

Keramische Materialien für den 3D-Druck: Eigenschaften und typische Anwendungen

Stand: April 2019

Der 3D-Druck von keramischen Filamenten und Granulaten ist ein neues Formgebungsverfahren für keramische Bauteile. Er findet vor allen Dingen Anwendung bei der Herstellung von Prototypen, kleinen Serien und komplexen Geometrien, z.B. mit innen liegenden Hohlräumen, die auf andere Weise nicht hergestellt werden können. Ein großer Vorteil besteht in der freien Wahl der Aufmaß-Faktoren in allen drei Raumrichtungen, sodass unterschiedliche Schwindungen beim Sintern adaptiert werden können. Eine Adaption der Sinterschwindung bei der herkömmlichen Formgebung wie Tockenpressen und Spritzguss bedeutet immer einen sehr teuren Umbau der Werkzeuge. Im Fall des 3D-Drucks wird einfach ein weiteres Bauteil mit anderen Aufmaß-Faktoren gedruckt.

An die Formgebung im Drucker schließen sich die weiter üblichen Verarbeitungsschritte Entbinderung, Sintern und, falls erforderlich, Hartbearbeitung an. Es ist selbstverständlich möglich, die gedruckten Bauteile durch spanabhebende Verfahren grün zu bearbeiten und damit den Aufwand für die Hartbearbeitung zu minimieren. Durch die Verwendung einer thermoplastischen Rezeptur besitzen die Grünteile eine hohe Festigkeit und können fast ohne Risiko einer Vorschädigung bearbeitet werden.

Die Firma SiCeram GmbH stellt Filamente und Granulate für den 3D-Druck auf Basis der gebräuchlichsten Materialien der Hochleistungskeramik her. Dies sind: Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Aluminiumoxid und Zirkonoxid. Composite-Werkstoffe wie z.B. Zirkonoxid verstärktes Aluminiumoxid (ZTA), elektrisch leitfähiges Siliziumnitrid und viele andere Zusammensetzungen sind möglich.

Im Folgenden werden die Werkstoffe SiSiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 und ZrO_2 mit ihren Eigenschaften und Hauptanwendungsgebieten beschrieben.

Siliziumkarbid SiSiC :

Es handelt sich um drucklos gesintertes SiC mit den Sinteradditiven Borcarbid (B_4C) und Kohlenstoff (C). Der Anteil der Organik in den Filamenten liegt bei 21,4 Masse-%.

Sintertemperatur:	2.100 – 2.200 °C
Sinteratmosphäre:	Argon
Sinterdichte:	3,10 – 3,15 g/cm ³
Mikrohärte:	25 GPa

SiSiC ist extrem hart und über den gesamten pH-Bereich sehr korrosionsbeständig. Die Festigkeit bei 1.500 °C ist höher als bei Raumtemperatur. Das Material kann bis zu 1.550 °C in Luft und bis 1.800 °C in Inertgas-Atmosphäre eingesetzt werden. Die

Wärmeleitfähigkeit von SSiC liegt mit 120 W/mK im Vergleich zu Edelstahl mit 30 W/mK sehr hoch. SSiC ist ein elektrischer Halbleiter. Der größte Nachteil von SSiC ist seine hohe Sprödigkeit bzw. seine geringe Bruchzähigkeit. Vorteilhaft bei der Auslegung von Bauteilen kann es sein, die hohe Druckfestigkeit von 4.000 MPa auszunutzen.



Typische Anwendungen, heute und zukünftig:

Verschleiß- und Korrosionsschutz, Gleit- und Dichtungsringe, Ballistik, Mikroreaktoren, Wärmetauscher, Nukleartechnologie, Astronomie

Siliziumnitrid Si₃N₄:

Es handelt sich um druckgesintertes Si₃N₄ mit den Sinteradditiven Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Yttriumoxid (Y₂O₃). Der Anteil der Organik in den Filamenten liegt bei 20,6 Masse-%.

Sintertemperatur: 1.700 – 1.800 °C
Sinteratmosphäre: Stickstoff, 10 – 50 bar
Sinterdichte: 3,20 – 3,25 g/cm³
Mikrohärte: 15 – 18 GPa

Si₃N₄ besitzt eine höhere Festigkeit und Bruchzähigkeit als SSiC. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist sehr gering, was eine hohe Thermoschockbeständigkeit zur Folge hat. Si₃N₄ ist ein elektrischer Isolator und seine Wärmeleitfähigkeit liegt bei 30 W/mK (25 % von SSiC). Die Benetzung von Si₃N₄ durch Buntmetall- und Glasschmel-

zen ist sehr gering, was es als Werkzeugmaterial qualifiziert. Die maximale Einsatztemperatur liegt bei 1.300 – 1.400 °C. Aufgrund der oxydischen Sinteradditive Aluminiumoxid und Yttriumoxid ist gute Korrosionsbeständigkeit nur im sauren Bereich (pH < 7) gewährleistet.



Beispiel eines 3D-Druck-Bauteils aus Si_3N_4 :
Kegelzahnrad, „as fired“
Außendurchmesser: 33,5 mm
Höhe gesamt: 11,2 mm

Typische Anwendungen, heute und zukünftig:

Maschinenbaukomponenten generell, Umformwerkzeuge in der Metallindustrie, Luft- und Raumfahrt, Astronomie

Aluminiumoxid Al_2O_3 :

Es handelt sich um Aluminiumoxid in verschiedenen Reinheitsstufen: 99,7 % = Standardqualität, welche den Hauptanteil aller möglichen Anwendungen abdeckt; 99,95 % = hohe Reinheit und Feinheit und damit geringes Kornwachstum beim Sintern, was für eine hohe Oberflächenqualität nach Schleifen und Polieren notwendig ist; 99,99 % = sehr hohe Reinheit für Spezialanwendungen. Der Anteil der Organik in den Filamenten liegt bei 19,5 Masse-%.

Sintertemperatur: 1.475 – 1.640 °C
Sinteratmosphäre: Luft
Sinterdichte: 3,85 – 3,96 g/cm³
Mikrohärte: 17 - 20 GPa

Bankverbindung:
Deutsche Bank Jena
BLZ: 820 700 00
Konto-Nr.: 6200398
Swift-Code: DEUTDE8E
IBAN: DE03 8207 0000 0620 0398 00

Registration:
Amtsgericht HRB 112513 Jena
USt.ID-Nr. DE 221173816
Steuer-Nr. 162/118/01119

Seite 3 von 6

Al_2O_3 besitzt eine geringere Festigkeit als SiC und Si_3N_4 . Die Festigkeit bei $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ liegt um ca. 60 % niedriger als bei Raumtemperatur. Al_2O_3 ist ein elektrischer Isolator und ein mäßig guter Wärmeleiter (ca. 20 – 30 W/mK). Die Korrosionsbeständigkeit im sauren Bereich ($\text{pH} < 7$) ist gut, im basischen Bereich ($\text{pH} > 7$) dagegen schlecht. Aufgrund des relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) ist die Thermoschockbeständigkeit eines dicht gesinterten Materials gering, kann aber durch gezieltes Einbringen von Poren erheblich verbessert werden.



Beispiel von 3D-Druck-Bauteilen aus Al_2O_3 :
Schraube M10 und Mutter, „as fired“

Typische Anwendungen, heute und zukünftig:

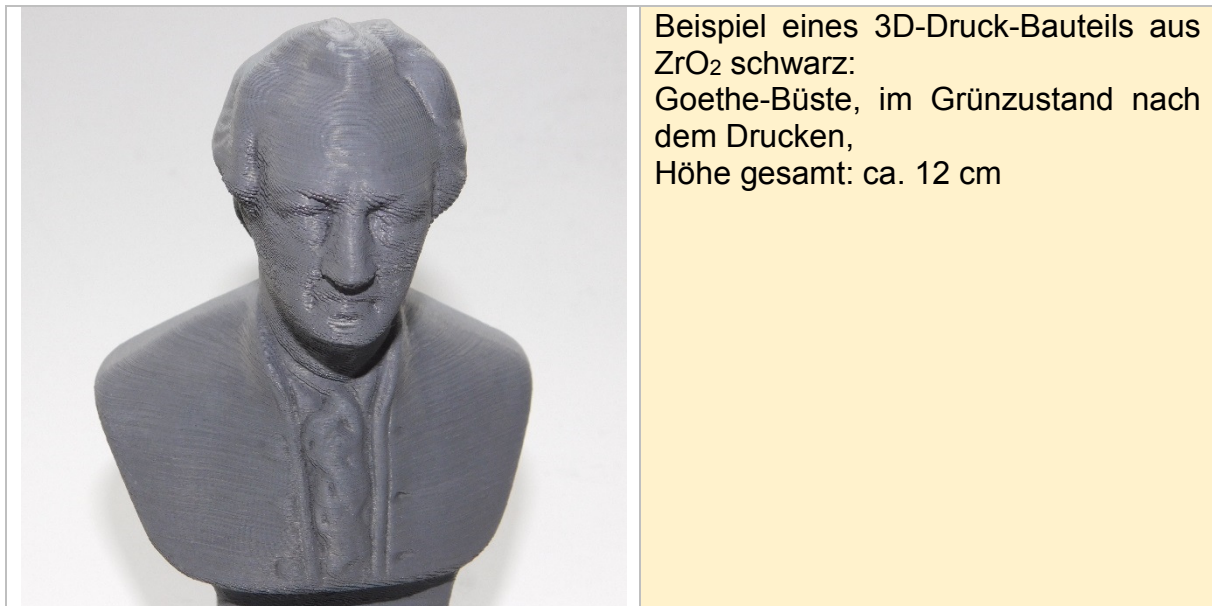
Verschleißschutz, Elektrotechnik/Elektronik, Medizintechnik, Ballistik, Brennunterlagen zum Sintern von Metallen, Hochtemperatur-Ofenbau

Zirkonoxid ZrO_2 :

Es handelt sich um 3 Mol-% Yttrium stabilisiertes ZrO_2 . Unter den typischen Materialien der Hochleistungskeramik besitzt ZrO_2 mit $6,05 \text{ g/cm}^3$ die höchste Dichte. Es ist verfügbar in unterschiedlichen Farben: Natur = weißlich/cremefarben, weiß, schwarz, rot, blau, grün. Der Anteil der Organik in den Filamenten liegt bei 15,4 Masse-%.

Sintertemperatur: 1.475 – 1.500 °C
Sinteratmosphäre: Luft
Sinterdichte: 5,85 – 6,05 g/cm³
Mikrohärte: 12 GPa

ZrO₂ besitzt eine hohe Festigkeit bei Raumtemperatur und aufgrund der Riss induzierten Umwandlungsverstärkung eine sehr hohe Bruchzähigkeit. Die Festigkeit nimmt aber wie beim Al₂O₃ mit steigender Temperatur sehr stark ab. Wegen seines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) kann ZrO₂ problemlos mit Stahl verbunden werden. Die Korrosionsbeständigkeit ist im Bereich pH < 7 gut, im Bereich pH > 7 dagegen schlecht. Aufgrund seiner Ionenleitfähigkeit kommt ZrO₂ in O₂-Sensoren zum Einsatz.



Typische Anwendungen, heute und zukünftig:

Medizintechnik, Sensorik, Schmuck (z.B. Uhrengehäuse), Metallurgie

Material/Eigenschaft	SSiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Sintertemperatur [°C]	2.100-2.200	1.700-1.800	1.475-1.640	1.475-1.500
Sinteratmosphäre	Argon	Stickstoff	Luft	Luft
Sinterdichte [g/cm ³]	3,10-3,15	3,20-3,25	3,85-3,96	5,85-6,05
Festigkeit bei RT 1.000 °C	mittel sehr hoch	hoch hoch	niedrig sehr niedrig	hoch niedrig
Bruchzähigkeit	niedrig	gut	niedrig	sehr gut
Mikrohärte [GPa]	25	15-18	17-20	12
Korrosionsbeständigkeit pH < 7 pH > 7	sehr gut sehr gut	gut gering	gut gering	gut sehr gering
Therm. Ausdehnung [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	4,5	3,0	8,5	10
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	120	30	20-30	2
Elektr. Leitfähigkeit	Halbleiter	Isolator	Isolator	O ₂ -Ionenleiter
Anwendungen heute	Verschleiß-/Korr.- Schutz, Ballistik	Maschinenteile	Elektro, Elektronik, Medizintechnik, Ballistik	Medizintechnik, Schmuck
Potenzielle Anwendungen	Mikroreaktoren, Wärmetauscher, Luft- und Raumfahrt, Astronomie	Luft- und Raumfahrt, Astronomie	Elektronik, Textilmaschinenbau	Medizintechnik, Schmuck