

Endkonturnahes selektives Lasersintern von keramischen Pulvern

Markus Kühn¹, Anne-Marie Layher¹, Felix Thumann¹, Sarah Kaden¹, Oliver Elies¹, Amy Fritz¹, Jens Bliedtner¹, Daniel Störzner², Patrick Hähle²

¹Ernst-Abbe-Hochschule, Jena, Deutschland

²LCP Laser-Cut-Processing GmbH, Hermsdorf, Deutschland

In der aktuellen Forschung werden die Eigenschaften und Anwendungen von ultrakurzgepulster Laserstrahlung im selektiven Lasersintern von keramischen Pulvern untersucht. Die hohe Verschleißfestigkeit und Biokompatibilität prädestinieren Keramiken für vielfältige technische und medizinische Anwendungen. Hohe Rissneigung durch Temperaturgradienten im Sinterprozess, sowie die hohen Schmelztemperaturen sind dabei Herausforderungen und stehen im Fokus der Technologieentwicklung. Die Nutzung einer inversen Schichterzeugungskinetik ermöglicht einen effizienten Pulverauftrag. Kerninnovation ist die Anwendung des Ultrakurzpulslasers. Mit diesem gelingt es, sowohl Zirkonoxid als auch Aluminiumoxid in verschiedenen stofflichen Konfigurationen zu sintern, wobei stabile und teilweise glasierte Oberflächen sowie stapelbare Sinterschichten erfolgreich erzeugt werden.

In current research, the properties and applications of ultra-short pulsed laser radiation in the selective laser sintering of ceramic powders are explored. The high wear resistance and biocompatibility of ceramics make them usable for a wide range of technical and medical applications. Challenges, such as a high propensity for cracking due to temperature gradients during the sintering process and the elevated melting temperatures, are central to technology development. The use of an inverse layer generation kinematics enables efficient powder application. The core innovation is the application of the ultrashort pulse laser. With this, it is possible to sinter both zirconia and alumina in various material configurations, successfully producing stable and partially glazed surfaces as well as stackable sintered layers.

1. Einleitung

Die additive Fertigung, insbesondere das selektive Lasersintern (SLM), bietet großes Potenzial für die Herstellung individuell angepasster 3D-Keramikformen. Ultrakurzpulslaser werden relevant, um Keramikpulver präzise und fehlerarm zu sintern, insbesondere bei Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid.

2. Prinzip des Selektiven Lasersinterns

Das selektive Lasersintern (SLS) keramischer Pulver ist eine additive Fertigungstechnologie, welche die Generierung komplexer dreidimensionaler Objekte aus keramischen Pulvern ermöglicht. Ein 3D-CAD-Modell wird in horizontale Schichten segmentiert, um als Basis für den Fertigungsprozess zu dienen. Im SLS-Prozess wird eine feine Schicht keramischen Pulvers auf eine Bauplattform appliziert. Ein präzise gesteuerter Laserstrahl belichtet dabei selektiv das Pulverbett. Dabei werden die Pulverpartikel auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sie miteinander verschmelzen. Nach Fertigstellung einer Schicht wird die Plattform abgesenkt, eine neue Pulverschicht aufgetragen und der Prozess wiederholt, bis das Objekt vollständig aufgebaut ist. Die Technik ermöglicht die Fertigung hochkomplexer und detaillierter Strukturen, die mit konventionellen Methoden nicht oder nur schwer realisierbar wären, und erlaubt die Erstellung

von Bauteilen mit internen Strukturen und Kanälen. (Bliedtner, 2013)

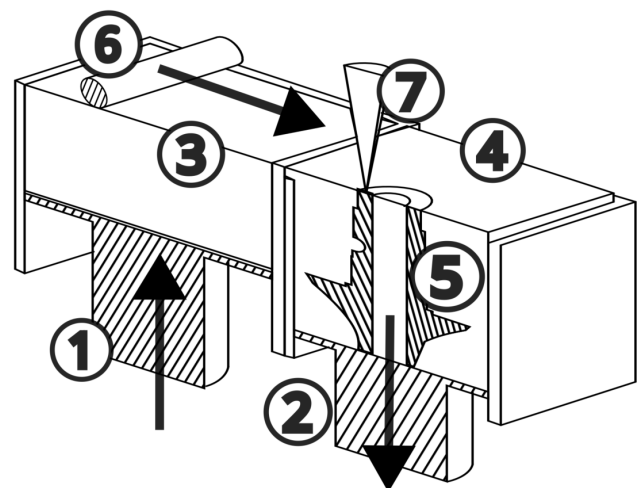


Abbildung 1: Prinzipskizze selektives Lasersintern (nach DIN ISO 17296-1); (1) Stempel für Pulvermagazin; (2) Absenkkinetik für Bauplattform und Pulverbett; (3) Pulvermagazin; (4) Pulverbett; (5) gesintertes Halbzeug; (6) Transportmechanismus (Rakel, Walze, Kombination aus beidem); (7) belichtender Laserstrahl

Ein Pulverreservoir wird entsprechend der für eine Sinterschicht benötigte Pulvermenge angehoben. Anschließend transportiert ein Rakel oder eine Walze das Pulver auf die Bauplattform, wo anschließend durch Belichtung mittels Laser selektiv ausgehärtet wird. Der Prozess

wiederholt sich iterativ bis die gewünschte Bauteilhöhe erreicht ist.

3. Zielsetzung und Methoden

CO₂-Laser sind durch ihre Wellenlänge von 10,6 µm, sowie ihre Fähigkeit, hohe mittlere Leistungen relativ kostengünstig bereitzustellen, gemeinhin zur bevorzugten Strahlquelle geworden. UKP-Laser dahingegen werden in der Lasermaterialbearbeitung primär in Applikationen implementiert, die weitgehend ohne oder nur mit minimaler thermischer Belastung durch den Laser konzipiert werden müssen. (Müller, 2017)

Im Kontext des hier dokumentierten Projektes wird die Entscheidung zugunsten des UKP-Lasers getroffen, trotz der Tatsache, dass der Sinterprozess nachweislich ein spezifisches Temperaturregime erfordert (Qi Liu, 2015). Die notwendigen Temperaturen werden hierbei nicht durch eine hohe prozentuale Absorption der Laserwellenlänge erreicht, sondern vielmehr durch die Kumulation der schwachen Wärmeabgabe pro Puls bei sehr hohen Pulsfolgenfrequenzen des Ultrakurzpulslasers. Einerseits soll durch die ultrakurzen Pulse eine präzisere Energieübertragung ins Pulverbett erfolgen, andererseits ermöglicht die, im Vergleich zum CO₂-Laser, kurze Wellenlänge eine verbesserte Fokussierbarkeit. Dies wiederum gestattet es, hochdetaillierte Konturen zu belichten und mittels selektivem Lasersinterns zu verfestigen. (Demtröder, 2013)

3.1 Anlagentechnik

Für das SLS von keramischen Pulvern kommt ein ultrakurzgepulster Faserlaser zum Einsatz. Dieser liefert eine Pulsfolgenfrequenz von 50 kHz bis 32 MHz bei Pulsweiten von 220 fs oder 3,5 ps.

Tabelle 1: Daten des genutzten Lasersystems

Wellenlänge	1030 nm
Pulsfolgenfrequenz	50 kHz ... 32 MHz
Pulsenergie	bis 1 mJ
Pulsspitzenleistung	bis 2.5 GW
Mittlere Leistung	bis 100 W
Pulsdauer	220 fs; 3.5 ps

Die konventionelle Kinematik im SLS ist dadurch charakterisiert, dass sich die Bauplattform mit jeder gesinterten Schicht absenkt (siehe Abbildung 1). Die verwendete Anlage wird so angepasst, dass das Pulverbett, bzw. das Halbzeug nicht abgesenkt, sondern angehoben wird. Die dafür entwickelte Baugruppe (Abbildung 2) ermöglicht in Kombination mit einer Z-Achse einerseits einen inversen Aufbau der Halbzeuge, sowie die Bereitstellung zweier verschiedener Pulvermaterialien.

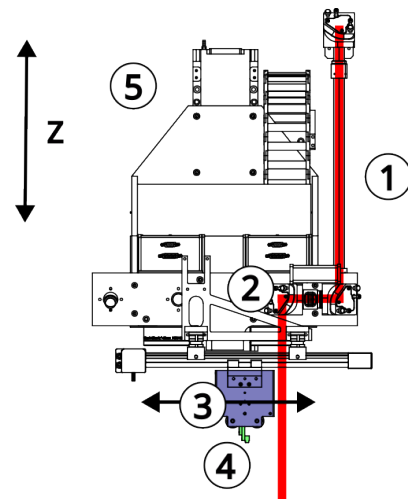


Abbildung 2: (1) Strahlführung; (2) Galvo-Scanner; (3) Pulvermagazin für zwei verschiedene Pulver; (4) Auftragsmechanismus (Rakel, Walze oder eine Kombination aus beiden)

Pulverreservoir, Rakel- und Walzeinheit sind miteinander fest verbunden. Die Vorteile dieser Herangehensweise liegen einerseits darin, dass mittels dieser Kinematik ein Großteil der bereits auf dem Markt platzierten LMB-Anlagen auf eine SLS-Prozessierung umgerüstet werden können. Weiterhin wird durch das lokal begrenzte und gezielte Auftragen von Glas- und Keramikpulvern, verglichen mit herkömmlichen Systemen, erheblich Material eingespart.

3.2 Materialanalyse

Die Ausgangsmaterialien sind einerseits verschieden konfigurierte ZrO₂-Pulver (siehe Tabelle 2), sowie ein Al₂O₃-Pulver.

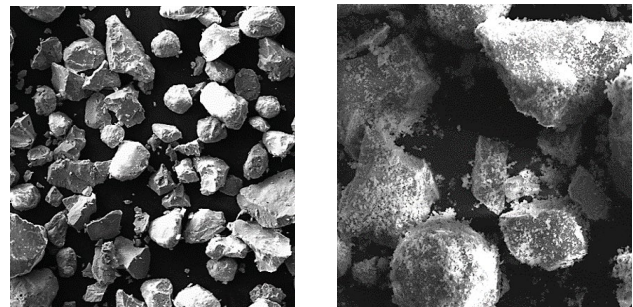


Abbildung 3: REM Aufnahme; Y₂O₃ stabilisiertes ZrO₂; Schmelztemperatur bei 2710°C; links: grob; rechts: bimodal (Fritz, 2023)

Für die Ermittlung der Pulverbedeckung wird eine Schicht Pulver auf eine Bauplattform mit hohem farbllichem Kontrast appliziert und mittels geeigneter Beleuchtung und einer monochromatischen Kamera Fehlstellen der Bedeckung identifiziert. Die Partikelgrößenverteilung wird mittels Laserdiffraktometrie ermittelt (Mastersizer 2000® der Fa. MALVERN Panalytical Ltd).

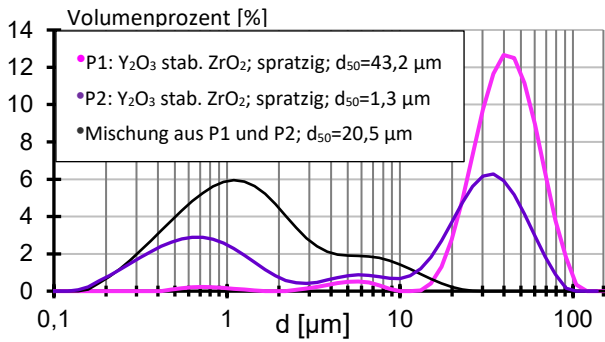


Abbildung 4: Partikelgrößenverteilung des ZrO_2 -Pulvers

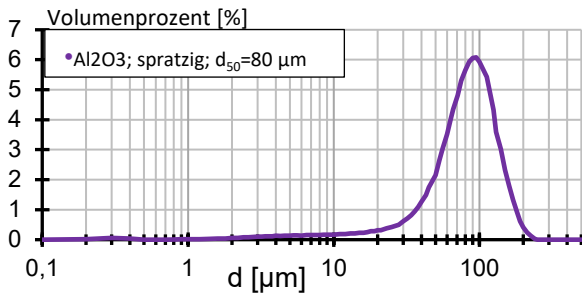


Abbildung 5: Partikelgrößenverteilung des Al_2O_3 -Pulvers

Ab einer Schichtdicke von 100 μm liegt einer Pulverbedeckung von >99% der Fläche der Bauplattform vor (Al_2O_3 -Substrat mit Stärke von 0,7 mm und Durchmesser von $\varnothing=60$ mm) vor.

Tabelle 2: Hausner-Faktor und Auftragswerkzeug der verschiedenen ZrO_2 -Pulver; $HR < 1,25$: fließfähig; $HR \geq 1,25$: unzureichend fließfähig

P1: Y_2O_3 stab. ZrO_2 ; spratzig; $d_{50}=43,2 \mu m$	$HR=1,2$ (Rakel)
P2: Y_2O_3 stab. ZrO_2 ; spratzig; $d_{50}=1,3 \mu m$	$HR=2,2$ (Walze)
Mischung aus P1 und P2; $d_{50}=20,5 \mu m$	$HR=1,2$ (Rakel)

Die Wahl des Aufbringungswerkzeuges hängt für die jeweiligen Pulver vom sog. Hausner-Faktor ab. Der ermittelte Hausner-Faktor, sowie das entsprechende Werkzeug sind Tabelle 2 zu entnehmen.

3.3 Versuchsdesign

In Anbetracht der bereits erbrachten Nachweise bezüglich der Sinterfähigkeit der Materialien Al_2O_3 und ZrO_2 , sowie unter Berücksichtigung des Einsatzes eines UltrakurzpulsLasers zur Erzielung spezifizierter Detaillierungen der gehärteten Sinterschichten, wird sich in den nachfolgenden Untersuchungen auf kleinformatige Strukturen konzentriert. In der aktuellen Untersuchung steht die Analyse von Hohlzylindern im Fokus, die mittels variierender Laserparameter erzeugt werden.

Tabelle 3: Variation der Laser- und Prozessparameter

Variierte Laser- u. Prozessparameter	
Scangeschwindigkeit	10 ... 300 [mm/s]
Mittlere Laserleistung	15 ... 39 [W]
Windungsabstand der Spiralen	33 ... 54 [μm]
Pulsfolgefrequenz	4 ... 32 [MHz]
Schichthöhe	150 ... 300 [μm]

Das Hauptziel dieser Studie besteht darin, zu verstehen, wie die spezifischen Laser- und Prozessparameter das Sinterergebnis der Struktur beeinflussen. Die entsprechenden Ergebnisse werden visualisiert und zuerst einmal rein phänomenologisch bewertet. Anschließend findet eine Dichtemessung statt, um ein Maß für den Sintergrad zu erhalten.

3.4 Bewertung der Bauteile

Verglichen mit der Soll-Geometrie zeigen alle Strukturen einen deutlichen Schrumpfung.

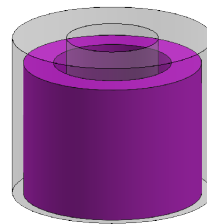


Abbildung 6: links: Soll-Geometrie grau und Ist-Geometrie violett; rechts: Beispielhafte REM-Aufnahme eines abgebrochenen Sinterhalses zwischen zwei Wolframteilchen (Salmang et al. 2007)

Der Grund liegt darin, dass es im Sinterprozess zu einem Umbau des Pulvermaterials kommt. In den verschiedenen Prozessstadien kommt es zur Diffusion von Material, was dazu führt, dass die Poren des geclusterten Pulvers schrumpfen. Dadurch, sowie durch das Anwachsen der Sinterhalse, steigt die Verdichtung, was eine Volumenreduzierung bewirkt. (Salmang, 2006)

3.4.1 Bewertung der Bauteile aus Al_2O_3

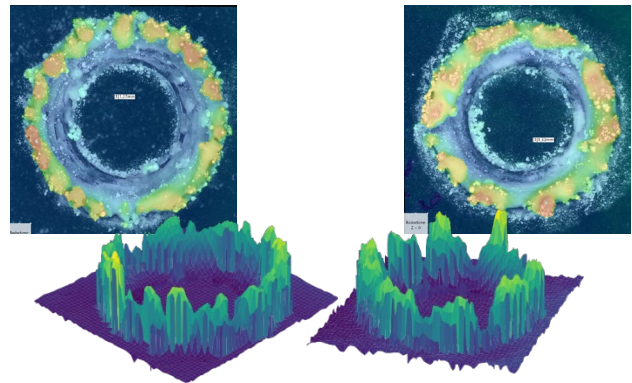


Abbildung 7: Ergebnisse von gesinterten Al_2O_3 -Strukturen (Falschfarben); links: Pulsfolgefrequenz 4 MHz; rechts: Pulsfolgefrequenz: 16 MHz

Es können feste und zusammenhängende Strukturen aus Al_2O_3 hergestellt werden. Auffällig sind jedoch die noch sehr hohe Inhomogenität, sowie eine hohe offene Porosität, sodass von einer Messung der Dichte abgesehen wird.

3.4.2 Bewertung der Bauteile aus ZrO_2

Verglichen mit den Al_2O_3 -Ergebnissen, werden mit ZrO_2 größere Fortschritte gemacht. Die Laserparameter werden in ähnlicher Weise variiert.

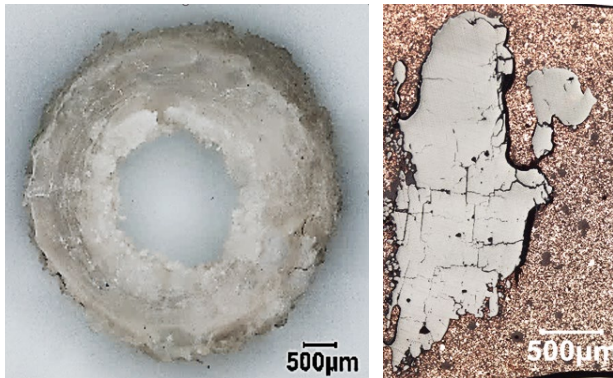


Abbildung 8: ZrO_2 mit $D_{50}=20,5 \mu\text{m}$; links: Sinterstruktur; rechts: Angeschliffene Sinterstruktur mit Dichte $\rho = 5,0 \text{ g/cm}^3$ (Fritz, 2023)

Die erhaltenen Strukturen sind geometrisch definiert und die angestrebten Zylinderstrukturen sind klar erkennbar. Das Ergebnis der Dichtemessung nach dem Auftriebsprinzip (Firma KERN & SOHN GmbH: Sartorius BP221S Analytical Balance Analysewaage) beträgt 92% von der Referenzdichte des Bulk-Materials.

Abbildung 8 zeigt Ergebnisse einer Schliiffbildanalyse. Die erzeugten Proben werden in Technovit 5000 kalteingebettet (Kulzer GmbH) und nach dem Aushärten mit verschiedenen Körnungen angeschliffen.

Vergleich der Ergebnisse Al_2O_3 und ZrO_2

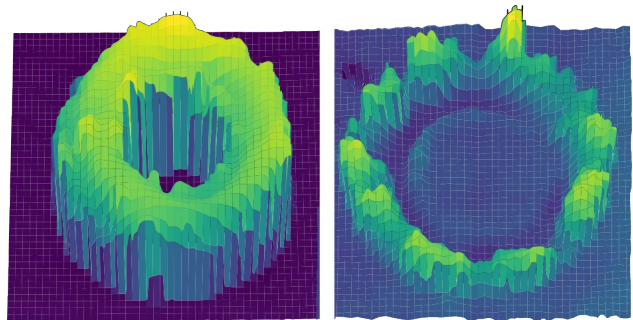


Abbildung 9: Vergleich der 3D-Profile (Mikroskop VHX-7000) der Proben; links: ZrO_2 mit $D_{50}=20,5 \mu\text{m}$; rechts Al_2O_3

Ein unmittelbarer Vergleich der mit einem Konfokalmikroskop aufgenommenen 3D-Profile der Proben zeigt deutliche Unterschiede zwischen dem aktuellen Prozessentwicklungsstand von ZrO_2 und Al_2O_3 .

4. Zusammenfassung

Der Aufbau eines keramischen Bauteils mittels einer sich anhebenden Kinematik ist möglich und kann praktikabel in einer Vielzahl von Maschinen durch einfaches Umrüsten umgesetzt werden.

Der Funktionsnachweis des Sinterns von hochschmelzenden Materialien (Al_2O_3 und ZrO_3) mittels Femtosekundenpulsen ist erbracht.

Eine ZrO_2 -Sinterdichte von $\rho = 5,0 \text{ g/cm}^3$ kann nachgewiesen werden (entspricht 92% der Dichte des Bulk-Materials).

Danksagung

Dieses Projekt wird vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literaturverzeichnis

- [1] Bliedner, J. M. (2013). Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele. München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [2] Demtröder, W. (2013). Laserspektroskopie 2, Experimentelle Techniken. Berlin: Springer Verlag GmbH.
- [3] Ferrage, L. B. (2018). Dense yttria-stabilized zirconia obtained by direct selective laser sintering. Additive manufacturing, S. 21, 472-478.
- [4] Fritz, A. (2023). Prozesscharakterisierung des selektiven Laserstrahlsinterns mittels ultra-kurz-gepulster Laserstrahlung (UKP-SLS) von Zirkonoxid - Pulvermaterialien. Ernst-Abbe-Hochschule Jena.
- [5] Müller, T. (2017). Laser-Materie-Wechselwirkung beim Selektiven Laser Sintern von Keramik (Dissertation). Clausthal.
- [6] Qi Liu, Y. D. (2015). Effect of high-temperature preheating on the selective laser melting of yttria-stabilized zirconia ceramic. Journal of Materials Processing Technology, S. 61-74.
- [7] Salmang, H. &. (2006). Keramik. Berlin: Springer Science & Business Media.