

Neue Wege durch den 3D-Druck von keramischen Werkstoffen

Arash Rashidi, Oswin Öttinger und Andreas Kienzle

| | | |
|----|--|-----|
| 1. | Keramik in Abfallentsorgung und Energierückgewinnung | 439 |
| 2. | Additive Fertigung | 441 |
| 3. | 3D-Druck von keramischen Werkstoffen | 442 |
| 4. | Herstellung und Eigenschaften von 3D-gedruckten keramischen Werkstoffen..... | 444 |
| 5. | Mögliche Applikationen von 3D-gedruckten keramischen Werkstoffen | 451 |
| 6. | Quellen | 452 |

Keramische Werkstoffe finden aufgrund ihrer Eigenschaften – wie hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit und gute thermische Leitfähigkeit – in Abfallentsorgung und Energierückgewinnung breite Anwendung. In diesem Beitrag werden 3D-gedruckte keramische Materialien auf Basis von Kohlenstoff, Graphit (Carboprint) und Siliziumkarbid (Sicaprint) vorgestellt. Die Eigenschaften des 3D-gedruckten Materials sind vergleichbar mit konventionell hergestellten Materialien. Das additive Fertigungsverfahren bietet die Möglichkeit zur Umsetzung von komplexem Design, die schnelle Entwicklung und Produkteinführung von Kleinserien bei niedrigen Kosten, weniger Komplexität durch reduzierte Anzahl an Bauteilen und die Option auch zur Herstellung von großen Komponenten. Anhand von einigen Beispielen werden die möglichen Applikationen von diesen neuen Materialien vorgestellt.

1. Keramik in Abfallentsorgung und Energierückgewinnung

Eine der tragenden Säulen der Abfallentsorgung in Deutschland ist die Abfallverbrennung. Der Prozess bietet zusätzlich zur Inertisierung der Abfälle auch die Gewinnung von Strom und Wärme. Derzeit arbeiten in Deutschland 68 Abfallverbrennungsanlagen mit einer Kapazität von etwa 20 Millionen Tonnen und etwa 30 Ersatzbrennstoffkraftwerke mit einer Kapazität von etwa fünf Millionen Tonnen. [3]

Auf den Wärmetauscherflächen des Kessels (z.B. Verdampfer und Überhitzer) lagert sich ein Teil der im Abgasstrom transportierten festen und gasförmigen Stoffen ab. Die Ablagerungen bestehen aus chloridischen und sulfatischen Salzen, sowie Gläsern, Silikaten, Oxiden, Phosphaten, Metallen, Korrosionsprodukten usw. [12]

Neben herkömmlichen Materialien, wie Schamotte und Edelstahl, finden keramische Werkstoffe in den Abfallverbrennungsanlagen zur Sicherstellung der geforderten Verbrennungstemperaturen und zum Schutz gegen Korrosion und Erosion breite Anwendung. [12]

SiC-Keramik wird in Form von Kappen, Röhrchen oder Platten in Feuerungsraum und Heißgaszone (vgl. Bild 1) verbaut [6]. Zudem kommen in Sonderabfallverbrennungsanlagen (z.B. zur Spaltung von FCKW) Porenbrenner aus Graphit zum Einsatz. Um den Wirkungsgrad von Abfallheizkraftwerken zu steigern, werden häufig Graphitwärmetauscher zur Vorwärmung von Verbrennungsluft eingesetzt.

Für die Behandlung von Abfall in Abfallverbrennungsanlagen sowie für die Mitverbrennung von heizwertreichen Abfällen gelten strenge immissionsschutzrechtliche Anforderungen [1], damit keine schädlichen Emissionen in die Luft oder ins Wasser abgegeben werden. Zur Einhaltung der Anforderungen verfügen Abfallverbrennungsanlagen über spezielle Abgasreinigungen in unterschiedlicher Betriebsweise (nass, quasi-trocken, trocken). [3]

Bild 1 zeigt eine trockene Abgasreinigung in einer MVA [9]. In vielen Bereichen können keramische Bauteile effektiv eingesetzt werden. Korrosionsstabile Auskleidungselemente im Brennraum (1), verschleißbeständige Sprüheinrichtungen (Düsen, Zerstäuberräder usw.) (2), Katalysatorträger (3), Filterelemente, Hochtemperatur-Wärmetauscher (4), Quencher, Ventilkomponenten, Gleitringe und Regelscheiben sind einige davon.

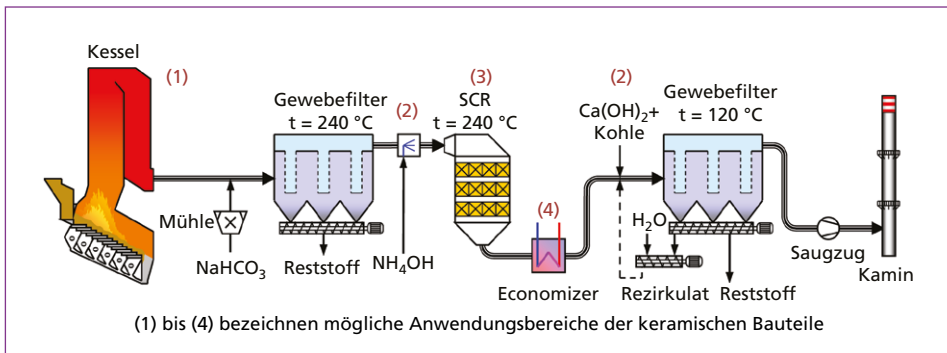


Bild 1: Abgasreinigungssystem einer MVA (trockene Betriebsweise)

Quelle: Löschau, M.; Karpf, R.: Flue Gas Treatment – state of the art. IRRCC Waste-to-energy, 2015, Wien

In Millionen von Heizungsanlagen (private Haushalte, Einrichtungen bzw. Industrie) liegt die Temperatur des Abgases heute systembedingt bei über 160 °C. Die darin enthaltene Energie wird meist ungenutzt in die Atmosphäre abgegeben. Diese Abgasenergie lässt sich durch den Economizer nutzen. Dieser ist ein Graphit- bzw. keramischer Abgaswärmetauscher, der das Abgas unter den Taupunkt von Wasser auf etwa 50 bis 60 °C kühlt. Die keramischen Eigenschaften von Graphit bzw. SiC – wie die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe Dichte und thermische Ausdehnung – prädestinieren diese Materialien für Heißgas- und korrosive Anwendungen.

2. Additive Fertigung

Der 3D-Druck, auch als additives Verfahren bezeichnet, befindet sich auf dem Vormarsch und gilt als wichtige Zukunftstechnologie. Die deutsche Wirtschaft setzt hierbei wesentliche Maßstäbe, was sich darin zeigt, dass bereits heute 37 Prozent aller deutschen Unternehmen den 3D-Druck nutzen. In den USA (16 Prozent) und China (24 Prozent) ist das Verfahren noch nicht in derselben Breite in der Industrie etabliert. Weltweit werden schätzungsweise bereits 10 Milliarden EUR Umsatz mit 3D-Druck gemacht, Tendenz stark steigend. [4]

Anwendung finden additive Fertigungsverfahren insbesondere im Bereich der Herstellung kleiner Stückzahlen und kostengünstiger Prototypen. Diese werden jedoch zunehmend zur Produktion von Endprodukten genutzt. Der 3D-Druck bietet die Möglichkeit, Produkte qualitativ zu verbessern, individuell anzupassen und komplexe Werkstücke herzustellen. Die Einsatzgebiete wachsen stetig, besonders in der Medizintechnik, Elektro- und Elektronikindustrie und in der Automobilindustrie ist von steigendem Bedarf an 3D-gedruckten Produkten auszugehen. So wurden bereits Projekte realisiert, in denen das Interieur von Elektrofahrzeugen fast ausschließlich mittels additiver Verfahren hergestellt wurde und nahezu alle Fahrzeughersteller setzen bereits heute auf den 3D-Druck, beispielsweise zur Fertigung selten benötigter Einzelteile. [5, 7]

Zukunftsforscher schreiben dem 3D-Druck sogar das Potential zu, eine Ent-Globalisierung und Re-Regionalisierung auszulösen. Siemens plant beispielsweise in weltweit zur Verfügung stehenden Service-Centers 3D-Drucker zu platzieren und lokal Ersatzteile zu drucken. Mittels Integration von 3D-Tomographie können noch funktionsfähige Einzelteile von Gasturbinen mit Röntgenscannern durchleuchtet und Probleme analysiert werden. Somit kann – noch bevor der Defekt auftritt – ein Ersatzteil *on demand* vor Ort gedruckt werden. [2]

3D-gedruckte Produkte werden mittels additiver Fertigung realisiert. Bei der additiven Fertigung handelt es sich um einen Prozess, bei dem auf Basis von 3D-Konstruktionsdaten ein Bauteil schichtweise durch das Ablegen des Werkstoffes aufgebaut wird. Der Werkstoff liegt hierbei als feines Pulver oder flüssiges Harz vor und ist in Form verschiedener Metalle, Kunststoffe oder Verbundwerkstoffe verfügbar.

Es finden verschiedene additive Verfahren Anwendung, die sich in ihren technischen Abläufen und in der Art des zu verarbeitenden Werkstoffes voneinander unterscheiden. Das 1983 erfundene und damit am längsten genutzte Verfahren ist die Stereolithografie. Das Werkstück entsteht in einem Flüssigbad aus Photopolymer durch Aushärtung mittels UV-Laser. Für den 3D-Druck mit Metallen wird das selektive Laserschmelzen oder Elektronenstrahlschmelzen verwendet, bei denen das Metallpulver durch einen hochenergetischen Faserlaser aufgeschmolzen wird. Zum Druck von Polymeren und Keramiken wird oftmals das *Selektive Lasersintern* genutzt, bei dem ebenfalls Energie in Form eines Laserstrahles zugeführt wird, um das Werkstoffpulver zu schmelzen. Ein weiteres häufig verwendetes Verfahren ist das *Fused Deposition Modeling*, bei dem Kunststoff erhitzt und im flüssigen Aggregatzustand als feine Fäden zur Bildung der einzelnen Modellschichten aufgetragen wird. [10]

Das erste 3D-Druckverfahren für keramische Bauteile, die Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM)-Technologie, basiert auf der selektiven Maskenbelichtung eines photosensitiven Harzes, in dem keramische Partikel homogen dispergiert sind. Während der Strukturierung wird ein Grünkörper – ein Komposit aus keramischem Pulver und der organischen Polymermatrix – aufgebaut. Die Photopolymere bilden dabei das Grundgerüst des Bauteils und dienen als Binder zwischen den keramischen Partikeln. Die Photopolymere werden anschließend beim Entbindern durch Pyrolyse entfernt und die keramischen Partikel werden im abschließenden Sinterprozess dicht gesintert. [8]

3. 3D-Druck von keramischen Werkstoffen

Üblicherweise werden Kohlenstoff- oder Graphit-Komponenten durch maschinelle Bearbeitung mit herkömmlichen *subtraktiven* Prozessen, z.B. Fräsen oder Drehen, hergestellt. Im Gegensatz dazu ist der 3D-Druck ein schichtaufbauender, innovativer Prozess mit geringem Materialeinsatz, der vor allem hinsichtlich der Produktgeometrie absolute Freiheit bietet. Durch Kombination von 3D-Druck mit Kohlenstoff, Graphit und SiC können die Vorteile des additiven Fertigungsverfahrens und die spezifischen Eigenschaften dieses Werkstoffes vereint werden, womit die SGL Group neue Dimensionen in Bezug auf Produktdesign, Leistung und Markteinführungszeit eröffnet.

Die Verwendung von Kohlenstoff und Graphit im 3D-Druck bringt zahlreiche Vorteile mit sich. So stoßen die spezifischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials wie dessen niedriges Gewicht, die herausragende chemische Beständigkeit, hohe Temperaturstabilität, geringe thermische Ausdehnung und elektrische sowie thermische Leitfähigkeit in vielen Anwendungsgebieten auf Nachfrage. Zudem ist die poröse Bauteilstruktur des 3D-gedruckten Graphites die ideale Basis für neue Materialdesigns mit Metall- oder Silizium-Infiltration oder Polymer-Imprägnierung, wodurch dem Werkstück zusätzliche Funktionen verliehen werden können.

Mittels 3D-Druck lassen sich die positiven Eigenschaften des Kohlenstoffs und Graphits optimal in Form von fertigen Produkten realisieren. Das additive Fertigungsverfahren bietet die Möglichkeit zur Umsetzung von komplexem Design, die schnelle Entwicklung und Produkteinführung von Kleinserien bei niedrigen Kosten, weniger Komplexität durch die reduzierte Anzahl an Bauteilen und die Option zur Herstellung von großen Komponenten.

Zur Entwicklung von individuellen und neuen Lösungen mittels Kohlenstoff, Graphit und SiC für den 3D-Druck wird eine Art Tintenstrahldruck-Technologie (Binder Jetting Technology) verwendet. Hierbei wird zunächst eine Pulverschicht aufgebracht und mittels Binder an den Stellen verklebt, die zum Werkstück zählen. Unter Absenken des Drucktisches wird der Prozess anschließend durch das Auftragen von neuen Pulverschichten wiederholt. Es werden stetig neue Schichten aufgetragen, bis das Werkstück vollständig entstanden ist. Abschließend wird das überständige Pulver zur Weiterverarbeitung zurückgeführt und das fertige Werkstück entnommen.



Bild 2: Kohlenstoff-Pulver als Ausgangsmaterial und ein mittels Binder-Jetting-Verfahren gedrucktes Bauteil

Das Binder-Jetting-Verfahren eignet sich zum Druck verschiedener Materialien, wie z.B. Metallpulver, Sand und Keramik. Als Ausgangsprodukte können auch Kohlenstoff-, Graphit- oder SiC-Pulver verwendet werden, die mit thermisch stabilen Harzen gebunden werden. Die so hergestellten Komponenten eignen sich z.B. für den Einsatz als Gießformen und -kerne und können zudem aufgrund ihrer hochporösen Struktur als Basis für weitere Veredelungsschritte genutzt werden.

Zur Veredelung werden drei Nachbearbeitungsverfahren angeboten, die dem Werkstück unterschiedliche Eigenschaften verleihen und sich demnach für verschiedene Anwendungsbereiche eignen. Durch Polymer-Imprägnierung können komplexe Designs mit verbesserten mechanischen Beschaffenheiten realisiert werden, die zudem über gute Gleiteigenschaften verfügen. Abhängig von der Wahl des Polymers kann zudem das Materialdesign individuell gestaltet werden. Anwendung können diese Bauteile beispielsweise als elektrische Kontakte, Gleitelemente, Elektroden oder Dichtungen finden. Die zweite Weiterbearbeitungsmöglichkeit ist die Silizium-Infiltration. Hierbei wird durch entsprechende Weiterbearbeitung ein Keramik-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff erzeugt, der sich durch hohe Härte bei geringem Abrieb, hohe Temperaturbeständigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit auszeichnet und sich somit als Brennerdüsen oder Wärmetauscher eignet. Letzte Möglichkeit zur Weiterbearbeitung ist die Metall-Infiltration, die für Einsatzzwecke konzipiert ist, bei denen die Kombination der Eigenschaften von Metall und Kohlenstoffen erforderlich ist. Es eignet sich für die Anwendungen in Umgebungen mit erhöhter Temperatur, für die eine gute elektrische Leitfähigkeit und/oder eine geringe Reibung erforderlich sind. Je nach Auswahl des Rohstoffs und des Veredelungsprozesses lassen sich demnach die Eigenschaften des Kohlenstoffs von porös bis dicht, von leitend bis isolierend, von abrasionsresistent bis gleitend als Materialbasis einstellen.

Der SGL Group gelingt es somit ihre Kernkompetenzen im Bereich Kohlenstoff, Graphit und SiC mit der wichtigen Zukunftstechnologie 3D-Druck zu vereinen und in den Markt für individuell gefertigte Komponenten aus angepassten Materialien vorzustoßen. Hierbei garantiert eine kontinuierliche Anpassung und Verbesserung der verwendeten Verfahren die stetige Entwicklung von innovativen Prozessen und Lösungen.

4. Herstellung und Eigenschaften von 3D-gedruckten keramischen Werkstoffen

Herstellung der Proben

Für die Herstellung der 3D-Bauteile aus Kohlenstoff und Siliziumkarbid wurden Pulver mit maximalen Korngrößen im Bereich von 0,4 mm verwendet. Sowohl die Proben auf Kohlenstoff-Basis als auch die Proben auf SiC-Basis wurden auf einer Art 3D-Tintenstrahldrucker hergestellt. Zum Druck, der zuvor mit einem Härter aktivierten Pulver, wurde eine Phenolharzlösung verwendet. Nach Beendigung des Druckvorgangs wurde zur vollständigen Aushärtung der Bauteile im Pulverbett die gesamte Druckbox in einen Wärmebehandlungssofen überführt und ausgehärtet. Anschließend wurden die Proben aus dem umgebenden Pulverbett freigelegt und anhaftendes Pulver von den Proben durch Abbürsten entfernt. Im Anschluss erfolgte bei den Proben auf Kohlenstoff-Basis die Karbonisierung. Proben auf SiC-Basis wurden zuerst imprägniert und nach dem Aushärten des Imprägnierharzes karbonisiert. Zur Karbonisierung der Proben wurden diese unter Schutzgas auf Temperaturen von 900 °C aufgeheizt.

Für die Imprägnierung wurden die Proben in das Harz getaucht und die Luft aus den Proben durch Anlegen von Vakuum aus den Porenräumen entfernt. Anschließend wurde das Harz unter Ansteigen des Druckes bis auf Normaldruck in die freien Poren der Proben infiltriert. Zum Aushärten des Harzes wurden die Proben in einen Trockenschrank überführt und ausgehärtet. Bei Verwendung eines Härters wurde das Harz zuerst mit dem Härter bei Raumtemperatur homogen verrührt und – analog wie vorher beschrieben – in die Porenbereiche imprägniert. Die Aushärtung erfolgte bei diesen Proben bei Raumtemperatur. Anschließend folgte die Karbonisierung der kohlenstoffhaltigen Imprägnierharze. Die zweite Imprägnierung der Proben erfolgte nach der Karbonisierung des ersten Imprägnierschrittes und wurde analog der ersten durchgeführt.

Zur Silizierung der Proben wurden diese in einem Graphittiegel überführt und nach Zugabe des Si-Granulats auf 1.700 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit wurden diese dann unter Stickstoff auf Raumtemperatur unregelmäßig abgekühlt. Nach dem Ausbau der Proben wurde die Dichte- und Porosität-Messung nach der Archimedes-Auftriebsmethode ermittelt.

Die Durchführung der Biegefestigkeit und E-Modul-Messungen erfolgte nach DIN EN 843-1 mit Proben in der Geometrie 3 x 4 x 45 mm. Im 3-Punkt-Biegeversuch wurde der E-Modul im Bereich von 25 Prozent bis 65 Prozent von F_{\max} ausgewertet. E-Modul-Messungen nach dem Resonanzverfahren erfolgten nach DIN 51915. Die Messung der Universalhärte erfolgte nach DIN 50359_1. Die chemische Analyse von freiem Silizium und freiem Kohlenstoff erfolgte nach DIN EN ISO 210, der SiC-Anteil im Material wurde nach DIN EN ISO 21068-2 bestimmt.

Eigenschaften des 3D-gedruckten Materials

Durch die eingesetzten Pulverkorngrößen beim 3D-Druck wird zum einen die Schichtstärke der einzelnen Druckschichten bestimmt, zum anderen bestimmen diese nach dem Druck die Eigenschaften der Materialien. Die eingesetzten Pulverkorngrößen von

> 100 µm resultieren in Formkörpern, die eine hohe Porosität aufweisen. So wird bei Verwendung der Kohlenstoffe mit einer mittleren Korngröße von 200 µm ein Formteil mit einer Dichte von 1 g/cm³ erhalten. Die offene Porosität dieser Bauteile liegt zwischen 40 bis 50 Vol.-%. Hierdurch bedingt werden direkt nach dem Druck Bauteilfestigkeiten von 5 MPa erzielt. Diese Festigkeit kann durch Imprägnieren mit polymeren Bindemitteln erhöht werden. Eine Imprägnierung mit einem Phenolharz führt nach der Aushärtung zu einer Dichte von 1,5 g/cm³ und einer offenen Porosität von 0,25 Vol.-%. Die Festigkeit steigt dabei auf 20 MPa (Tabelle 1). Die über den 3D-Druck hergestellten Materialien können mit zusätzlicher Nachverdichtung und Graphitierung (Carboprint G in Tabelle 1) auf ein mechanisches Eigenschaftsniveau gebracht werden, das dem eines herkömmlich klassisch hergestellten Graphites mit einer maximalen Korngröße von 0,8 mm (Dichte: 1,66 g/cm³; Biegefestigkeit 12 MPa; E-Modul 7 GPa) entspricht.

Tabelle 1: Daten der verschiedenen 3D-gedruckten Kohlenstoffmaterialien nach dem Druck; nach Nachverdichtung und Graphitierung und nach einmaligem Infiltrieren und Aushärten mit Phenolharz

| Eigenschaften | Einheit | Carboprint | Carboprint G | Carboprint P |
|--|-------------------|---------------|--|-----------------------------------|
| | | nach 3D-Druck | nach Nachverdichtung und Graphitierung | nach Imprägnierung mit Phenolharz |
| Dichte | g/cm ³ | 1 | 1,5 | 1,5 |
| Offene Porosität | % | 40–50 | 12 | 0,25 |
| E-Modul (3p) | GPa | 2 | 10 | 6 |
| Biegefestigkeit (3p) | MPa | 5 | 16 | 20 |
| Spezifischer elektrischer Widerstand | µOhm*m | 125.000 | 15 | > 100.000 |
| Thermische Leitfähigkeit | W/(mK) | < 1 | 45 | 1 |
| Thermischer Ausdehnungskoeffizient (RT/200 °C) | µm/(mK) | 5,5 | 4,0 | 12 |

Die Imprägnierung mit flüssigem Silizium bei Temperaturen > 1.420 °C im Vakuum führt unter stark exothermer Reaktion des Kohlenstoffs zur Bildung von Siliziumkarbid. Bei dem eingesetzten Pulver führt dies dazu, dass die Kohlenstoffpartikel nur an der Oberfläche mit dem Silizium zu SiC reagieren. Es bildet sich dabei eine Kruste aus SiC aus, die vor einer weiteren Reaktion mit dem Silizium schützt. Bei der Silizierung wird die Restporosität des Bauteils während des Abkühlens mit Silizium gefüllt und es entsteht ein Bauteil mit geringer Porosität. So werden Bauteile mit einer Dichte von 2,2 g/cm³ und mit einer offenen Restporosität von <0,1 Vol.-% erhalten. Der Prozess der Silizierung führt zu einer deutlichen Verbesserung der Materialeigenschaften. Das silizierte Bauteil zeigt Materialfestigkeiten von 65 MPa sowie einen E-Modul von 70 GPa. Durch die eingesetzten Kohlenstoffpartikel, die aus mehreren Kohlenstoffschichten zwiebelartig aufgebaut sind, bricht das Material nicht spröde, sondern weist eine Bruchdehnung im Bereich von 0,1 bis 0,2 Prozent auf.

Dieser Effekt – der nur teilweisen Umwandlung des eingesetzten Kohlenstoffs – ist auch an den hohen Kohlenstoffgehalten von 41 Prozent, wie in Tabelle 2 aufgelistet, zu ersehen.

Tabelle 2: Daten der verschiedenen 3D-gedruckten, silizierten Kohlenstoffmaterialien

| Eigenschaften | Einheit | Carboprint Si-Serie: Nach Silizierung | |
|--|-------------------|---------------------------------------|--|
| | | ohne Nachverdichtung | 1x Imprägnierung mit Phenolharz/Härter |
| Dichte | g/cm ³ | 2,2 | 2,4 |
| Offene Porosität | % | < 0,1 | < 0,1 |
| E-Modul (Ultraschall) | GPa | 70 | 95 |
| Biegefestigkeit (3p) | MPa | 65 | 75 |
| Bruchdehnung | % | > 0,1 | > 0,1 |
| Bruchenergie | Nmm | 230 | 300 |
| Universalhärte | MPa | 2.500 | 3.000 |
| Spezifischer elektrischer Widerstand | μOhm*m | 30 | 100 |
| Thermische Leitfähigkeit | W/(mK) | 40 | 60 |
| Thermischer Ausdehnungskoeffizient (RT/200 °C) | μm/(mK) | 3 | 3 |
| Phasenzusammensetzung: | | | |
| SiC | Gew.-% | 25 | 42 |
| Freies Si | Gew.-% | 34 | 17 |
| C | Gew.-% | 41 | 41 |

Hier sind die Phasenzusammensetzungen des Materials nach dem Silizieren zusammengefasst. Der Kohlenstoffanteil wird bei diesem Material zu 41 Gew.-% gemessen. Der freie Si-Anteil liegt bei 34 Gew.-% und das durch die Silizierung gebildete SiC liegt bei 25 Gew.-%. Dieses Material kann durch eine Imprägnierung vor dem Silizieren noch verändert werden. Hier werden in einem Vakuum/Druck-Verfahren ein Phenolharz, welches mit einem Härter vermischt wurde, imprägniert. Nach dem Aushärten bei Raumtemperatur wird das Material unter Schutzgas karbonisiert und anschließend siliziert. Der durch die Imprägnierung eingebrachte zusätzliche Kohlenstoff füllt den Porenbereich zwischen den einzelnen Kohlenstoffpartikeln auf und wird bei der Silizierung in Siliziumkarbid umgewandelt. Dieses Material zeigt nach der Silizierung eine Dichte von 2,4 g/cm³ bei einer Porosität von < 0,1 Vol.-% auf. Neben der Erhöhung der Dichte steigt durch diesen zusätzlichen Imprägnierschritt die Festigkeit und Steifigkeit des silizierten Materials. Es wird so eine Festigkeit von 75 MPa und eine Steifigkeit von 95 GPa gemessen. Die Bruchenergie erhöht sich durch die Imprägnierung auf 300 Nmm. Die Phasenzusammensetzung des Materials ist in Tabelle 2 dargestellt. Der SiC-Anteil wird durch die Imprägnierung auf 42 Prozent erhöht. Während der Kohlenstoffgehalt im Material konstant bleibt, reduziert sich der freie Si-Anteil im Material. Der zusätzliche Anstieg des SiC-Anteils führt zu einer Erhöhung der Härte. Während bei dem direkt nach dem 3D-Drucken silizierten Material eine Universalhärte von 2.500 MPa gemessen wird, steigt die Härte in dem imprägnierten Material auf 3.000 MPa. Analog steigt neben der Härte auch die Wärmeleitfähigkeit von 40 auf 60 W/(mK). Der spezifische elektrische Widerstand steigt durch den Nachimprägnierungsschritt von 30 auf 100 μOhm*m (Tabelle 2), während der thermische Ausdehnungskoeffizient sich trotz der Erhöhung der Dichte und des erhöhten SiC-Anteils im Gefüge nicht ändert und bei 3*10⁻⁶ K⁻¹ bleibt. In Bild 3 ist das Oxidationsverhalten des Materials beim Aufheizen

auf 1.000 °C an strömender Luft dargestellt. In Bild 3a wird der Masseverlust während der Aufheizphase dargestellt. Bild 3b stellt den Masseverlust während der Haltezeit (5 Stunden) bei einer Temperatur von 1.000 °C dar.

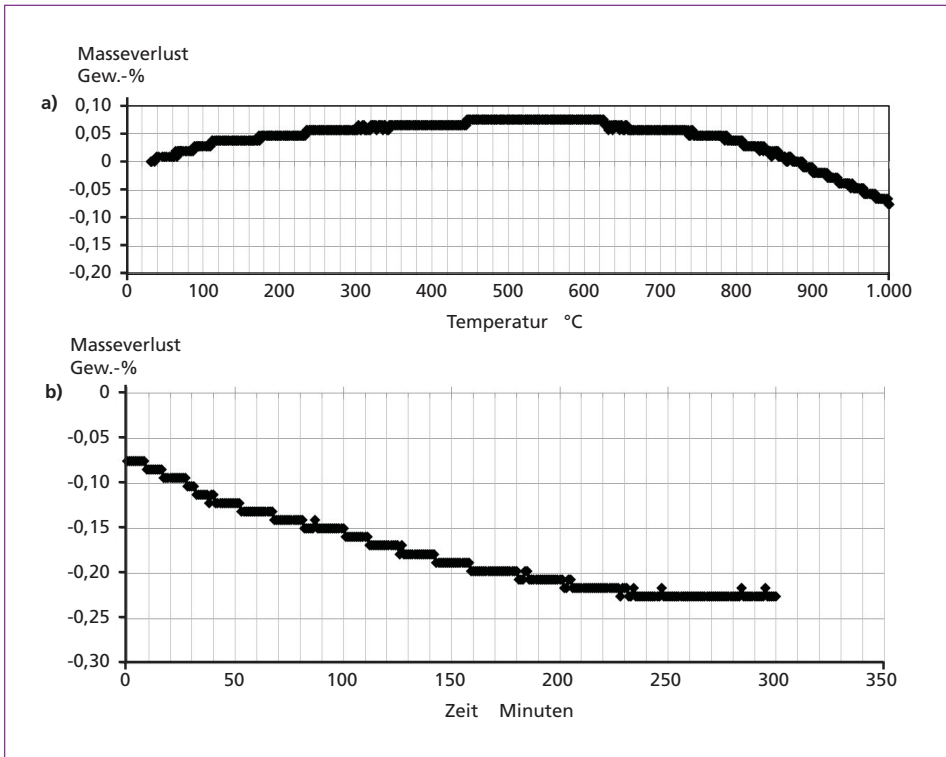


Bild 3: Oxidationsverhalten des silizierten 3D-gedruckten Kohlenstoffmaterials (ohne Nachfiltration). a) Masseverlust während der Aufheizphase auf 1.000 °C an strömender Luft; b) während der 5 Stunden Haltezeit bei 1.000 °C an strömender Luft (200 l/h)

Es wird während der Aufheizphase ein Masseverlust von 0,075 Gew.-% gemessen. Während der Haltezeit bei 1.000 °C erhöht sich der Masseverlust von 0,075 auf 0,225 Gew.-% und geht dann nach 4 Stunden in einen Bereich mit sehr geringer Oxidation über. Diese Oxidationstests zeigen, dass die Oxidation anfänglich an äußerem zugänglichen Kohlenstoff erfolgt, dann aber nicht oder nur langsam in den tieferen Gefügebereich fortschreitet. Die Ursache für diese hohe Oxidationsbeständigkeit ist, dass die Kontaktpunkte zwischen den einzelnen Kohlenstoffpartikeln, die nach der Silizierung im Gefüge des Materials verbleiben, nur schwach ausgebildet sind. Die einzelnen Partikel sind zudem noch von einer SiC-Hülle eingeschlossen, die den Kohlenstoff vor Oxidation schützt. Im Unterschied zu faserverstärktem C/SiC-Material ist dieses Gefüge mikrorissfrei und die Oxidation erfolgt nur über die Partikelkontaktstellen. Bei dem C/SiC-Material können aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix während der Abkühlung Mikrorisse im Gefüge entstehen. Neben den Partikeln bzw. Bündelkontaktflächen wird ein zusätzlicher

Oxidations-Pfad für den Sauerstoff geschaffen. Eine Verringerung dieser Kontaktstellen wird durch die Reaktion des Kohlenstoffs während der Silizierung erreicht und erhöht so die Oxidationsbeständigkeit dieses Materials. Dieser Kohlenstoff entsteht aus der Pyrolyse des Phenolharzes, das beim 3D-Druck verwendet wird und die Partikel verbindet.

Während die 3D-gedruckten Proben aus Kohlenstoff direkt nach dem Druck siliziert werden können, wird bei Verwendung von SiC-Pulver zuerst eine Imprägnierung zur Stabilisierung des Bauteils durchgeführt. Der 3D-Druck selbst und die Imprägnierung mit dem Phenolharz verlaufen analog dem Kohlenstoffmaterial. Es wurden analog zwei Varianten der Imprägnierung durchgeführt. Im ersten Fall wird nach dem Imprägnieren die Härtung des Imprägnierharzes bei Temperaturen von 170 °C durchgeführt bzw. im zweiten Fall wurde eine Phenolharz-Härter-Mischung verwendet und bei Raumtemperatur ausgehärtet. Nach der Pyrolyse der imprägnierten Bauteile erfolgt die Silizierung. Die einmalige Imprägnierung mit Phenolharz ohne Härterzusatz führt nach dem Silizieren zu einer Dichte von 2,8 g/cm³. Auch hier sind wie im Fall der 3D-gedruckten Kohlenstoffe die Materialien dicht und die Porosität beträgt < 0,1 Vol.-%. Durch die Imprägnierung mit Phenolharz ohne Härter werden um die SiC-Partikel Kohlenstoffbereiche erzeugt, die aufgrund ihrer Dichte nur oberflächlich mit dem Silizium bei der Silizierung reagieren. Es verbleibt so ein Rest-Kohlenstoff von etwa 5 Gew.-% (Tabelle 3) im Gefüge. Bei Verwendung von Phenolharz unter Zusatz von Härtern und Aushärtung bei Raumtemperatur werden höhere Dichten nach dem Silizieren erreicht und der Rest-Kohlenstoff im Material ist < 1 Gew.-%. Auch hier führt die Härterzugabe im Harz nach der Pyrolyse zu einem porösen amorphen Kohlenstoff, der gut mit Silizium infiltriert und gut in SiC umgewandelt werden kann. Um eine weitere Erhöhung der Dichte zu erreichen, wurden die Bauteile ein zweites Mal mit Harz/Härter imprägniert, karbonisiert und anschließend siliziert.

Tabelle 3: Daten der verschiedenen 3D-gedruckten, silizierten Siliziumkarbid Materialien

| Eigenschaften | Einheit | Sicaprint nach Silizierung | | |
|--|-------------------|---------------------------------|--|--|
| | | 1x Imprägnierung mit Phenolharz | 1x Imprägnierung mit Phenolharz/Härter | 2x Imprägnierung mit Phenolharz/Härter |
| Dichte | g/cm ³ | 2,8 | 2,9 | 3,05 |
| Offene Porosität | % | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| E-Modul (Ultraschall) | GPa | 270 | 320 | 360 |
| Biegefestigkeit (3p) | MPa | 110 | 150 | 180 |
| Bruchdehnung | % | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Universalhärte | MPa | 7.500 | 9.000 | 11.000 |
| Spezifischer elektrischer Widerstand | μOhm * m | 75 | 80 | 80 |
| Thermische Leitfähigkeit | W/(mK) | 120 | 150 | 170 |
| Thermischer Ausdehnungskoeffizient (RT/200 °C) | μm/(mK) | 2,5 | 2,9 | 3,2 |
| Phasenzusammensetzung: | | | | |
| SiC | Gew.-% | 70 | 75 | 84 |
| Freies Si | Gew.-% | 25 | 24 | 15 |
| C | Gew.-% | 5 | < 1 | < 1 |

Die zweite Imprägnierung füllt die Porenbereiche bzw. Spalten, die während der Pyrolyse der ersten Imprägnierung erzeugt wurden, und trägt beim Silizieren nach der Umwandlung in SiC zu einer weiteren Erhöhung der Dichte des Materials bei. Es werden so Dichten von $3,05 \text{ g/cm}^3$ erreicht. Die Phasenzusammensetzung der unterschiedlich imprägnierten 3D-gedruckten Materialien sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die Gefüge der drei SiC-Varianten sind in den mikroskopischen Aufnahmen der Gefügeanschliffe in Bild 4 dargestellt.

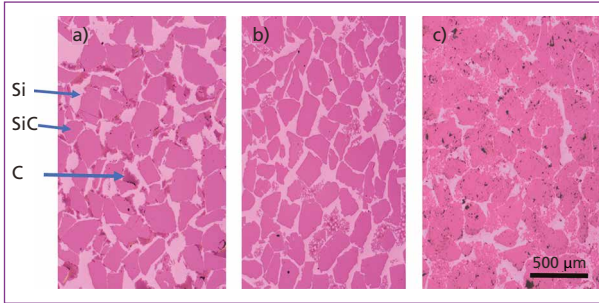


Bild 4:

Darstellung der Si/SiC-Gefüge der a) mit Phenolharz; b) Phenolharz/Härter; c) 2xPhenolharz/Härter nachimprägnierte 3D-gedruckte silizierte SiC-Werkstoffe

Während die Imprägnierung mit Phenolharz ohne Härterzusatz und Aushärtung bei Temperatur nach dem Silizieren einen SiC-Gehalt von 70 Gew.-% ergibt, erhöht sich der SiC-Anteil bei den Proben, die mit dem Harz/Härter imprägniert sind, auf 75 Gew.-% und bei den zweimal imprägnierten auf 84 Gew.-%. Mit dem Anstieg des SiC-Anteils erhöht sich auch die Festigkeit (Bild 5), die Universalhärte (Bild 6) und die Wärmeleitfähigkeit (Bild 7) der Materialien. Die über den 3D-Druck hergestellten SiC-basierten Materialien liegen somit im ähnlichen Bereich der mechanischen Eigenschaften wie die herkömmlich über Strangpressen bzw. Schlickerguß hergestellten SiSiC-Keramiken (Dichte: $3,05 \text{ g/cm}^3$; Biegefestigkeit 260 bis 300 MPa; E-Modul 340 bis 360 GPa) [11].

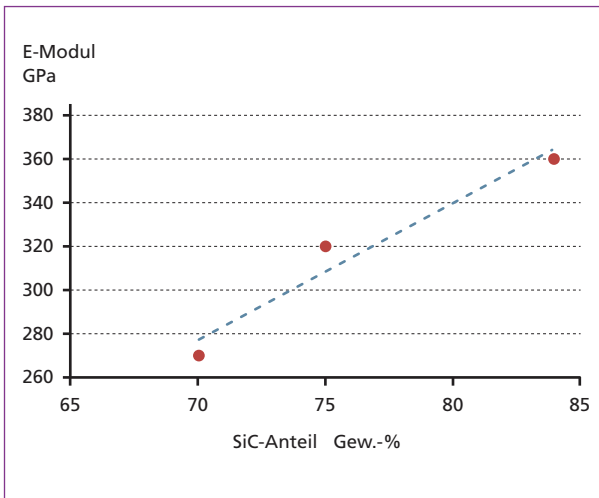


Bild 5:

E-Modul der 3D-gedruckten SiC-Materialien in Abhängigkeit vom SiC-Anteil im Material

Die Ergebnisse zeigen, dass der 3D-Druck von Kohlenstoff- und von SiC-Pulvern eine Möglichkeit ergibt, nicht nur komplex geformte Bauteile herzustellen, sondern auch eine neue keramische Werkstoffklasse, die die Anwendung im Abfallentsorgungsbereich ermöglicht. Durch den, in ein SiC-Gefüge eingebauten, Kohlenstoff wird zudem nicht nur die Dichte erniedrigt, sondern auch im Vergleich zum SiC-gedruckten Material auch die Steifigkeit. Dies sollte zu einer Erhöhung der Thermoschockbeständigkeit führen. Durch die Nachimprägnierung der karbonisierten 3D-gedruckten Materialien lassen sich zudem die Materialeigenschaften nach dem Silizieren noch gezielt weiter beeinflussen.

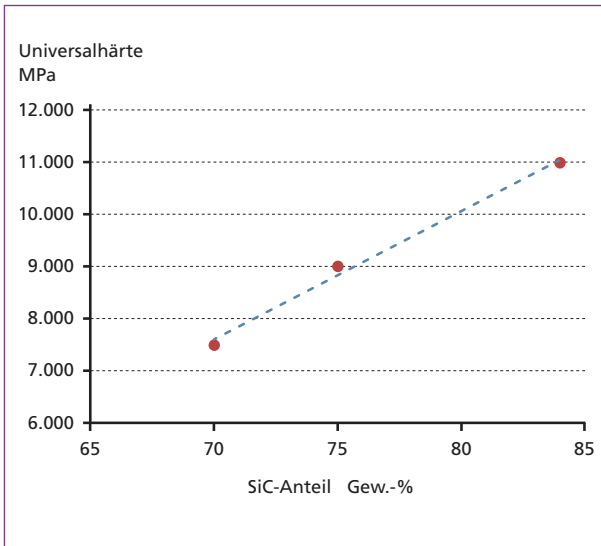


Bild 6:

Universalhärte der 3D-gedruckten SiC-Materialien in Abhängigkeit vom SiC-Anteil im Material

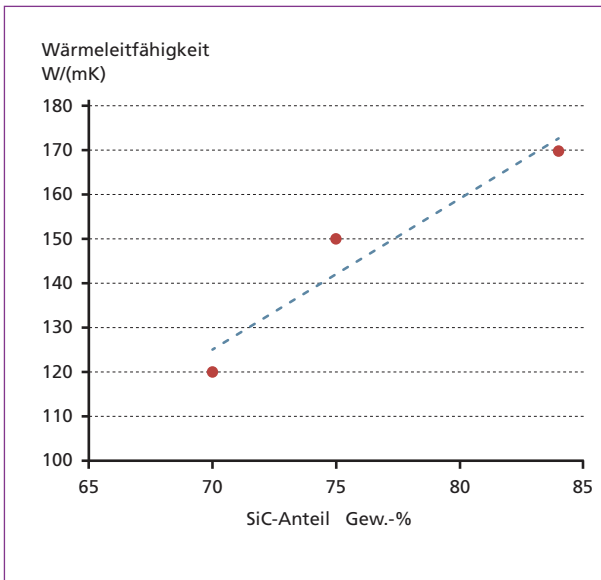


Bild 7:

Wärmeleitfähigkeit der 3D-gedruckten SiC-Materialien in Abhängigkeit vom SiC-Anteil im Material

5. Mögliche Applikationen von 3D-gedruckten keramischen Werkstoffen

Wie bereits erwähnt, besitzen 3D-gedruckte keramische Werkstoffe gute Eigenschaften, um vielseitige Anwendungsbereiche zu bedienen. Dazu ist eine Weiterentwicklung der Werkstoffe und der Prozesse notwendig. Des Weiteren sind wir ständig auf der Suche nach geeigneten Applikationen, in denen unsere Werkstoffe Anwendung finden können. Als Beispiel für sich in der Entwicklung befindende Produkte im Bereich Abfallentsorgung und Energierückgewinnung lassen sich folgende potenzielle Anwendungen nennen:

- Gas-Gas-Wärmetauscher zur Vorwärmung von Verbrennungsluft und zur Abgaskühlung können mittels 3D-Druck in komplexen Designs realisiert werden (Bild 8). Die Auslegung erfolgt mit Hilfe der Finite Elementen Methode (FEM).

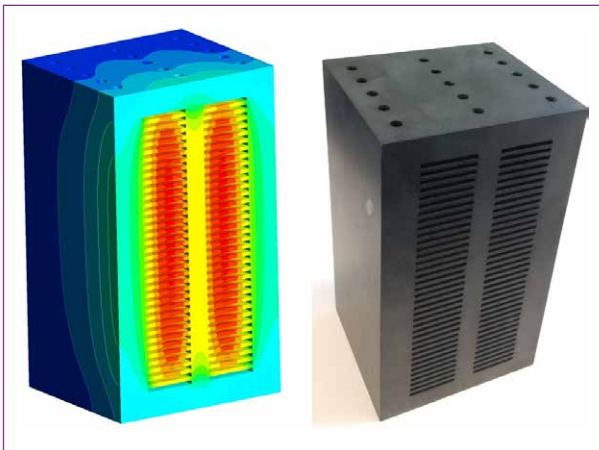


Bild 8:

3D-gedruckter und mit Silizium imprägnierter Wärmetauscher (rechts) und die mittels FEM berechnete Temperaturverteilung (links)

- Glockenböden (bubble cap trays) kommen in Destillationskolonnen zum Einsatz, die beispielsweise zur Herstellung von Salzsäure aus Abgasen in PVC-Verbrennungsanlagen eingesetzt werden. Die Glockenkappen (bubble caps) werden 3D-gedrukt und mit Harz imprägniert (Bild 9).
- Katalysatorträger für Abgasreinigung können in beliebiger Form mittels additiver Fertigung hergestellt werden (Bild 9).

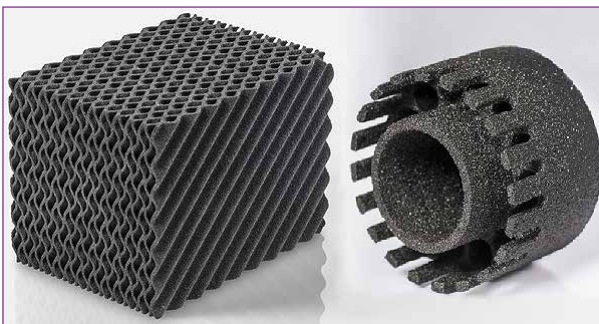


Bild 9:

3D-gedruckte und mit Harz imprägnierte Katalysatorträger (links) und Glockenkappe (rechts)



Bild 10: Pumpenlaufrad mit Polymer imprägniert (oben) und mit Silizium infiltriert (unten)

Um Kalkmilch in Neutralisationsanlagen zu dosieren, benötigt man Pumpen aus verschleißfestem Material. Carboprint Si oder Sicaprint sollte sich hervorragend in Anlagen zur Aufbereitung von aggressiven Medien eignen. In Bild 10 wird ein solches Pumpenlaufrad gezeigt.

6. Quellen

- [1] 17. BImSchV.: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe. BGBl, 1990
- [2] Anner, N.: Additive Manufacturing für Gasturbinen. <https://www.siemens.com/customer-magazine/de/home/energie/strom-bringt-lebensqualitaet/additive-manufacturing-fuer-gasturbinen.html> (Aufgerufen am 19.09.2017)
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, unter www.bmub.de/P617/ (abgerufen am 15.09.2017)
- [4] Ernst & Young: EY`s Global 3D printing report 2016, 19. Juli 2016
- [5] Heinze-Wallmeyer, S.: In Taiwan wurde Elektrofahrzeug EV mit Interieur fast vollständig aus dem 3D-Drucker vorgestellt. <https://www.3d-grenzenlos.de/magazin/3d-objekte/elektroauto-ev-aus-3d-drucker-taiwan-27282923/> (Aufgerufen am 19.09.2017)
- [6] Hiemann, A.: SiC in Heizanlagen – Müllverbrennung bis Privathaushalt. In: Technische Keramik in der Praxis, 2006, S. 408-435
- [7] Krämer, A.: Daimler nutzt 3D-Drucker zur Herstellung von Ersatzteilen. <https://www.3d-grenzenlos.de/magazin/kurznachrichten/daimler-nutzt-3d-drucker-fuer-ersatzteile-27291153/> (Aufgerufen am 19.09.2017)
- [8] Lithoz GmbH. <http://www.lithoz.com/additive-manufacturing/lcm-verfahren/> (Aufgerufen am 19.09.2017)
- [9] Löschau, M.; Karpf, R.: Flue Gas Treatment – state of the art. IRRRC Waste-to-energy, 2015, Wien
- [10] Pickert, C.: Additive Fertigungsverfahren. In: CEDIFA Arbeitsbericht, 21.05.2013
- [11] Richter, H.; Willmann, G.; Heider, W.: Ermüdungsverhalten von SiC, Z. Werkstofftech. 13, 1982, S. 355-360
- [12] Spiegel, W.; Krüger, J.; Herzog, T.: Haltbarkeit von SiC-Materialien in Müllverbrennungsanlagen: Chemische Signaturen und thermodynamische Berechnungen als Instrument zur Prognose und Optimierung. VGB-Fachtagung *Thermische Abfallverwertung* 1999, Essen