M. Schumacher*, A. Grimm*, R. Schüler*

3D-Drucken – RP-Bauteile mit richtungsabhängigen Eigenschaften

DER AUTOR



Prof. Dr. rer. nat. Manfred Schumacher studierte an der FH Aachen, Abt. Jülich, Physikalische Technik und an der RWTH Aachen Festkörperphysik. Nach seiner Promotion am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf war er Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Feldmühle (heute CeramTec) in Plochingen. Anschließend war er als Leiter der Abteilung Werkstofftechnik im Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut (NMI) in Reutlingen tätig. Seit 1993 ist er Professor an der Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Ingenieurwesen, Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik in Höhr-Grenzhausen und dort für die Fachgebiete Mathematik, Physik und Technische Keramik zuständig.

ABSTRACT

STICHWÖRTER

Rapid Prototyping Verfahren, 3D-Drucken, technischen Einsatzfelder, gedruckte Keramikkörper, Orientierung und Eigenschaften der Druckschichten Keram. Z. 62 (2010) [2]

KURZFASSUNG

Zur Herstellung der keramischen Bauteile wurde als Rapid Prototyping Verfahren das 3D-Drucken und als Maschine eine ZCorp ZP402 verwendet. Mittels 3D-Druckens war es möglich, keramische Modelle und Bauteile ausgehend von CAD-Konstruktionen und 3D-Scans von Objekten herzustellen. Verwendet wurden die verschiedensten keramischen Rohstoffe.

Die besten Resultate konnten mit Al₂O₃-Rohstoffen erzielt werden. Diese wurden schließlich mit Schwerpunkt zur Analyse der Möglichkeiten des 3D-Druckens keramischer Objekte herangezogen. Da die klebende Komponente nicht über den Canon-Druckkopf eingebracht werden konnte, wurde sie als Trockenpulver in das keramische Pulver eingemischt. Die Druckerflüssigkeit bestand aus Wasser als Hauptkomponente.

Erwartungsgemäß besaßen die gedruckten Bauteile eine dem schichtweisen Aufbau und dem Zusammenkleben der einzelnen Granulate entsprechende hohe Porosität, die ein recht geringes Festigkeitsniveau zur Folge hatte. Verfahrenstechnisch bedingt waren die Eigenschaften der Bauteile abhängig von der Orientierung des Bauteils im Druckraum. So ergaben sich in z-Richtung des Schichtaufbaus die geringsten (σ_0 = 5 MPa), in x-Richtung des Druckkopfverfahrweges mittlere (σ_0 = 10 MPa) und in y-Richtung des Druckkopfverfahrweges die höchsten Festigkeiten (σ_0 = 20 MPa).

Die technischen Einsatzfelder von 3D-gedruckten Keramikkörpern liegen aufgrund der Eigenschaften z. B. in den Bereichen Filtration und Knochenersatz. Auch sind Bauteilkonstruktionen machbar, die mit anderen traditionellen Verfahren nicht zu erreichen sind. Weitere Einsatzmöglichkeiten dieser Keramiken werden als verschleißfestere Kompositwerkstoffe nach Infiltration mit Aluminium- und Bronze-Schmelze gesehen.

3D Printing – Rapid Prototyping Components with Properties Depending on Orientation

3D Printing was used as a Rapid Prototyping process, using a ZCorp ZP402 printer, in order to manufacture ceramic components. By means of 3D printing it was possible to produce ceramic models and components starting from CAD constructions and 3D scans of the objects. Many different ceramic raw materials were assessed, with the best results obtained for Al₂O₃ materials. These were ultimately used in order to analyse the capability of 3D printing in manufacturing ceramic objects. As the binder component could not be introduced via the Canon printing head, it was blended into the ceramic powder in dry form. An aqueous ink was used. As expected, printed components displayed a high porosity, which is consistent with the layer-by-layer construction method and the sticking together of individual particles primarily within the layers. Thus a very low fracture strength resulted. The properties of the components were dependent on their orientation within the printing cavity. The smallest values were obtained in the zdirection of the layer construction ($\sigma_0 = 5$ MPa), with intermediate values in the x-direction of the printer head movement ($\sigma_0 = 10$ MPa) and the largest values along y (σ_0 = 20 MPa). Areas of technical application of 3D printed ceramic objects, for example, are in filtration and bone substitution, as a result of the porous properties. A main advantage of 3D printing is the production of components, that cannot be made by traditional methods. Further uses as wear-resistant composite materials, following infiltration with aluminium and bronze melts are entirely conceivable.

1 Einleitung

Überblicke über Rapid Prototyping-Verfahren werden in vielen Reviews und Übersichtsartikeln gegeben. Die mit diesen Technologien hergestellten Prototypen sollen erste hantierbare Anschauungsobjekte liefern, die es ermöglichen, diese hinsichtlich Gefallen, Passen und Funktionieren zu überprüfen. Meist wird als Modellwerkstoff Kunststoff oder Gips verwendet. Die direkte formfreie Herstellung von Bauteilen aus Keramik steht erst am Anfang der Entwicklung. Hier werden die Ergebnisse der Herstellung keramischer Bauteile unter Verwendung einer ZCorp-Maschine ZP402 beschrieben. Der Aufbau des Objekts geschieht additiv, indem Lage für Lage die Pulverpartikel der Objektbereiche durch Aufsprühen von Lösungsmittel verklebt werden. Die Systemparameter sind Keramikrohstoffe, Binderrrohstoffe als klebende Komponente, Flüssigkeit und Verfahrensparameter. In ca. 750 Vorversuchen wurden Rezepturen mit unterschiedlichen Mischungen und Bindergehalten ausprobiert. Wegen der vielen zu überprüfenden Rezepturen wurden die Druckversuche in einem reduzierten Bauraum mit 50 mm Länge, 100 mm Breite und 30 mm Höhe durchgeführt. Dadurch konnten die für jede Variante benötigten Rohstoffmengen drastisch reduziert werden. Es ergaben sich 5 interessante Zusammensetzungen, die detailliert im unverkleinerten Bauraum mit Länge 300 mm, Breite 210 mm und Höhe 300 mm analysiert wurden.

Zur Charakterisierung der Bauteile hinsichtlich Dichte, offener Porosität, Schwin-

^{*} Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Ingenieurwesen, Fachrichtung Werkstofftechnik, Glas und Keramik, Rheinstraße 56, D-56203 Höhr-Grenzhausen.

dung und Festigkeit wurden aus je 10 Einzelwerten Mittelwerte für die Eigenschaften ermittelt. Eine statistische Absicherung mit 30 Messwerten hätte den zeitlichen Rahmen des Projekts gesprengt. Die in den Grafiken angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen die geringere Zahl der Messungen nicht. Die Aufweichung der Vertrauensbereiche beträgt für 10 anstelle von 30 Messungen bei 68,3 % statistischer Sicherheit etwa 6 %.

1.1 Stand der Technik

Allgemein informierende Artikel und Übersichtsartikel über Rapid Prototyping Verfahren sind in [1-5] nachzulesen. Detaillierte Informationen zum Stand der Technik hinsichtlich keramischer Tinten befinden sich in [6-14]. Sachs, Williams, Esterman [15], Curodeau, Sachs, Caldarise [16] und Pfeifer, Chen [17] berichten über das Tintenstrahldrucken von Gießformen für den Metallguss und die Dentalkeramik. Letztere Artikel beschäftigen sich mit speziellen Bindereinbringverfahren und Coatingverfahren zur Optimierung der Gründichte. Es wird über Dichten bzw. hohe Porositäten zwischen 40 und 60 % berichtet. Nach [18] können durch die Verwendung keramischer Pasten sehr gute keramische Eigenschaften erreicht werden. In [19] wird dargestellt, wie keramische Suspensionen in den Plasmastrahl eingebracht werden, um gute keramische Beschichtungen zu erzielen. D'Costa, Dimovski, Lin, El-Raghy, Barsoum, Sun [20] verdichten die 3D-gedruckten Teile mittels kaltisostatischen Pressens nach und erreichen so gute keramische Eigenschaften. Lee, Kurniawati, Chandrasekaran, und Cheang [21] erreichen im 3D-Druck von Tricalciumphosphat Biegefestigkeiten <3MPa bei Porositäten von 60–75 %. Sie stellen Delaminationen zwischen den Lagen fest, die für eine geringe Festigkeit in z-Richtung sorgen. Sie erhalten in den Bauteilen makroporöse Strukturen. In der Dissertation von Helf [22] finden sich neben einer Übersicht über die medizinischen Möglichkeiten des Verfahrens weitere Hinweise über die geringen erreichbaren Festigkeiten.

Über Teile der nachfolgenden Kapitel wurde vom Autor vorgetragen und berichtet [23–25].

2 Experimentelle Durchführung 2.1 Rohstoffe

Es wurden kommerzielle Rohstoffe der Firmen Nabaltec GmbH, Sintertechnik GmbH, Alcoa Chemie GmbH, Martinswerk GmbH, Goerg & Schneider GmbH & Co. KG, WBB Fuchs GmbH & Co. KG, Villeroy & Boch, Imerys Tableware, Saint-Gobain Ceramic Materials GmbH, Gebrüder Dorfner GmbH & Co, Robu, Treibacher Industrie AG, Mel-Chemicals über Goldmann GmbH & Co. KG und Ferro verwendet.

2.2 Möglichkeiten der Bindereinbringung beim 3D-Drucken

Der 3D-Drucker von ZCorp arbeitet als Rapid Prototyping Maschine normalerweise mit Gipspulver, das mit Korngrößen ≤100 µm relativ grob ist. Das speziell behandelte Pulver ist sehr gut riesel- und schüttfähig. Es lässt sich hervorragend von der Walze des Druckers, die sich entgegen dem Verfahrweg dreht aufbringen. Der Druckkopf arbeitet normalerweise mit einer Lösung aus Wasser, wenig Alkohol und etwas Glycerin. Mit der Zusammensetzung kann der Aufsaug- und Trockenprozess nach dem Drucken weitestgehend gesteuert werden. Das Zusammenhaften der Gipsteilchen erfolgt durch hydraulische Bindung.

Bei Verwendung von Pulvern der technischen Keramik, also z. B. Al₂O₃- oder ZrO₂-Pulver, wurde zwar eine ähnliche Bindung entdeckt, allerdings konnte sie infolge Unverträglichkeit mit dem Druckkopf nicht genutzt werden.

Die prinzipiellen Möglichkeiten der Bindereinbringung sind Kleber in der Tinte oder Kleber im Pulver. Der Drucker der ZCorp-Anlage ZP 402 ist ein Standarddrucker der Firma Canon namens BIC 2000. Der Druckkopf produziert Tröpfchen mittels Erwärmung der Tinte. Infolge der Ausdehnung der Flüssigkeit wird ein Tröpfchen aus der Düse des Druckkopfs herausgepresst. Nachteil dieser Methode ist eine mögliche Reaktion der Flüssigkeit auf die Erwärmung bzw. anschließende Abkühlung. Es können Entmischung, Auskristallisation, Ausfällung, Gelierung etc. geschehen, sodass sich die Düsen schnell zusetzen und der Druckkopf nicht mehr funktioniert. Auch können aufgrund der verwendeten Polymere im Druckkopf außer Wasser und verdünntem Alkohol keine anderen Lösungsmittel verwendet werden, da sich das Material sonst auflöst. Eine klebende Komponente in die Tinte einzubringen, wurde deshalb nicht weiter verfolgt. Der Kleber wurde pulverförmig durch Mischen in das Keramikpulver eingebracht.

Die Kleberpulver sollen sehr feinteilig sein, damit sie die Keramik-Agglomerate ummanteln. Ein Patent von Daimler-Chrysler [17] beschreibt, wie eine solche Ummantelung in Anlagen wie dem Intensivmischer von Eirich mit pulverförmigen oder auch flüssigen Komponenten realisiert werden kann. Entsprechende Versuche wurden unternommen, lieferten jedoch so grobe Granulatgrößenverteilungen, dass nur ein verschwindend geringer Volumenanteil mit Korngrößen <100 μ m erzielt werden konnte. Technologisch liegt hier jedoch noch ein großes Potential, das in zukünftigen F&E-Projekten nutzbar gemacht werden soll.

2.3 Anforderungen an die Keramikpulver

Die Keramikpulver sollen schütt- und rieselfähig sein bei einer Granulatgröße bis zu maximal 100 µm. Die Granulatgröße definiert die Bauteilgenauigkeit in der Fläche und in der Höhe sowie die Oberflächenrauhigkeit. Die Granulatgrößenverteilung reguliert neben der Art des Granulats selbst die erreichbare Gründichte des gedruckten Bauteils. Handelsüblich sind in der Regel nur Sprühgranulate erhältlich, die in den meisten Fällen Hohlgranulate sind. Die Granulatgrößenverteilung dieser Sprühgranulate ist zu grob für den Prozess des 3D-Druckens. So wurde häufig der abgesiebte Feinanteil von sprühgranuliertem Pulver verwendet. Wirbelschichtgranuliertes oder gefriergetrocknetes Keramikpulver konnte auf dem Markt nicht erworben werden. Auch speziell aufbereitetes sprühgranuliertes Pulver als Vollgranulat stand nicht zur Verfügung. Damit war aufgrund der Verwendung von Hohlgranulat die erreichbare Gründichte auf geringe Werte deutlich unterhalb der für das Dichtsintern notwendigen 60 % der theoretischen Dichte festgelegt.

3 Ergebnisse – Eigenschaften der Keramiken

3.1 Entbinderung

Die Entbinderung der gedruckten Teile wird festgelegt durch das Zersetzungsverhalten der in der Rezeptur verwendeten Polymere. Dieses Verhalten wird mittels Thermogravimetrie vermessen. Im Erhitzungsmikroskop kann das Verhalten der Binder studiert werden. Es können Rückschlüsse darauf gezogen werden, welcher Binder sich im Materialsystem günstiger verhält. Nach Abschluss der Systemanalyse ergaben sich 2 in Betracht kommende Binder. Im Erhitzungsmikroskop zeigte Binder 1 das gewünschte Verhalten, nämlich ein abnehmendes Volumen mit zunehmender Temperatur bis zum vollständigen Verschwinden. Der Binder 2 dagegen zeigte ein Aufblähen ab 100 °C bis 300 °C und erst dann ein abnehmendes Volumen bis zum Verschwinden. Aus dem Verhalten des Binders 2 kann eine zerstörende Wirkung auf das Grünteil erwartet werden. Deswegen ist für die Keramiktechnologie der Binder 1 vorzuziehen.



Bild 1 • Bruchfläche von Al 70-75

3.2 Gründichte

Aus der Systemanalyse resultierten 3 verwendbare Aluminiumoxide. Die Berechnung der maximal erreichbaren Gründichte bei 30 Vol.-% Kleber der Dichte 1 g/cm³ oder 1000 kg/m³ und 60 % Al₂O₃ mit einer Dichte von 3,9 g/cm³ respektive 3900 kg/m³ ergab konstitutiv bei 10 % Porosität einen Wert von etwa 2500 kg/m³. Dieser Wert könnte gerade noch für ein Dichtsintern des Materials ausreichen.

In der Realität wurde diese Gründichte jedoch nicht einmal näherungsweise für die Al_2O_3 -Werkstoffe erreicht. Die Gründichten blieben mit etwa 1000 kg/m³ weit hinter der Forderung zurück.

3.3 Sinterdichte

Gesintert wurden die Al₂O₃-Werkstoffe bei T1 = 1650 °C und T2 = 1700 °C. Später wurde eine weitere Sinterstufe bei 1750 °C hinzugenommen. Diese Sintertemperaturen liegen deutlich über dem normalen Intervall. Ursache ist natürlich die geringe Ausgangsdichte der Grünteile. Die offene Porosität liegt im Einklang mit den erreichten Sinterdichten bei den Al₂O₃-Varianten zwischen 55 und 65 %.



Bild 2 • Bruchfläche von Al 70-100

Nach dem Sintern liegen die erreichten Dichten bei 1,3–1,8 g/cm³ bzw. 1300–1800 kg/m³. Dabei zeigt sich nur eine einzige Al₂O₃-Variante als verfolgenswert.

3.4 Festigkeit

Die Festigkeit der verschiedenen Al_2O_3 -Qualitäten fällt übereinstimmend mit der abnehmenden Sinterdichte bzw. zunehmenden offenen Porosität.

3.5 Dichte und Festigkeit in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Die Sinterdichte der verschiedenen Al₂O₃-Keramiken steigt mit zunehmender Sintertemperatur. Auch bei 1750 °C scheint das Ende der Sinterung noch nicht erreicht zu sein. Dies wird auch durch den exponentiellen Anstieg deutlich.

Entsprechend verhält sich die Festigkeit der verschiedenen Keramiken. Obwohl hier schon teilweise ein Einschwingen in die Sättigung zu erkennen ist.

Die Gefügeaufnahmen (Bilder 1–2) lassen analog zu den Ergebnissen der Messung der Porosität die Offenheit der Struktur erkennen. Die erreichten Korngrößen bewegen sich im Bereich von einigen µm.

4 Eigenschaften und deren Abhängigkeit von den Prozessgrößen

4.1 Schwindung

Die Trockenschwindung deckt eindeutig prozessabhängige Eigenschaften auf, auf die jetzt näher eingegangen werden soll. Der Druckkopf schreibt eine Spur von etwa 10 mm Breite längs seinem Verfahrweg, wenn der Drucker steht. Das entspricht für jemanden, der vor dem 3D-Drucker steht, der y-Richtung im kartesischen Koordinatensystem. Der Drucker bewegt sich nach dem Schreiben um eine Spur weiter nach links, um die nächste Spur zu schreiben. Diese Bewegungsrichtung nach links entspricht der x-Richtung. Nach dem Beenden des Druckens der gesamten Fläche wird eine neue Pulverlage aufgetragen. Diese vertikale Richtung des Pulverauftrags entspricht der z-Richtung.

Für diese verschiedenen Richtungen ergeben sich für jede Keramik unterschiedliche Schwindungen. Dabei unterscheiden sich xund y-Richtung kaum. In der z-Richtung jedoch werden 30–100 % mehr Schwindung gemessen (Bild 3). Auch nach dem Sintern (Bild 3) sind diese Effekte meist noch nachzuweisen. Die Schwindungen liegen hier in der Regel über 20 % gegenüber 15–18 % bei traditionellen Keramikprozessen.

4.2 Druckrichtung

Die Biegefestigkeit macht dann extrem deutlich, in welcher Richtung ein Bauteil gedruckt werden sollte, um für die Hauptbelastungen maximale Eigenschaften zur Verfügung stellen zu können. Hier scheidet die z-Richtung offensichtlich komplett aus und die y-Richtung stellt sich als optimal dar (Bild 4).



Bild 3 • Schwindung für Aluminiumoxid-Werkstoff Al70 100 in Abhängigkeit von der Druckrichtung



108

Bild 4 • 4-Punkt-Biegefestigkeit für Al 70 100 in Abhängigkeit von der Druckrichtung

Bild 5 • Schema der Druckrichtungen

4.3 Druckbild

andergelegt werden.

normalen erfolgt.



Bild 7 • Weibull-Darstellung für Aluminiumoxid Al70 100 für verschiedene Druckrichtungen

Bild 5 veranschaulicht die Abhängigkeit der

Festigkeit von der Druckrichtung und Bild 6

zeigt, welches Lagensystem je nach Druck-

richtung für Biegestäbchen entsteht. Ge-

schlossene Lagen ergeben sich also nur für

die y-Richtung. In x-Richtung gibt es Unter-

brechungen infolge der Spuren, die anein-

In der Biegeprüfung können diese Biege-

stäbchen dann noch wie in Bild 6 gezeigt in

unterschiedlichen Richtungen eingelegt

werden. Der Index s steht für senkrecht und

bedeutet, dass die Krafteinleitung senkrecht

zur Flächennormalen steht. Der Index n

steht für normal und bedeutet, dass die

Krafteinleitung in Richtung der Flächen-

Bild 6 lässt deutlich die Anhäufung von po-

tentiellen Fehlstellen erkennen, die für ge-

ringe Festigkeitswerte verantwortlich zeich-

nen können. Damit lassen sich dann auch

die hohen Festigkeitswerte für die y-Richtung als Druckrichtung erklären sowie auch die geringen der z-Richtung.

5 Quantitative Bewertung – Weibull-Analyse

Die Weibullauswertung (Bild 7) zeigt in den meisten Fällen für die Al_2O_3 -Variante Al 70 100 einen gut ausgeprägten Verlauf. Nur 4 Werte weichen davon merklich ab. Die x-, y- und z-Orientierung ist in den Bezeichnungen enthalten, wie auch die Sintertemperatur mit 165 für 1650 °C, 17 für 1700 °C und 175 für 1750 °C.

Die Ausreißer aus dem tendenziellen Verlauf sind noch stärker in der doppellogarithmischen Darstellung (Bild 8) festzustellen.

5.1 Ergebnisse der Weibull-Auswertungen

Die beiden vorangegangenen Darstellungen wurden für die Auswertung nach EN843 verwendet. Daraus ergeben sich die in den Bildern 9–10 gezeigten Streubreiten des Weibullmoduls und des Weibullmittelwerts berechnet für eine statistische Sicherheit von 96 %.

Während die Weibull-Moduln (Bild 9) für eine statische Sicherheit von 96 % eine recht breite Streuung zeigen, liegen die Sigma0-Grenzen (Bild 10) doch relativ nahe beieinander.

Nun werden die Analysen von Weibull-Modul m und Weibull-Mittelwert Sigma0 nach EN843 auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt. Zunächst werden erste Abschätzungen der beiden Parameter mittels Regression (Reg) durchgeführt, und anschließend werden diese Parameter korrigiert und es entstehen m-Dach (\hat{m}) und Sigma0-Dach ($\hat{\sigma}_0$). Wie sich die beiden Auswertemethoden auswirken, ist in den Bildern 11–12 wieder für die Al70 100-Qualität zu erkennen.

Die Regression liefert meist höhere m-Werte gegenüber der Auswertung nach Maxi-

 Belastungsrichtung xn
 Belastungsrichtung xe

 Belastungsrichtung yn
 Belastungsrichtung ye

 Belastungsrichtung yn
 Belastungsrichtung ye

KERAMISCHE

Bild 6 • Orientierung der Proben bezüglich der Druck- und Belastungsrichtung



Bild 8 • Weibull-Darstellung für die Geradenanpassung für Aluminiumoxid

Al70 100 für verschiedene Druckrichtungen



Bild 9 • Ergebnisse der Weibull-Auswertung hinsichtlich der Streubreiten für den Weibullmodul bei 96 % statistischer Sicherheit für Aluminiumoxid Al70 100



Bild 11 • Einfluss der Auswertung auf die Ergebnisse des Weibull-Moduls



Bild 10 • Ergebnisse der Weibull-Auswertung hinsichtlich der Streubreiten für den Weibullmittelwert bei 96 % statistischer Sicherheit für Aluminiumoxid Al70 100



Bild 12 • Weibull-Mittelwert Sigma0 je nach Auswertung durch Regression oder Maximum Likelihood (Sigma0-Dach)

mum Likelihood m-Dach. Das ist begründet in der stärkeren Anpassung der Ausgleichsgeraden an hohe Messwerte bei Maximum Likelihood. Dies ist auch gerechtfertigt, da durch die Doppellogarithmische Darstellung die Werte verzerrt dargestellt werden und so verfälschend ein stärkeres Gewicht der kleineren Festigkeitswerte entsteht.

Der Trend der m-Werte für die verschiedenen Sintertemperaturen bleibt jedoch von der Auswertemethode unberührt.

Der Weibullmodul steigt von 1650 nach 1700 °C Sintertemperatur und fällt anschließend wieder für 1750 °C. Dieser Trend, der mit steigender Dichte bzw. abnehmender Porosität einhergeht, ist häufig zu finden. Er hängt wohl damit zusammen, dass das poröse Gebilde dort die höchste Homogenität in Porenverteilung und Feststoffverteilung besitzt und somit zwar kleine Festigkeit aber geringe Streubreiten liefert.

Die Sigma-Werte (Bild 12) dagegen unterscheiden sich je nach Auswertung kaum. Klar kommt heraus, dass die Festigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt. Daraus ist zu schließen, dass es für die Analyse der Zuverlässigkeit – und hier steckt ja der Weibull-Modul dahinter – eines Werkstoffs unerlässlich ist, die Auswertungen bis zu Maximum Likelihood der EN843 zu treiben.

Wie bereits aus den S-Kurven der Weibull-Analysen zu erkennen war, gab es drei Probensätze, die im Bereich der kleinen Festigkeitswerte deutliche Abweichungen vom sonstigen Trend der Messwerte zeigten. Wenn diese abweichenden Messungen nicht zum Trendkanal der Qualität gehören, soll es erlaubt sein, nur die zum Trend gehörenden Messungen zur Analyse zu verwenden. Eine Berechtigung dafür ist schon aus dem Ergebnis der Regressionsanalyse zu entnehmen, bei dem die Regressionsgerade überhaupt nicht den Zusammenhang des Datensatzes beschreibt.

So wurde bei Al7117 xn zusätzlich eine Auswertung für 9 Werte und bei Al7117 xs eine für 8 Werte durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 13 dargestellt.

Werden die Ergebnisse für Al7117xn10 und Al7117xs ausgeklammert und werden nur die m-Dach-Werte verwendet, so entsteht ein recht schlüssiges Bild für das Materialverhalten der verschiedenen Varianten. Die m-Werte liegen bis auf den für Al7117z zwischen 7 und 10 eng beieinander. Das leicht herausfallende Ergebnis für die z-Richtung ist mit der absolut ungünstigen Druckrichtung für die Proben zu erklären.



Bild 13 • Ergebnisse der Regressions- und Maximum Likelihood-Analysen bzgl. Weibull-Modul m



Bilder 15-16 • Sigma0 und Weibull-Modul für verschiedene Druckrichtungen

Bild 14 zeigt die Weibullmittelwerte für beide Auswertemethoden und die gesamte Breite der Varianten von Al71. Es ist deutlich die Unempfindlichkeit dieses Messwerts von der Analysenart und sogar von der Zahl der Proben im Trendkanal zu erkennen.

6 Zusammenfassung und Diskussion

Mittels 3D-Druckens war es möglich, keramische Modelle und Bauteile ausgehend von CAD-Konstruktionen und 3D-Scans von Objekten herzustellen. Verwendet wurden die verschiedensten keramischen Rohstoffe. Die besten Resultate konnten mit Al₂O₃-Rohstoffen erzielt werden. Diese wurden schließlich mit Schwerpunkt zur Analyse der Möglichkeiten des 3D-Druckens keramischer Objekte herangezogen. Da die klebende Komponente nicht über den Canon-Druckkopf der ZCorp-Anlage eingebracht werden konnte, wurde sie als Trockenpulver in das Pulver eingemischt. Die Druckerflüssigkeit bestand aus Wasser als Hauptkomponente.

Erwartungsgemäß besitzen die gedruckten Bauteile eine dem schichtweisen Aufbau und dem Zusammenkleben der einzelnen Granulate entsprechende hohe Porosität, die ein recht geringes Festigkeitsniveau zur Folge hat. Verfahrenstechnisch ergaben sich in z-Richtung des Schichtaufbaus die geringsten ($\sigma_0 = 5$ MPa), in x-Richtung des Druckerverfahrweges mittlere ($\sigma_0 = 10$ MPa) und in y-Richtung des Druckkopfverfahrweges die höchsten Festigkeiten ($\sigma_0 = 20$ MPa) (Bild 15). Die bei senkrecht stehenden Schichten gemessenen Festigkeiten liegen beim Drucken in y-Richtung wenig höher als bei horizontal liegenden Schichten. Der Weibull-Modul ist in z-Richtung mit 5 am kleinsten, liegt für 1750 °C im mittleren Niveau bei etwa 7 und sonst unabhängig von x- oder y-Druckrichtung zwischen 8 und 10 (Bild 16).

Infolge stärkerer Versinterung steigt die Festigkeit von 1650 nach 1750 °C Sintertemperatur wie erwartet (Bild 17). Die geringe Gründichte der Bauteile bzw. hohe Porosität erforderte etwa 100 °C höhere Sintertemperaturen als in der traditionellen Keramikproduktion erforderlich. Der Weibull-Modul zeigt ein Maximum nach Sinterung bei 1700 °C (Bild 18).

Die rasterelektronischen Bilder zeigen ein homogenes Gefüge mit Kristallen, die sehr gut miteinander verwachsen erscheinen, und Poren zwischen 1 und 5 µm.

Die Ergebnisse der vorgestellten Forschungsarbeit bestätigen die Resultate ande-



Bild 14 • Ergebnisse der Regressions- und Maximum Likelihood-Analysen bzgl. Weibull-Mittelwert Sigma0





Bilder 17-18 • Sigma0 und Weibull-Modul für verschiedene Sintertemperaturen

rer Forschungsgruppen, die ebenfalls mit diesem oder ähnlichen Verfahren gearbeitet haben. Selbst aufwendige Pulveraufbereitungen mit Beschichtung der Granulatoberflächen mit dünnen Kleberschichten (Coating) haben nicht zu höheren Gründichten und Festigkeiten geführt. Die Verwendung kommerzieller Rohstoffe hat in dem hier dargestellten Projekt zu vergleichbar geringen Gründichten und Festigkeiten geführt. Das Anforderungsprofil an optimale Rohstoffe für den 3D-Druckprozess ist aus den Ergebnissen dieses Projekts ableitbar. Allerdings sind solche Rohstoffe nicht kommerziell erhältlich, sie müssen somit extra für diesen Prozess in eigenen Aggregaten und Labors hergestellt werden. Die Klebereinbringung über das Pulver ist ebenfalls nicht optimal. Geeigneter erscheinen Verfahren, die den Kleber über die Druckertinte liefern können. Das bedeutet, dass die Verwendung anderer Drucker z. B. mit Tropfenerzeugung über Piezokeramik zu einem breiteren Tintenspektrum führen könnte.

Die technischen Einsatzfelder des 3D-Druckens von Keramikkörpern mittels ZcorpTechnik liegen beim jetzigen Stand der Entwicklung z. B. in den Bereichen Filtration und Knochenersatz. Auch sind Bauteilkonstruktionen machbar, die mit anderen traditionellen Verfahren nicht zu erreichen sind. Weitere Einsatzmöglichkeiten dieser Keramiken werden als verschleißfestere Kompositwerkstoffe nach Infiltration mit Aluminium- und Bronze-Schmelze gesehen.

Die Weiterentwicklung des 3D-Druckens hinsichtlich höherer Gründichten und Festigkeiten ist ein Ziel zukünftiger F&E-Projekte. Zudem ist eine von der Raumrichtung



Bild 19 • Entformte Bauteile und Modelle



Bild 22 • Mit Stützform gesintertes Bauteil, nicht deformiert



Bild 20 • Druckluft gereinigte Bauteile



Bild 23 • Gesinterter Motorblock aus Al₂O₃



Bild 21 • Gesintertes Bauteil, deformiert



Bild 24 • Gesinterter Elefant aus Al₂O₃

unabhängige homogene Festigkeit zu erreichen. Soll das Verfahren tatsächlich einmal zur Herstellung keramischer Prototypen im Hochleistungsbereich eingesetzt werden, dann sind Eigenschaften zu erzielen, die mit denen der Bauteile aus traditionellen Verfahren vergleichbar sind.

Die gewonnen Erkenntnisse sollen dazu eingesetzt werden, mit Hilfe eines neuen Anlagen- und Verfahrenskonzepts den oben genannten Zielen wesentlich näher zu kommen. Dabei sollen auch wichtige Verfahrensparameter zugänglich gemacht werden und keine Einschränkung mehr auf eine einzige Druckertechnologie bestehen.

6.1 Modelle und Bauteile

Die Bilder 19–24 geben auszugsweise einen Überblick über die mittels 3-D Drucken geformten Bauteile.

Wir danken dem BMBF für die Förderung dieses interessanten und innovativen Projekts mit dem Förderkennzeichen 1711303, das uns viele Erkenntnisse zum verwendeten Verfahren und viele neue Ansätze zur Verbesserung des Verfahrens lieferte.

Literatur

- Koeth. C.P.: Direkt zum fertigen Produkt. Automobil Industrie 48 (2003) [1/2] 62, 64–65
- [2] Smith, P.L.: Tales of rapid prototypes. Rapid Prototyping – Neuerungen und einige Anwendungsfälle. American Machinist 141 (1997) [7] 52–53, 56–59
- [3] Heinrich, J.G.: New Developements in the Solid Freeform Fabrication of Ceramic Components. cfi/ Berichte DKG 76 (1999) [5] 29–35

- [4] Kollenberg, W., Kindtner, A., Kindtner, M.: Rapid Prototyping keramischer Komponenten. Keram. Z. (2006) [2] 76–79
- [5] Kerbe, F.: Symposium Erlangen Rapid Prototyping – Verfahren und Anwendungen in der Keramik. Keram. Z. 58 (2006) [2] 100–104. Beiträge sind Veröffentlicht als Band 19 (2005) Heft 1 der Fortschrittsberichte der DKG, Herausgeber P. Greil, A. Roosen und hier: R. Melcher, S. Martins, N. Travitzky
- [6] Mott. M, Evans, J.R.G.: Solid freeforming of silicon carbide by inkjet printing using a polymeric precursor. J. of the Amer. Ceram. Soc. 84 (2001) [2] 307– 313
- [7] Mott. M, Song, J.-H., Evans, J.R.G.: Microengineering of ceramics by direct ink-jet printing. J. of the Amer. Ceram. Soc. 82 (1999) [7] 1653–1658
- [8] Windle, J, Derby, B.: Ink jet printing of PZT aqueous ceramic suspensions. J. of Mater. Sci. Letters 18 (1999) [2] 87-90
- [9] Wright. M.-J., Evans. J.R.G.: Ceramic deposition using an electromagnetic jet printer station. J. of Mater. Sci. Letters 18 (1999) [2] 99–101
- [10] Slade, C.E., Evans, J.R.G.: Freeforming ceramics using a thermal jet printer. J. of Mater. Sci. Letters 17 (1998) [19] 1669–1671
- [11] Ainsley, C., Reis, N., Derby, B.: Rapid prototyping of ceramic casting cores for investment casting. Key Engineering Mater. 206-213 (2001) I, 297-300
- [12] Blazdell, P.F., Evans, J.R.G.: Application of a continuous ink jet printer to solid freeforming of ceramics. J. of Mater. Processing Technology 99 (2000) [1–3] 94–102
- [13] Teng, W.D., Edirisinghe, M.J.: Development of continuous direct ink jet printing of ceramics. British Ceram. Trans. 97 (1998) [4] 169-173
- [14] Fink, J., Ward, J., Preston, C.: Vorrichtung zum Herstellen eines dreidimensionalen Körpers. Patentschrift DE 696 22 592 T2, 27.02.2003 veröffentlicht
- [15] Sachs, E., Williams, P., Esterman, M.: Three-dimensional printing: Rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. Advances in Manufacturing Systems Engineering, The Winter Annual Meeting of the ASME Band PED-37 (1989) Dec, 143–151
- [16] Curodeau, A., Sachs, E., Caldarise, S.: Design and fabrication of cast orthopedic implants with freeform surface textures from 3-D printed ceramic shell. J. of Biomedical Mater. Research, Part A 53 (2000) [5] 525-535

[17] Pfeifer, R., Chen, J.: Beschichtete Pulverpartikel für die Herstellung von dreidimensionalen Körpern mittels schichtaufbauender Verfahren. Patentschrift DE 10 2004 008 122 B4 2005.02.17, 17.02.2005 veröffentlicht

KERAMISCHE

- [18] Doreau, F., Chaput, C., Chartier, T.: Stereolithography for ceramic part manufacturing. EUROMAT, Europ. Conf. on Advanced Materials and Processes, 1999 (2000) 69–74
- [19] Blazdell, P., Kuroda, S.: The effect of substrate properties on plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer. ISIJ International 40 (2000) [3]/Supplement S59– S63
- [20] D'Costa, D.J., Dimovski, S.D., Lin., F., El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Sun, W.: Three-dimensional printing of layered machinable ductile carbide. SFF Symp., Solid Freeform Fabrication, 2000, (2000) 80-91
- [21] Lee, M.W., Kurniawati, H.T., Chandrasekaran, M., Cheang, P.: 3D printing of tricalcium phosphate scaffolds. SIMTech technical reports, 7 (2006) [2]
- [22] Helf, C.: Herstellung von Polymethacrylat/Calciumphosphat-Implantatwerkstoffen durch den 3D-Pulverdruck. Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, August 2009
- [23] Schumacher, M., Grimm, A., Schüler, R.: Rapid Prototyping – 3D-Drucken von keramischen Bauteilen und Modellen. Schlussbericht zum gleichnamigen AIF-Projekt mit dem Förderkennzeichen 1711303 vom September 2007
- [24] Schumacher, M., Grimm, A., Schüler, R.: Rapid Prototyping – 3D-Drucken von keramischen Bauteilen und Modellen. Vortrag auf dem Keramischen Kolloguium am 11.12.2008 in Höhr-Grenzhausen
- [25] Schumacher, M., Grimm, A., Schüler, R.: 3DP mit kommerziellen Rohstoffen. DKG-Tagung vom 23.-26.3.2009 in Aachen, Session III – Moderne Verfahrenstechniken

Eingegangen: 12.02.2010

Advice[®]

advice GmbH Unternehmens- und Personalberatung Eickenberg, Einwanger + Partner

Für ein führendes Unternehmen der Fliesen- und Plattenindustrie suchen wir zum baldigen Eintritt

Dipl.-Keramik Ingenieur oder Keramtechniker m/w als Laborleiter

mit entsprechenden Erfahrungen in der Fliesenfertigung, Entwicklung von Massen und Glasuren, Herstellung von Siebdruckschablonen sowie einschlägigen Erfahrungen in Prüfmethoden und Prüf- und Produktnormen.

Seine Aufgaben sind u.a. Feststellung, Auswertung und Sicherung der Werkstoffeigenheiten, Bearbeitung von Reklamationen intern und extern, Begleitung und kontinuierliche Verbesserung der Fertigungsprozesse und der Produktqualität, Entwicklung von Problemlösungsstrategien und Korrekturmaßnahmen in Zusammenarbeit mit der Werksleitung und angrenzenden Abteilungen, Durchführung systematischer Untersuchungen. Wir suchen einen flexiblen belastbaren Mann einerseits durchsetzungsfähig aber auch teamorientiert, der engagiert seine Aufgaben angeht und ein Team von 5 Mitarbeitern motiviert und fachlich wie disziplinarisch führt. EDV Kenntnisse Excel, Access sollten vorhanden sein, SAP wäre hilfreich, aber keine Bedingung.

Es wird ein angemessenes Gehalt mit erfolgsorientierter Komponente in einer hochinteressanten Aufgabe in einem guten unternehmerischen Umfeld geboten.

Evtl. Sperrvermerke, an wen Ihre Bewerbung nicht weitergeleitet werden darf, werden wir strikt beachten.

Bitte senden Sie aussagekräftige Bewerbungsunterlagen mit Lichtbild, Lebenslauf, Zeugnisunterlagen, etc. und Gehaltsvorstellungen an die mit der Vorauswahl beauftragten Berater:

advice GmbH Unternehmens- und Personalberatung, Eickenberg, Einwanger + Partner, Büro München

Postfach 1342, Tölzer Straße 1, 82027 Grünwald, Telefon 089/6414800, Fax 089/6417300, e-mail: postmaster@advice.de