleich zu konventionell gefertigten SiSiC (weiß)	14
Abbildung 5: Arbeitsplan des WPC SiSiC III-Projekts	18
Abbildung 6: Aufbau des gleichlaufenden Doppelschneckenextruders und der zugehörigen Dosierungen für die Compoundierversuche.	25
Abbildung 7: Fotos des extrudierten WPC-Strangs beim Austritt aus der Düse und auf dem Strangtransportband	26
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Compoundierlinie inklusive der zugehörigen Peripherie	26
Abbildung 9: Foto des 3Devo, sowie eines extrudierten WPC-Strangs	27
Abbildung 10: Einschnecke mit Mischkopf der Filamentlinie im Labormaßstab	28
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Filamentextrusionslinie	29
Abbildung 12: Schrumpfungs-Probe für Dilatometer-Messungen additiv gefertigt mit einer Druckrichtung entlang der x-Achse	32
Abbildung 13: Zur Herstellung von WPC-Platten eingesetzte Presse am SKZ	34
Abbildung 14: Schematische Prozessierung von SiSiC mit Vernetzung und Hexa-Infiltrierung vor der Pyrolyse	35
Abbildung 15: Silizieraufbau mit Biegestäbchen und auf Dochten platzierten Demonstrator-Teilen auf einer SiC-Pufferplatte	36
Abbildung 16: Foto des eingesetzten Messkneters	37
Abbildung 17: In Graustufen konvertierte Mikrostruktur (links) und durch Dragonfly durchgeführte Phasenzuordnung (rechts)	39
Abbildung 18: TGA ausgewählter Ausgangswerkstoffe	42

Abbildung 19: Darstellung der während der Kneterversuche aufgezeichneten Drehmoment- (grün) und Temperaturverläufe (rot) verschiedener Rezepturen	43
Abbildung 20: Foto der extrudierten WPC-Stränge und des erhaltenen Granulats nach Kaltabschlag	44
Abbildung 21: TG-Kurven der Rezepturen 304, 320 und 331 mit verschiedenen polymeren Matrices	47
Abbildung 22: Schmelzflussraten der Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 302 (N36/H40/E24), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36).....	48
Abbildung 23: Durchmesser-Messwerte über die Zeit für die Filamentextrusion von Rezeptur 304	50
Abbildung 24: Filamentquerschnitt für 1,75 mm (links) und 2,85 mm (rechts) Filamentdurchmesser	50
Abbildung 25: Stränge der Rezepturen 306, 322 und 328 vor dem Erwärmen und aufgewickelt nach dem Erwärmen	51
Abbildung 26: Fotos der mittels FGF hergestellten stufenförmigen Probekörper und Biegestäbchen.....	52
Abbildung 27: Aus inhomogener Extrusion und mangelnder Schichthftung resultierende Ergebnisse im FGF-Prozess	53
Abbildung 28: Von der Firma Naddcon erfolgreich mittels FGF hergestellte WPC-Probekörper	53
Abbildung 29: Mittels FGF additiv gefertigte WPC-Grünkörper aus Rezeptur 301 (N42/H30/E28) (Fa. 3DCeram).....	54
Abbildung 30: Additiv gefertigte (FFF) Probekörper auf Basis von Rezeptur 304: Biegestäbchen (mit Strangablage 90° zur Längsrichtung) (links) und Treppengeometrie (Strangablage 45° alternierend) (rechts)	55
Abbildung 31: Mittels FFF produzierte Demonstratorbauteile	55
Abbildung 32: Filament-Buckling im FFF-Prozess	56
Abbildung 33: Komplexe Viskosität von Novolak-Holzpulver-Mischungen von 100 bis 170 °C.....	57
Abbildung 34: Spaltabstand von Novolak-Holzpulver-Mischungen von 100 bis 170 °C	58

Abbildung 35: Vernetzte Novolak-Holz-Mischungen.....	59
Abbildung 36: REM-Aufnahme von SiSiC basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42) mit gemessenen EDX-Stellen	60
Abbildung 37: Deformierte, pyrolysierte Platten basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42)	61
Abbildung 38: SiSiC-Biegestäbchen aus Rezeptur 304 (N28/H30/E42) mit und ohne Beschwerung in der Pyrolyse	62
Abbildung 39: Gepresste Platten vor (links) und nach (rechts) der Pyrolyse.....	62
Abbildung 40: Pyrolysierte Platten der Rezeptur 302 und 331 bis 335.....	63
Abbildung 41: Grünkörper der Rezeptur 326 (N28/L15/Nerolit15/LDPE42) vor (links) und nach (rechts) der Pyrolyse.....	64
Abbildung 42: Pyrolyseverhalten kommerzieller, holzgefüllter Filamente.....	65
Abbildung 43: Längenänderung während der Pyrolyse von vernetzten und Hexa infiltrierten WPC-Schrumpfung-Proben basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42)	66
Abbildung 44: Geometrisch bestimmte Schrumpfung von Proben der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) additiv gefertigt mit dem FFF-Verfahren	67
Abbildung 45: Geometrisch bestimmte Schrumpfung von Proben basierend auf den Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) bei einer Infill-Dichte von 90 % und einer Druckrichtung von $\pm 45^\circ$	68
Abbildung 46: TG-Kurven von Rezeptur 304 (N28/H30/E42) as printed, vernetzt (170 °C; 2 K/min; 1 h) und Hexa infiltriert.....	69
Abbildung 47: Einfluss der Vernetzung und Infiltration mit Hexa auf die Rohdichte und die Mikrostruktur des SiSiC auf Basis von N28/H30/E42	70
Abbildung 48: Mit der Dragonfly-Software ermittelte Phasenzusammensetzung des SiSiC basierend auf N28/H30/E42 (n=3)	71
Abbildung 49: Offene Porosität und Rohdichte der Rezeptur 304 (N28/H30/E42) bei einer Infill-Dichte von 100 % in allen drei Zuständen	72
Abbildung 50: Offene Porosität und Rohdichte der Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) in allen drei Zuständen	73

Abbildung 51: Offene Porosität und Rohdichte der Rezepturen 301 (N42/H30/E28), 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36) silizierten Zustand ohne und mit Hexa-Infiltration vor der Pyrolyse	74
Abbildung 52: Lichtmikroskop- (links) und REM- (rechts) Aufnahmen von Rezeptur 304 (N28/H30/E42) im as printed (oben), pyrolysierten (Mitte) und silizierten (unten) Zustand	75
Abbildung 53: Lichtmikroskop-Aufnahmen von SiSiC-Keramiken basierend auf verschiedenen Rezepturen ohne (oben) und mit (unten) Hexa-Infiltration.....	76
Abbildung 54: Mit der Dragonfly-Software ermittelte Phasenzusammensetzung von SiSiC Keramiken basierend auf verschiedenen Rezepturen ohne und mit Hexa-Infiltration	77
Abbildung 55 Mikrostruktur-Aufnahme von SiSiC additiv gefertigt mit verschiedenen Druckrichtungen und Rezeptur 304 (N28/H30/E42).	78
Abbildung 56 4-Punkt-Biegefestigkeit und mittels IET ermittelter E-Modul von bearbeiteten SiSiC-Proben gedruckt mit verschiedenen Druckrichtungen und Rezeptur N28/H30/E42	79
Abbildung 57: 4-Punkt-Biegefestigkeit und mittels IET ermittelter E-Modul von bearbeiteten SiSiC-Proben basierend auf den Rezepturen 301 (N42/H30/E28) und 305 (N24/H40/E36).....	80
Abbildung 58: 4-Punkt-Biegefestigkeit und mittels IET ermittelter E-Modul von SiSiC mit und ohne Hexa-Infiltration vor der Pyrolyse auf Basis von Rezeptur N24/H40/E36	81
Abbildung 59: Zerstörungsfreie Messung des E-Moduls von $RT \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ per IET-Technik, Rezeptur 304 (N28/H30/E42)	82
Abbildung 60: Prüfung der 4-Punktbiegefestigkeit an Luft bei Raumtemperatur und bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$, Rezeptur 304 (N28/H30/E42)	83
Abbildung 61: Thermische Längenänderung und daraus ermittelter CTE von SiSiC für verschiedene Druckrichtungen basierend auf dem Granulatdruck von Rezeptur N28/H30/E42	84
Abbildung 62: Silizierter Würfel bestehend aus den Rezepturen 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36).....	86

Abbildung 63: Mikrostruktur des gradierten SiSiC-Würfels bestehend aus den Rezepturen 304 (N28/H30/E42) und 305 (N24/H40/E36).....	86
Abbildung 64: As printed und silizierte Demonstratoren basierend auf Rezeptur 304 (N28/H30/E42) additiv gefertigt mit dem FFF-Verfahren am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe	87
Abbildung 65: Gitterstruktur basierend auf Rezeptur 301 (N42/H30/E28) im as printed (links) und silizierten (rechts) Zustand additiv gefertigt mit dem FGF-Verfahren durch die Fa. 3DCeram	87
Abbildung 66: FGF as printed WPC-Grünkörper (Fa. 3DCeram)	88
Abbildung 67: Silizierte Demonstrator-Bauteile basierend auf der Rezeptur 301 (links) und 304 (rechts)	88
Abbildung 68: Ashby-Diagramm zur Einordnung der erzielten Ergebnisse im Vergleich zu additiv gefertigtem (schwarz), biobasiertem (grün) SiSiC und zu konventionell gefertigtem SiSiC (weiß)	90