ADDITIVE FERTIGUNG NEUER METALLISCHER WERKSTOFFE UND TECHNISCHER KERAMIKEN

C. Polzin, P. Drescher, H. Seitz

Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik,
Justus-von-Liebig-Weg 6, 18059 Rostock

Zusammenfassung

Für die Luft- und Raumfahrtindustrie bieten Additive Fertigungsverfahren ganz neue Möglichkeiten. Die additive Fertigung von strukturoptimierten Bauteilen kann die Energieeffizienz durch Gewichtseinsparung erhöhen. Weiterhin könnten die Prozesstemperaturen in Turbinen durch die Verwendung additiv gefertigter keramischer Bauteile gesteigert werden. Allerdings müssen für einen flächendeckenden Einsatz der additiven Fertigungsverfahren im Bereich der Luft- und Raumfahrtindustrie zum einen neue Hochleistungswerkstoffe zur Verfügung stehen. Zum anderen muss die Prozesssicherheit und Qualitätssicherung im Bereich der additiven Fertigung sichergestellt sein.

Am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik der Universität Rostock wurde im Rahmen einer Studie die Verarbeitbarkeit eines Zirkon-Niob-basierten metallischen Glases mit einer Elektronenstrahlschmelzanlage untersucht. Weiterhin konnten im Rahmen eines Forschungsprojektes poröse Siliziumkarbidkeramiken (SiC-Keramiken) hergestellt werden. Durch die Infiltration mit Silizium können die porösen SiC-Teile zu hochfesten SiSiC-Teilen weiterverarbeitet werden.

1. EINLEITUNG

Für die Einzelstück- und Kleinserienfertigung oder aber auch für zeitkritische Reparaturaufgaben haben Additive Fertigungsverfahren (Additive Manufacturing – AM) einen immer größeren Stellenwert. Endprodukte können direkt aus den CAD-Daten werkzeuglos hergestellt werden. Dabei sind durch den Schichtbauprozess der Komplexität der Produkte nahezu keine Grenzen gesetzt. Die Bandbreite der verarbeitbaren Materialen reicht von Kunststoffen über Metalle bis hin zu Keramiken.

Mit diesen im Vergleich zu konventionellen Herstellungsverfahren relativ neuen Verfahren können mittlerweile auch Materialien verarbeitet werden, die vorher nur mit sehr großem Aufwand oder gar nicht verarbeitet werden konnten. Hierzu zählen zum Beispiel metallische Gläser, die auf Grund ihrer hohen Festigkeit, guten Korrosionsbeständigkeit und hoher Elastizität als die Materialien der Zukunft bezeichnet werden. Metallische Gläser (Bulk Metallic Glasses – BMG) werden weltweit erforscht. Derzeit lassen sich nur sehr kleine Teile fertigen, da für die Herstellung sehr hohe Abkühlraten notwendig sind. Additive Fertigungsverfahren wie das Elektronenstrahlschmelzen (EBM) sind hier der ideale Lösungsansatz.

Eine weitere Werkstoffgruppe mit herausragenden technischen Eigenschaften sind die SiC-Keramiken, deren Materialeigenschaften denen von Diamant ähneln. Durch ihre hohe Verschleißbeständigkeit, die Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Medien, die Temperaturwechselbeständigkeit und die sehr hohen möglichen Einsatztemperaturen sind SiC-Keramiken in einer Vielzahl von Anwendungen, insbesondere in der Luft- und Raumfahrt, einsetzbar. Die konventionelle Verarbeitung dieses Materials ist auf Grund der hohen Härte und dem daraus resultierend hohen Verschleiß der Werkzeuge sehr teuer. Mittels AM-Verfahren wie dem pulverbasierten 3D-Druck könnten komplexe SiC-Keramiken ressourcenschonend und schnell hergestellt werden.

2. HERSTELLUNG VON METALLISCHEN GLÄSERN MITTELS ELECTRON BEAM MELTING

Metallisches Glas ist durch seine einzigartigen Eigenschaften in vielen Anwendungsbereichen hochinteressant. Diese Materialgruppe entsteht aus Metallschmelzen, die durch ein rasches Abkühlen nicht auskristallisieren, sondern zu einer amorphen Struktur, dem sogenannten metallischen Glas, erstarren. Somit besitzen metallische Gläser eine ungeordnete Struktur, was zu mechanischen Eigenschaften führt, die um ein Vielfaches besser sein können als die ihrer kristallinen Pendants [1, 2, 3, 4]. Seit ihrer Entdeckung sind Wissenschaftler weltweit bestrebt, diese neue Materialgruppe zu erforschen und zu verarbeiten. Die Herstellung von metallischen Gläsern ist jedoch sehr aufwendig und teuer, da die Herstellungsverfahren aufwendig sind und umfassende wissenschaftliche Grundlagenerkenntnisse bisher fehlen. Ebenfalls ist aufgrund der hohen Abkühlrate bisher nur die Fertigung einfacher und kleiner Bauteile möglich. Zu den derzeit eingesetzten Abkühlmethoden gehören das sogenannte „Melt-Spinning“, das „Splat Quenching“ [4] oder auch das „Planar Flow Casting“ [5]. Mit neuen Legierungszusammensetzungen sind geringere Abkühlraten möglich, so dass selbst größere Strukturen herstellbar sind. Jedoch sind in Bezug auf Dimension und Komplexität von amorphen Bauteilen mit den

konventionellen Fertigungsverfahren Grenzen gesetzt. Daher sind die additiven Fertigungsverfahren wie das Elektronenstrahlschmelzen (EBM) ein idealer Lösungsansatz, um diese Grenze zu überwinden. Bisher gibt es lediglich Untersuchungen zum Einfluss eines Elektronenstrahls auf fertige metallische Gläser. Jedoch wurde noch keine ausführliche Forschung zur Herstellung massiver metallischer Gläser mittels Elektronenstrahl durchgeführt. Um zukünftig metallische Gläser herstellen zu können, ist eine systematische Untersuchung der Verfahrensparameter des EBM-Prozesses notwendig. Die Anwendungsmöglichkeiten von metallischen Gläsern sind sehr weitreichend. Sie werden bereits in der Sport- und Medizintechnik oder auch im Maschinenbau sowie in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt [6].

2.1. MATERIAL UND METHODEN

Das verwendete Metallpulver ist die Zirkon-Legierung $Zr_{59.3}Cu_{28.8}Al_{10.4}Nb_{1.5}$ mit einer durchschnittlichen Partikelgrößenverteilung von 65µm von der Firma Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Hanau, Deutschland. Zur Verarbeitung wurde eine Elektronenstrahlschmelzanlage ARCAM A1 der Firma Arcam verwendet (BILD 1). Während des EBM-Prozesses wird eine dünne Pulverschicht mit einem Rakel auf dem Baufeld aufgetragen. Im Anschluss wird dieses Pulver mit einem Elektronenstrahl aufgeschmolzen [7].

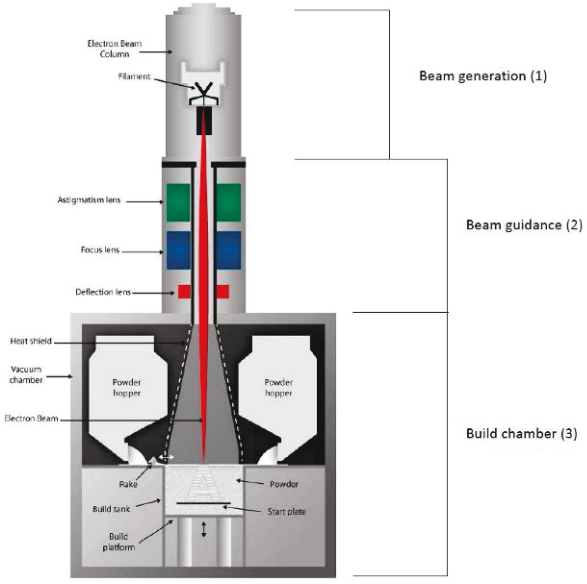

BILD 1: Schematischer Aufbau einer ARCAM A1 (Quelle: Arcam)

Der Nachweis amorpher Phasen erfolgte über die Röntgenbeugungsanalyse. In Vorversuchen wurde das Ausgangsmaterial thermisch im Temperaturbereich von 360 °C bis 460 °C vorbehandelt, um Anhaltswerte für die Prozesstemperatur zu erhalten. Dabei zeigte sich, dass bei Temperaturen bis 400 °C amorphe Phasen im Material auftreten.

2.2. ERGEBNISSE DES ELEKTRON BEAM MELTING VON METALLISCHEN GLÄSERN

Erste Versuche in der EBM-Anlage haben eine Verarbeitbarkeit durch den Elektronenstrahl gezeigt und es wurden erste Proben erzeugt (BILD 2). Mittels Röntgenbeugungsanalyse konnten in den Proben zum Teil amorphe Phasen nachgewiesen werden.

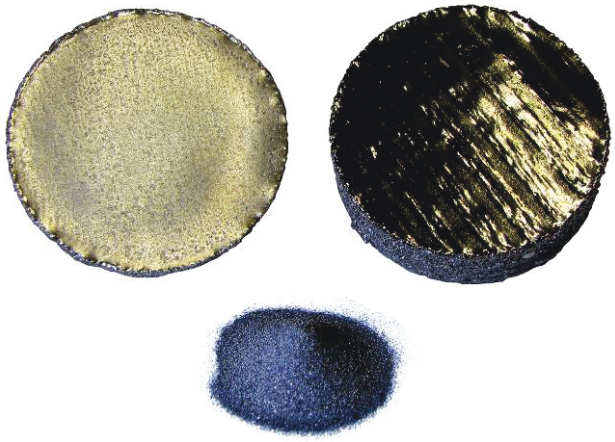

BILD 2: Ergebnisse additiv gefertigter, zirkonbasierter metallischer Gläser

Metallographische Schliffe zeigen die unterschiedlichen Phasen, die mittels verschiedener Parameter-einstellungen in der EBM-Anlage gefertigt wurden (BILD 3).

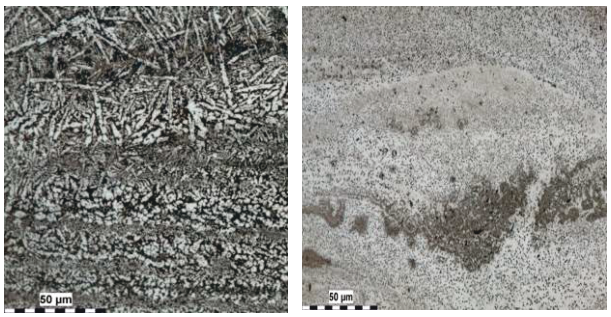

BILD 3: Metallographischer Schliff mit kristallinen Anteilen (links) und amorphen Anteilen (rechts) (Quelle: Werkstofftechnik, Universität Rostock)

3. PULVERBASIERTES 3D-DRUCKEN VON TECHNISCHEN KERAMIKEN

Bestimmte technische Keramiken sind für Hochtemperaturanwendungen geeignet und deshalb für den Einsatz in der Luft- und Raumfahrttechnik von Interesse. Vorstellbar wäre zum Beispiel der Einsatz keramischer Komponenten in Gasturbinen, so dass diese unter höheren Verbrennungstemperaturen betrieben werden könnten. Allerdings ist die Herstellung von komplexen keramischen Formkörpern eine große Herausforderung. Die hohe Härte und die abrasiven Eigenschaften des Materials machen die Verarbeitung sehr aufwendig und teuer. Additive Fertigungsverfahren bieten hierzu eine vielversprechende Alternative. In der Vergangenheit wurde die Verarbeitung keramischer Materialien mittels additiver Fertigungsverfahren vielfach untersucht. So

wurden bereits die Stereolithographie (SLA), das Selektiv Laser Sintering (SLS) und das pulverbasierte 3D-Drucken (3D printing) zur Herstellung von Keramikteilen eingesetzt [8, 9, 10]. Im Gegensatz zu den laserbasierten Verfahren SLA und SLS wird bei dem pulverbasierten 3D-Drucken auf die teure und wartungsaufwendige Lasertechnik verzichtet. Zudem zählt das pulverbasierte 3D-Drucken zu den schnellsten additiven Fertigungsverfahren. Die Etablierung keramischer Materialien auf einem industriellen 3D-Drucker würde auf der einen Seite nicht nur den Vorteil haben, komplexe keramische Bauteile im industriellen Maßstab herstellen zu können, sondern gegenüber den anderen Verfahren auch einen Kostenvorteil bieten. Aus dieser Motivation heraus wurden am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik der Universität Rostock die Möglichkeiten untersucht, SiC-Keramiken über ein 3D-Druckverfahren herzustellen [11].

3.1. MATERIAL UND METHODEN

Für diese Untersuchung wurde die keramische Mischung VX-SiC-Typ A der Voxeljet AG eingesetzt. Das Material ist eine Pulvermischung aus einem Siliciumcarbid (SiC) und einem Polymergranulat, das durch ein Lösungsmittel gelöst werden kann. Die durchschnittliche Korngrößenverteilung liegt bei 50 µm. Als Bindersystem wird ein Lösungsmittel verwendet, das das Polymergranulat anlöst. Durch das Abdampfen des Lösungsmittels verklebt das Polymer das umgebende Keramikgranulat.

Bei dem pulverbasierten 3D-Druckverfahren werden dünne Schichten selektiv mit einem Binder verklebt. Dieser Binder wird über einen Druckkopf, ähnlich dem Druckkopf in einem Tintenstrahldrucker, auf das Pulverbett aufgebracht. Das nicht benetzte/bedruckte Material kann im Anschluss wiederverwendet werden. Der schematische Ablauf ist in BILD 4 erkennbar.

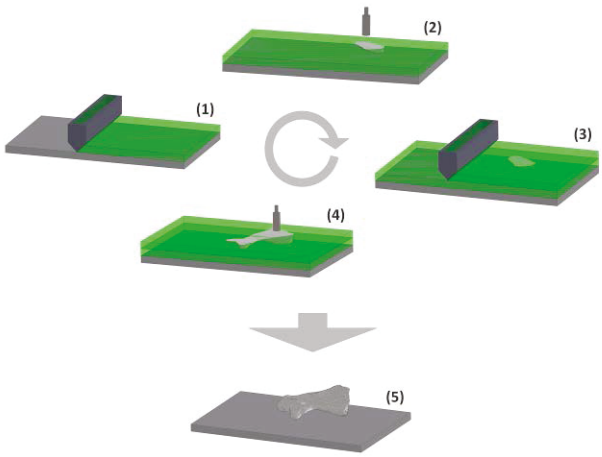

BILD 4: Schema des 3D-Druckprozesses

Für diesen Versuch wurde ein 3D-Drucker VX500 der Voxeljet AG (Augsburg, Deutschland) verwendet. Der Bauraum hat die Abmaße (xyz) 500x400x300 mm. Die Bauteildaten wurden im STL-Format in die Maschinensoftware Rapix3D (Forwiss, Passau, Deutschland) importiert und in dem virtuellen Bauraum positioniert. Nach Beendigung des Druckvorganges lagen die Teile für 24h im Bauraum. Das Entpacken erfolgt mittels Druckluft. Im Anschluss wurden die Teile 24h bei 40°C in einem Ofen nachgetrocknet. In einem ersten Versuch wurden die 3D-gedruckten Grünkörper vom Fraunhofer IKTS (Dresden, Deutschland) rekristallisationsgesintert. Zur weiteren Festigkeitssteigerung wurden in einem zweiten Prozess die 3D-gedruckten Grünkörper von der Firma CeramTec GmbH (Lauf, Deutschland) mit Silizium infiltriert.

3.2. ERGEBNISSE DES 3D-PULVERDRUCKS

Die keramische Mischung VX-SiC-Typ A konnte auf dem 3D-Drucker VX500 verarbeitet werden. Durch die Rekristallisationssinterung konnte eine Druckfestigkeit der Druckzylinder von 19,7 MPa erreicht werden. Die Biegefestigkeit liegt bei 10,8 MPa. Die Gesamtporosität der mit diesem Verfahren hergestellten Teile liegt bei 55,6 % mit einem Anteil an geschlossenen Poren von 6,84 % (BILD 5).

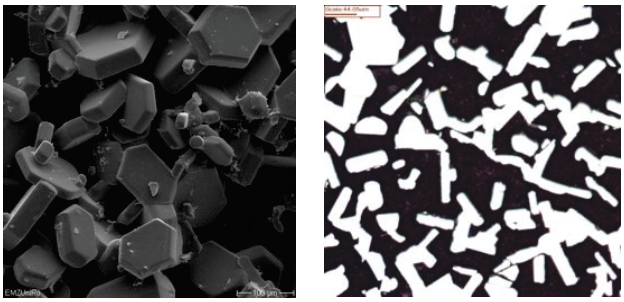

BILD 5: REM-Aufnahme und Schliff von SiC-Keramiken (Quelle: Werkstofftechnik, Universität Rostock)

Durch die Siliziuminfiltration konnte die Druckfestigkeit auf 1345 MPa gesteigert werden. Die Biegefestigkeit liegt bei 184 MPa. Die Gesamtporosität wurde mit 4,9% gemessen. Der Anteil an geschlossenen Poren liegt bei 1,8 %. Im Rahmen der Applikationsuntersuchungen konnte, in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V., eine 3D gedruckte rekristallisationsgesinterte Ofenauskleidung für einen Katalyseofen hergestellt werden. Ziel dieser Auskleidung ist es, für eine homogene Temperaturverteilung bei höheren Temperaturen zu sorgen. Bisher konnte der Ofen nur bis 700 °C gefahren werden, da das metallische Rührwerk sich bei höheren Temperaturen verformte. In ersten Versuchen konnte durch die Ofenauskleidung eine homogene Temperaturverteilung durch alleinige Nutzung der porösen Ofenauskleidung nachgewiesen werden (BILD 6).

BILD 6: Katalyseofen mit Reaktorröhrchen (links) und erstem SiC-Ringsegment (rechts)

4. ZUSAMMENFASSUNG

In den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verarbeitung metallischer Gläser auf Zr-Basis auf einer EBM-Anlage möglich ist. In eng begrenzten Temperaturbereichen konnten Strukturen mit amorphen Anteilen hergestellt werden. In zukünftigen Arbeiten sollen komplexere Bauteile mit durchgehend amorpher Struktur gefertigt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht werden. Auf Grund der wesentlich besseren Eigenschaften von metallischen Gläsern hinsichtlich Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Härte und Elastizität im Vergleich zu konventionellen metallischen Werkstoffen sind vielfältige Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Luft- und Raumfahrttechnik vorhanden. Zudem können mit dem Electron Beam Melting Bauteile hergestellt werden, die auf konventionellem Weg nur sehr aufwendig oder gar nicht herstellbar sind. Gerade mit dem Blick auf mögliche Gewichtseinsparungen bei gleicher Festigkeit bietet dieses Verfahren sehr großes Potential.

Für den Bereich 3D-Pulverdruck konnte gezeigt werden, dass sowohl poröse SiC-Keramiken als auch dichte SiSiC-Keramiken herstellbar sind. Bauteile aus porösen SiC-Keramiken konnten im Rahmen der Applikationsuntersuchungen schon erfolgreich eingesetzt werden. Einsatztemperaturen von bis zu 1600°C sind möglich, wobei auf Grund der offenen Porosität mit gewissem Oxidationsverhalten gerechnet werden muss. In zukünftigen Arbeiten werden die Einsatzmöglichkeiten der SiSiC-Keramiken an konkreten Beispielen untersucht. Weiterhin sollen die mechanischen Eigenschaften wie die Festigkeit der Bauteile weiter gesteigert werden. Die Einsatztemperaturen von Bauteilen, die über den 3D-Pulverdruck hergestellt wurden, liegen bei 1200 – 1300°C. Diese im Vergleich zu den SiC-Keramiken niedrigere Einsatztemperatur ergibt sich durch den Anteil an Silizium in der SiC-Matrix, der nicht in SiC umgewandelt wurde. In der Luft- und Raumfahrttechnik könnten 3D gedruckte SiC- und SiSiC-Bauteile breite Anwendung finden. Vorstellbar sind zum Beispiel mehrdimensional geformte Hitzeschutzkacheln, die sich optimal an die gewünschte Kontur anpassen. Weiterhin vorstellbar wäre die Herstellung von Brennraumkomponenten für Gasturbinen. Hierdurch wäre es möglich, die Verbrennungstemperaturen weiter zu erhöhen.

5. AUSBLICK

Neben der Etablierung neuer Materialien ist im Bereich der additiven Fertigung in der Zukunft vor allem die konsequente Entwicklung von Systemen zur Prozessdokumentation Qualitätssicherung notwendig, um einen breiten Einsatz der Verfahren in der Industrie zu ermöglichen. Für Metall verarbeitende Prozesse wie das Electron Beam Melting sind bereits heute solche Systeme verfügbar. Aus diesem Grund können EBM-Anlagen der Firma Arcam (Mölndal, Schweden) genutzt werden, um zum Beispiel individuelle Hüftimplantate herzustellen. Für Selective Laser Melting Anlagen (EOS, Krailling/München, Deutschland) werden ebenfalls schon Qualitätssicherungslösungen angeboten. Für den Bereich des pulverbasierten 3D-Druckens werden in einem laufenden Projekt am Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik an der Universität Rostock entsprechende Prozessdokumentations- und Qualitätskontrollmechanismen entwickelt.

6. LITERATURVERZEICHNIS

[1] W. L. Johnson, „Bulk Amorphous Metal - An Emerging Engineering Material," *JOM,* pp. 40-43, 2002.

[2] M. Telford, „The case for bulk metallic glass," *Materials Today,* pp. 36-43, 2004.

[3] W. Wang, C. Dong und C. Shek, „Bulk metallic glasses," *Materials Science and Engineering. R, Reports: A Review Journal,* Bd. 44, Nr. 2-3, pp. 45-89, 2004.

[4] M. M. Trexler und N. N. Thadhani, „Mechanical properties of bulk metallic glasses," *Progress in Materials Science,* Bd. 55, Nr. 8, pp. 759-839, 2010.

[5] E. Axinte, „Metallic glasses from "alchemy" to pure science Present and future of design, processing and applications of glassy metals // Metallic glasses from "alchemy" to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals," *Materials & Design,* Bd. 35, pp. 518-556, 2012.

[6] S. Sohrabi, H. Arabi, A. Beitollahi und R. Gholamipou, „Planar Flow Casting of Fe71Si13.5B9Nb3Cu1Al1.5Ge1 Ribbons," *In. J. of Mat.Eng. and Perform,* Bd. 22, Nr. 8, pp. 2185-2190, 2013.

[7] P. Drescher und H. Seitz, „Processability of an amorphous metal alloy powder by electron beam melting," *RTE Journal,* Nr. 12, 2015.

[8] J. D. Cawley, „Solid freeform fabrication of ceramics," *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* Bd. 4, pp. 483-489, 1999.

[9] J. W. Halloran, V. Tomeckova und S. Gentry, „Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.,* Bd. 14, Nr. 31, pp. 2613-2619, 2011.

[10] V. K. Balla, S. Bose und A. Bandyopadhyay, „Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping," *Int. J. of Appl. Ceram. Tec.,* Bd. 3, Nr. 5, pp. 234-242, 2008.

[11] C. Polzin, D. Günther und H. Seitz, „3D Printing of Porous Al2O3 and SiC ceramics," *J. Ceram. Sci. Tech,* pp. 141-146, 12 May 2015.