

Niko Ovaska

3D-TULOSTETTUJEN ALUMIINIOKSIDI- KERAAMIEN MEKAANISET OMINAISUU- DET

Kandidaattitutkielma
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Teemu Vastamäki
Joulukuu 2020

TIIVISTELMÄ

Niko Ovaska: 3D-Tulostettujen alumiinioksidikeraamien mekaaniset ominaisuudet
Kandidaatintutkielma
Tampereen yliopisto
Teknisten tieteiden kandidaattiohjelma
Joulukuu 2020

Tämä työ tehtiin osana Tampereen yliopiston keraamitutkimusrymän 3D-tulostukseen liittyvää tutkimusta. Työ jakautuu teoreettisten lähtökohtien läpikäyntiin ja kokeelliseen tutkimukseen. Tämän työn tavoitteena on tutkia 3D-tulostettujen alumiinioksidikeraamien mekaanisia ominaisuuksia.

Teoria osuudessa esitetään alumiinioksidin rakenne, mekaaniset ominaisuudet, keraamien ainetta lisäävät menetelmät, taivutuskoe ja Weibullin jakauma. Alumiinioksidilla on keraamina yleensä monikiteinen romboedrinen kiderakenne. Ominaisuuksiltaan se on kovaa, mutta haurasta. Haurauden takia keraamien murtumista määrittää kappaleessa esiintyvä kriittinen virhe, joka toimii jännitysten kerääjänä. Kriittinen virhe voidaan liittää materiaalin lujuusominaisuuksiin, jolloin kriittisen virheen koon kasvu näkyy murtumalujuuden heikentymisenä. Tällöin voidaan arvioida muodonantomenetelmää. Näytesarja liitetään murtolujuuksien pohjalta Weibullin jakaumaan, jolloin voidaan arvioida näytesarjan selviytymistodennäköisyyksiä, ja tärkeämmin voidaan tehdä päätelmiä näytesarjan laadusta.

Tutkimusta varten tulostettiin 36 koesauvaa, joille tehtiin taivutuskoe. Murtumapinnat tutkittiin optisella mikroskoopilla. Keraamien 3D-tulostukseen käytetään tälle hetkellä pitkälti samoja tekniikoita kuin polymeereille ja metalleille. Tässä työssä on käytetty stereolitografiin pohjautuvaa tulostinta. Taivutuskokeet toteutettiin nelipistetaivutuksena, jonka etuna kolmipistetaivutukseen on, että voima jakaantuu taivutettaessa laajemmalle. Tulokset ovat tällöin tarkempia, koska mitä laajemmalle voima on jakaantunut, sitä todennäköisempää on, että on rasiitettu näytteen kriittistä virhettä. Virheen ydintymiskohdan arvioimiseksi, näytteet tutkittiin optisella mikroskoopilla.

Näytteiden pintaan oli sormilla tunnustellen jäänyt jonkin verran karheutta, joka voi toimia murtuman mahdollisena ydintymiskohtana. Mikroskooppitarkastelussa murtumat näyttivät lähteneen etenemään näytteissä yhdestä tai kahdesta kulmasta ja pinnasta tai pinnan läheltä. Weibullin jakaumasta saatiin näytesarjalle sen laatua kuvaavaksi muotoparametriksi alhainen tulos. Tämä kertoo näytesarjan ja siihen liittyen muodonannon huonosta laadusta.

Avainsanat: Ainetta lisäävät menetelmät, 3D-tulostus, taivutuskoe, Weibullin jakauma, alumina, alumiinioksidi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Niko Ovaska: Mechanical properties of 3D-printed alumina ceramics
Bachelor's thesis
Tampere University
Bachelor's Programme in Science and Engineering
December 2020

This thesis was done as a part of ceramic 3D-printing research in the University of Tampere. It studies the mechanical properties of 3D-printed aluminum oxide ceramics.

As a ceramic aluminum oxide usually has a polycrystal rhombohedral structure. From its mechanical properties it is hard but brittle. Because of the brittleness its fracture is determined by a critical flaw that gathers inner stresses that lead to breaking of the material. The critical flaw can be linked to the strength of the material so that with a larger critical flaw the strength decreases. This can be linked to the formation method. With a sample set and from it with measured yield strengths the sets survival probabilities can be calculated with Weibull distribution, and more importantly conclusions can be made of the set's quality.

For this this research a set 36 of samples was printed. In 3D-printing of ceramics same methods are used as with polymers and metals. This sample set was made with a stereolithography based printer. The set was experimented with a bending test and the fracture surfaces were scanned with an optical microscope. The bending test was conducted as a four point bend which is more accurate than a three point test as the force is divided to a larger surface, and so the probability that the most critical flaw is stressed is higher.

There was some roughness in the surface of the samples that could be seen and felt, that can be source of the critical flaw. In microscope images fractures seemed to be originated from the surface and in the corners or near them. The Weibull distribution gave a low value for Weibull modulus. This suggests that the sample set has poor mechanical properties.

Keywords: Aluminum oxide, alumina, 3D-printing, bending test, Weibull distribution

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. TEORIA	2
2.1 Alumiinioksidin rakenne	2
2.2 Alumiinioksidin ominaisuudet	3
2.2.1 Kimmokerroin.....	4
2.2.2 Kovuus.....	5
2.2.3 Lujuus	5
2.2.4 Raekoko	6
2.2.5 Huokoisuus.....	6
2.3 Alumiinioksidi ja ainetta lisäävät menetelmät	7
2.4 Taivutuskoe	8
2.5 Weibullin teoria	9
3. KOEJÄRJESTELYT	12
3.1 Koelaitteisto ja materiaali	12
3.2 Koetapahtuma.....	15
4. TULOKSET	16
4.1 Mittaustulokset.....	16
4.2 Analysointi	20
5. YHTEENVETO.....	29
LÄHTEET	30

1. JOHDANTO

Tässä kandidaatintutkielmassa tutustutaan alumiinioksiidiin keraamina ja miten hyvin ainetta lisäävät menetelmät toimivat muodonantomenetelmänä niiden mekaanisten ominaisuuksien kannalta. Tutkielma on tehty Tampereen Yliopiston keraamitutkimusryhmälle osana keraamien 3D-tulostuksen tutkimista.

Alumiinioksiidi on yksi käytetyimpiä keraameja maailmassa. Sille löytyy sovelluskohteita kaikkialta, missä on hyötyä erittäin suurella kovuudella, sähköneristävyydellä, kulumisenkestävyydellä ja erinomaisella biologisella yhteensopivuudella ihmisten kudosten kanssa [1, s. 10]. Tämän lisäksi alumiinioksidikeraamit ovat suhteellisen halpoja tuottaa [2]. Perinteiset muodonantomenetelmät soveltuvat heikosti pienten yksilöllisten sarjojen tuottamiseen keraameilla, minkä johdosta 3D-tulostamiselle löytyy selkeä tarve monilla aloilla. Tämän työn tarkoituksena on auttaa keraamien 3D-tulostuksen laadun parantamisessa.

Työ koostuu teoriaosuudesta, jossa kerrotaan alumiinioksidin ominaisuuksista, ainetta lisäävistä menetelmistä sekä keraamien lujuusominaisuuksien testaamisesta. Työssä on lisäksi kokeellinen osuus, jossa 3D-tulostettulle näytesarjalle tehdään nelipistetaivutuskoe.

2. TEORIA

Tässä luvussa käydään läpi teoreettiset lähtökohdat alumiinioksidin mekaanisten ominaisuuksien arvioimiseen. Alumiinioksidin rakenne ja ominaisuudet puretaan osiin. Taivutuskoe ja siihen liittyvä keraamien lujuusominaisuuksien arvioimiseen soveltuva Weibullin teoria avataan lähemmin kokeiden suorittamista ja arvioimista varten.

2.1 Alumiinioksidin rakenne

Alumiinioksidi eli synteettisessä muodossaan alumina (Al_2O_3) on alumiinimetallin oksidi sen korkeimmassa hapetusluvussa. Aluminakeraamit ovat yleensä monikiteisiä keraameja. [1, s.103] Yksikiteisiä rakenteita löytyy jalokivistä ja niitä voidaan valmistaa myös synteettisesti [3]. Yleisin alumiinioksidin kiderakenne on romboedrinen alfarakenne, jonka yksikiteistä luonnosta löytyvää mineraalia kutsutaan korundiksi [1, s.103]. Korundi on timantin jälkeen toiseksi kovin luonnosta löytyvä aine [3]. Korundi on puhtaana väritön jalokivi, mutta esimerkiksi kuvan 1 jalokivien rakenteessa on rautaa ja titaania jotka värjäävät ne sinisiksi safiireiksi. Punainen korundi tunnetaisiin puolestaan rubiinina. [3] Alfarakenne koostuu suurten happianionien romboedrisestä heksagonaalisesta tiivispakkausrakenteesta (hexagonal close packed HCP) A-B-A-B-pinouksella. Pienet alumiinikationit täyttävät hapen muodostaman HCP-rakenteessa väliin jäävän oktaedrin muotoista tilaa, mutta vain kahta kolmasosaa, jotta stoikiometria ja varaustasapaino säilyvät. [1, s.103]



Kuva 1. Safiireja [3].

Toiseksi yleisin kiderakenne on heksagonaalinen β -alumina, jossa rakenteeseen on sekoitettu esimerkiksi natriumoksidia. Aproximoituja kaavoja β -aluminalle ovat: $Na_2O * 11Al_2O_3$, $K_2O * 11Al_2O_3$, $MgO * 11Al_2O_3$, $CaO * 6Al_2O_3$, $SrO * 6Al_2O_3$ ja $BaO * 6Al_2O_3$. Muita aluminan faaseja ovat kuutiolliset zeeta ja khii, tetragoniset gamma ja delta, rombiset ioota ja kappa ja monokliininen theta. [1, s.104] Keraamien valmistuksessa sintrausprosessi muuttaa kiderakenteen yleensä termisesti vakaaksi α -aluminaksi. Muita kiderakenteita hyödynnetään esimerkiksi imeytysaineina, katalyytteinä, pinnoitteina ja hioma-aineina. [4]

Lisäksi alumiinihydroksidit eli alumiinin ja hydroksidi-ionien yhdisteet, joita löytyy luonnosta bauksiitista, voidaan pitää alumiinioksidin mineraalifaaseina [5, s. 54]. Niitä ovat gibsiitti $\alpha - Al_2O_3 * 3H_2O$, bayeriitti $\beta - Al_2O_3 * 3H_2O$, nordstrandiitti $Al_2O_3 * 3H_2O$, böhmiitti $\alpha - Al_2O_3 * H_2O$ ja diaspori $\beta - Al_2O_3 * H_2O$. Alumiinihydroksideja hyödynnetään pääasiassa aluminan jalostusprosessissa. [1, s.104]

2.2 Alumiinioksidin ominaisuudet

Alumiinioksidilla on monia ominaisuuksia, jotka ovat tehneet sen hyödyntämisestä kaupallisesti erittäin merkittävää. Ensinnäkin sen valmistaminen on edullista [1, s. 104]. Raaka-aine bauksiittia on runsaasti maanpinnan läheisyydessä, mikä tekee siitä helposti louhittavaa. Bauksiitin jalostaminen Bayerin prosessissa on kustannustehokasta. [1, s. 105] Mekaanisiin ominaisuuksiin tutustutaan tarkemmin alla. Lähtökohdaksi taulukossa 1 on yhdysvaltalaisen keraamijätti Coorstekin myyntiesitteestä löytyviä arvoja alumiinioksidille [6]. Myyntiesitteen arvot saattavat olla liian korkeita kaupallisista syistä, mutta ne antavat silti hyvää vertailupohjaa.

Taulukko 1: Alumiinioksidille taulukoituja arvoja alumiinioksidipitoisuuden mukaan jaoteltuna Coorstekiltä [6]

PROPERTIES*	UNITS	TEST	AD-85	AD-90	AD-94	AD-96	FG-995	AD-995	PLASMAPURE™ AD-998	PLASMAPURE-UC™ ALUMINA
			Nom. 85% Al ₂ O ₃	Nom. 90% Al ₂ O ₃	Nom. 94% Al ₂ O ₃	Nom. 96% Al ₂ O ₃	Nom. 98.5% Al ₂ O ₃	Nom. 99.5% Al ₂ O ₃	Min. 99.8% Al ₂ O ₃	Min. 99.9% Al ₂ O ₃
Density	g/cm ³	ASTM-C20	3.42	3.60	3.70	3.72	3.80	3.90	3.92	3.92
Crystal Size	Average MICRONS	ASTM-E112	6	4	8	6	6	6	6	3
Water Absorption	%	ASTM-373	0	0	0	0	0	0	0	0
Gas Permeability	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0
Color	-	-	WHITE	WHITE	WHITE	WHITE	WHITE	IVORY	IVORY	IVORY
Flexural Strength (MOR)	20° C MPa (psi x 10 ³)	ASTM-F417	296 (43)	338 (49)	352 (51)	358 (52)	375 (54)	379 (55)	390 (57)	400 (58)
Elastic Modulus	20° C GPa (psi x 10 ⁶)	ASTM-C848	221 (32)	276 (40)	303 (44)	303 (44)	350 (51)	370 (54)	380 (55)	386(56)
Poisson's Ratio	20° C -	ASTM-C848	0.22	0.22	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22
Compressive Strength	20° C MPa (psi x 10 ³)	ASTM-C773	1930 (280)	2482 (360)	2103 (305)	2068 (300)	2500 (363)	2600 (377)	2650 (384)	2700 (392)
Hardness	R45N	ROCKWELL 45 N	73	75	78	78	82	83	83	86
	GPa (kg/mm ²)	KNOOP 1000 gm	9.4 (960)	10.4 (1058)	11.5 (1175)	11.5 (1175)	13.7 (1400)	14.1 (1440)	14.1 (1440)	14.5 (1480)
Tensile Strength	25° C MPa (psi x 10 ³)	ACMA TEST #4	155 (22)	221 (32)	193 (28)	221 (32)	248 (36)	262 (38)	272 (39)	283 (41)
Fracture Toughness	K(I c) MPa m ^{1/2}	NOTCHED BEAM	3 - 4	3 - 4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5
Thermal Conductivity	20° C W/m K	ASTM-C408	16.0	16.7	22.4	24.7	27.5	30.0	31.0	33.0
Coefficient of Thermal Expansion	25-1000° C 1X 10 ⁻⁶ /°C	ASTM-C372	7.2	8.1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Specific Heat	100° C J/kg*K	ASTM-E1269	920	920	880	880	880	880	880	870
Thermal Shock Resistance	Δ Tc °C	①	300	250	250	250	200	200	200	200
Dielectric Strength	6.35mm ac-kV/mm (ac V/mil)	ASTM-D116	9.4 (240)	8.3 (210)	8.3 (210)	8.3 (210)	8.7 (220)	8.7 (220)	8.7 (220)	8.7 (220)
Dielectric Constant	1 MHz 25° C	ASTM-D150	8.2	8.8	9.1	9.0	9.6	9.7	9.8	9.8
Dielectric Loss (tan delta)	1 MHz 25° C	ASTM-D150	0.0009	0.0004	0.0004	0.0002	0.0002	0.0001	< 0.0001	<0.0001
Volume Resistivity	25° C ohm-cm	ASTM-D1829	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁵
	500° C ohm-cm	ASTM-D1829	4 x 10 ⁸	4 x 10 ⁸	4 x 10 ⁹	4 x 10 ⁹	2 x 10 ¹⁰	2 x 10 ¹⁰	2 x 10 ¹¹	1 x 10 ¹²
	1000° C ohm-cm	ASTM-D1829	-	5 x 10 ⁵	5 x 10 ⁵	1 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	2 x 10 ⁷	1 x 10 ⁷

2.2.1 Kimmokerroin

Kimmokerroin voidaan yksinkertaistettuna määritellä yhtälöllä (1)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (1)$$

paljonko jännitystä σ [MPa] vaaditaan myötymän ε [mm/mm] aikaansaamiseksi. Kimmokerroin on yhteydessä materiaalin atomisidosten vahvuuteen. Tästä esimerkkinä NaCl eli ruokasuola muodostuu ionisidoksista ja sen kimmokerroin on 44,5 GPa, kun taas timantin vahvat kovalenttiset sidokset antavat sille arvon 1035 GPa. [7, s. 212]

Taulukossa 1 puhtaan alumiinioksidin kimmokerroin on 390 GPa [6]. Taulukosta 1 myös nähdään, että kimmokerroin kasvaa lineaarisesti alumiinioksidipitoisuuden kasvaessa. Vertailun vuoksi muut oksidikeraamit, kuten zirkoniumoksidi 260 GPa, eivät pääse lähellekään alumiinioksidia arvoja. Toisaalta karpidikeraameilla kimmokerroin on korkeampi, kuten piikarpidilla 460 GPa tai volframikarpidilla 627 GPa. [1, s. 109]

Metalleilla puhtaan alumiinin kimmokerroin on 69 GPa ja useimmilla radudan metalliseoksilla 200 GPa [7, s. 213].

2.2.2 Kovuus

Kaupallisessa käytössä alumiinioksidin kovuus on yksi sen tärkeimpiä ominaisuuksia. Kovuus on sitkeyden ohella oleellinen ominaisuus kulumisen kestävyuden kannalta. Alumiinioksidi on erilliskiteisessä muodossaan kovin oksidikeraami, joka esimerkiksi Mohsin asteikolla on kovuusarvoltaan 9, toinen vain timantille, jonka kovuus samalla asteikolla on 10. [1, s. 107] Mohsin asteikko ei ole kuitenkaan kovin tarkka, vaan lähinnä suuntaa antava.

Kovuus määritellään yleisesti materiaalin kyvyksi vastustaa toisen materiaalin läpäisykykyä [1, s.108]. Tähän käytetyimpiä standarditestejä ovat Rocwell-, Vickers-, Brinel- ja Knoop-kovuustestit. Viimeksi mainittu on tyypillinen hauraille materiaaleille, ja puhtaan aluminan kovuus Knoop-asteikolla on 15 GPa [10]. Alumiinioksidin todellinen kovuus korreloi kimmokertoimen kanssa melko hyvin, niin että sitä kovempia aineita löytyy karpidikeraameista. Tällainen on esimerkiksi piikarpidi 27 GPa [1, s. 108]. Taulukosta 1 nähdään, että alumiinioksidin kovuus laskee alumiinioksidipitoisuuden laskiessa, mutta on kuitenkin olemassa joitain aineita, joita voidaan lisätä rakenteeseen kovuuden kasvattamiseksi. Esimerkiksi alumiinioksidi, jossa on 3 % dikromitrioksidia, on noin 10 % kovempaa kuin puhdas rakenne, mutta korkeammilla pitoisuuksilla kovuus lähtee laskemaan [1, s. 111]. J.S. Moya et. al. [8] raportoivat tutkimuksessaan, että alumiinioksin ja nikkelisten nanopartikkelien komposiitilla, jossa on 3 % nikkeliä, saavutettiin lähes timantille ominaisia kovuuksia.

2.2.3 Lujuus

Lujuuden määrittäminen keraameille on haastavaa, keraamien hauraudesta johtuen, jolloin venyminen on ennen murtumista olematonta [7, s. 217]. Tästä syystä käytännössä keraameille lujuus määritellään usein taivutuslujuutena. Muita tapoja määrittää lujuus on vetolujuus ja puristuslujuus. Vetolujuuden määrittämisessä ongelmana on, että näyte pitää asettaa leukojen väliin, mikä tuo ylimääräistä vääntöjännitystä näytteeseen, ellei se ole kohdistettu täysin suoraan, ja aiheuttaa epäluotettavia tuloksia [7, s. 222]. Mitattu lujuus on myös enemmänkin tilastollinen suure, eikä sitä voi välttämättä käyttää suoraan sovelluksiin vikaherkkyuden vuoksi.

Teoreettinen maksimilujuus voidaan laskea atomien välisistä sidoksista, jolloin saadaan tyypillisesti tulokseksi kimmokertoimen kymmenesosa [7, s. 217]. Teoreettinen maksimi olisi tällöin 39 GPa taulukosta 1 laskien. Todellisuudessa käytäntö on kuitenkin osoittanut, että monikiteisillä keraameilla mitatut arvot ovat kimmokertoimen sadas- tai

jopa tuhannesosia. Tämä johtuu siitä, että keraameissa on lähes aina sisäisiä virheitä ja niiden ulkopinta on täynnä mikroskooppisia naarmuja, mitkä toimivat murtumaan johtavan vian ydintymiskohtina. Viat aiheuttavat keraameilla sisäisiä jännityksiä, jotka haurauden vuoksi johtavat koko kappaleen murtumiseen. [7, s. 217] Tämän takia pinnan laadulla on kriittinen merkitys mitattuun lujuuteen [1, s. 113-117].

Keraameille tiedetään murtumismekaniikasta, että keraamikappale murtuu kriittisen virheen kohdalta, joka toimii sisäisten jännitysten kerääjänä. Jännitysten kasaantumiseen vaikuttaa virheen koko, orientaatio ja muoto [7, s. 217]. Terävillä virheillä jännitysten kasaantuminen on suurinta. Tämä kriittinen virhe on tyypillisesti syvä naarmu tai suuri huokoinen materiaalissa. Virhe voi myös olla epäpuhtaus keraamin rakenteessa eli inkluusio [7, s. 221]. Yhtälöllä

$$\frac{\sigma_m}{\sigma} = 2\sqrt{\frac{c}{r}}, \quad (2)$$

jossa r [mm] on vian kärjen säde, σ_m [MPa] on makroskooppinen sisäinen jännitys virheen kärjessä, c [mm] on virheen syvyys tai pituus ja σ [MPa] on ulkoinen jännitys, saadaan tarkasteltua jännityskeskittymien suuruutta [7, s. 217]. Keraameilla kärki on yleensä atomitasolle terävä, jolloin r lähestyy ionin halkaisijaa [7, s. 218]. Sisäinen jännitys voidaan olettaa keraameille kimmokertoimen kymmenesosaksi. Muuttuvaksi mitaksi jää tällöin virheen syvyys tai pituus. Tästä voidaan laskennallisesti todeta, että virhekoon ollessa mikrotasolla on lujuus merkittävästi heikentynyt. Todellisuudessa tilanne on kuitenkin kolmiulotteinen, jolloin tilanteeseen vaikuttavat virheen sijainti, sen muoto sekä epäpuhtauksista aiheutuvien inkluusioiden tapauksessa, matriisimateriaalin ja inkluusion kimmokertoimien ja lämpölaajenemiskertoimien ero [7, s. 218].

2.2.4 Raekoko

Murtuman edetessä raerajan yli se muuttaa suuntaansa samassa suhteessa kyseiseen raerajaan, mikä kuluttaa energiaa. Tästä seuraa, mitä enemmän raerajoja murtuma joutuu ylittämään, sitä enemmän energiaa murtuman etenemiseen vaaditaan. Pienempi raekoko on haluttu ominaisuus alumiinioksidille, koska siitä seuraa parempi lujuus, sitkeys ja kulumisen kesto. Pienirakeinen alumiinioksidikeraami voi myös olla läpinäkyvä, jos siinä ei ole huukoisia. [1, s. 117]

2.2.5 Huokoisuus

Ideaali pyöreä huokonen aiheuttaa teoriassa vähemmän sisäisiä jännityksiä kuin terävät halkeamat. Keraameilla huukoiset ovat yleensä erittäin epäsäännöllisiä muodoiltaan. [7, s. 218] Huokoisuus saattaa olla toivottu ominaisuus joissain sovelluksissa, kuten

lämmöneristämässä [1, s. 116]. Huokoisuus joka tapauksessa heikentää rakennetta ja kulumisenkestävyyttä, tehden siitä hauraamman. Ideaali tilanne alumiinioksidikeraameille olisi, ettei huokoisuutta olisi ollenkaan [1, s. 117].

2.3 Alumiinioksidi ja ainetta lisäävät menetelmät

Ainetta lisäävät menetelmät viittaa tapaan luoda kolmiulotteisia (3D) rakenteita suoraan tietokoneella tehdyistä malleista (CAD), ja luoden kappale kerroskerrokselta. Alumiinioksidin 3D-tulostuksessa pääpaino on ollut pitkään tutkimuksella ja mallikappaleiden valmistuksella. Suurimmat esteet laajamittaiseen käyttöön ovat liittyneet resoluutio ja laatu puutteisiin. Kysyntää tekniikalle kuitenkin olisi olemassa. Menetelmänä 3D-tulostus on ideaali lyhyisiin tuote-eriin joissa tarvitaan erityisiä kappaleita ja monimutkaisia muotoja eli kappaleen muokkaus tuo siihen paljon lisäarvoa itsessään. Hammaslääketiede on hyvä esimerkki alasta, johon kyseinen valmistusmenetelmä sopii hyvin. Perinteisemmillä keraamien valmistustavoilla pienten ja yksilöllisten sarjojen tekeminen ei usein ole taloudellisesti kannattavaa, ja monesti se on myös erittäin hankalaa ja aikaa vievää. [9]

Kaikille keraamien tulostusmenetelmille on yhteistä, että tulostamalla annetaan kappaleelle vain muoto, jota sanotaan vihreäksi kappaleeksi tai ahioksi [9]. Käytetystä tulostusmenetelmästä riippuen tulostusmateriaalissa käytetään usein sideaineita, ja muodostuvat kappaleet ovat usein komposiitteja, joista sideaineet poistetaan kuumentamalla ennen sintrausta, jossa keraaminen kappale saa varsinaisen kiinteän rakenteensa.

Yleisiä keraameille käytettyjä menetelmiä, ovat myös metallien ja muovien tulostuksessa käytetyt SLS (Selective laser sintering), EBM (Electron beam melting) ja SL (Stereolitografia). SLS-metodissa käytetään lasersintrausta jauhekerrokseen osana printtausprosessia. EBM on samankaltainen kuin SLS, mutta laserin sijaan käytetään elektronisuihkua. Kummassakin menetelmässä sulatetaan keraamijauhetta. [1, s. 91] Stereolitografiassa käytetään ultraviolettiaseria luomaan sidoksia nestemäiseen lietemateriaaliin, jolloin se kovettuu. Myös tämän työn näytekappaleet on tehty stereolitografiaan perustuvalla Lithoz yhtiön kehittämällä tulostinjärjestelmällä. [10]

Muita lähestymistapoja keraameille on sideaineen suihkutuksen menetelmä, jossa pursutetaan sideainetta jauhekerrokselle, jolloin muodostetaan huokoinen rakenne. Tämä joko sintrataan sellaisenaan tai täytetään täyttöaineella, saaden joko huokoinen tai täysin kiinteä rakenne. LOM-menetelmällä (Laminated object manufacturing) laminoidaan kerroskerrokselta laserleikkurilla kappaletta kasaan. Samaa

laminoimistekniikkaa käytetään elektroniikkateollisuudessa tarkkuusleikattujen teippien kiinnittämiseen. Robocasting eli robottimainen materiaalin ekstruusio käyttää reologisesti kontrolloitua keraamimassaa, jossa pieni suutin liikkuu tasolla pursottaen materiaalia. [1, s. 91]

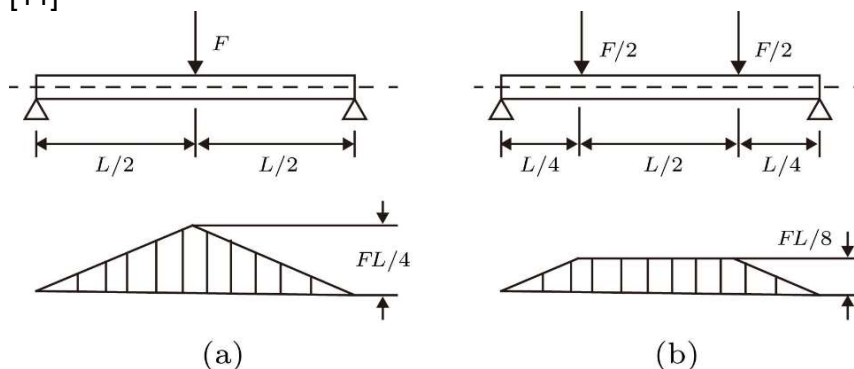
2.4 Taivutuskoe

Keraamien taivutuslujuuden mittaamiseen käytetään kolmipiste- ja nelipistekoetta. Kolmipistetaivutuskokeessa kaksi rullaa tukee yksi painaa näytettä keskeltä. Nelipistetaivutuskokeessa kaksi rullaa tukee ja kaksi painaa. Keraamien vikaherkkyydestä johtuen mitatun tuloksen kannalta on merkitystä, kuinka suuri osa kappaleesta on altistettu jännitykselle. Kolmipistetaivutuskokeessa, jossa jännitys keskittyy taivuttavan palkin kohdalle pienelle alueelle. Todennäköisyyttä sille, että kriittinen jännityskeskittymä sijaitsee juuri sillä pienellä alueella, on hyvin pieni. Kuvassa 2 on havainnollistettu tilannetta, ja alla näkyvät taivutettavan palkin leikkausvoimakuviot. Kolmipistetaivutuskoe antaa suurempia arvoja lujuudelle, kuin nelipistetaivutuskoe. Tämä pätee myös tulosten hajontaan, joka on suurempi kolmipistetaivutuksessa. [1, s. 226]

Tässä työssä kokeet on tehty nelipistetaivutuskokeella, joten tarkastellaan sitä lähemmin. Testipenkki koostuu neljästä rullasta, joiden standardin SFS-843-3 mukaan tulee voida pyöriä vapaasti akselinsa ympäri, jottei näytteeseen tule vääntöä. Rullien tulee myös olla tarpeeksi kovia, jotta ne pystyvät välittämään jännityksen antamatta periksi. Rullien väli on standardissa määritelty tukeville rullille 40 cm ja painaville 20 tai 10 cm. Jännitys saadaan laskettua yhtälöllä

$$\sigma_f = \frac{3Fd}{bh^2}, \quad (3)$$

jossa σ_f [MPa] on murtolujuus, b [mm] on näytteen leveys, h [mm] on näytteen paksuus, F [N] on voima murtumishetkellä ja d [mm] on tukevan rullan etäisyys painavasta rullasta. [11]



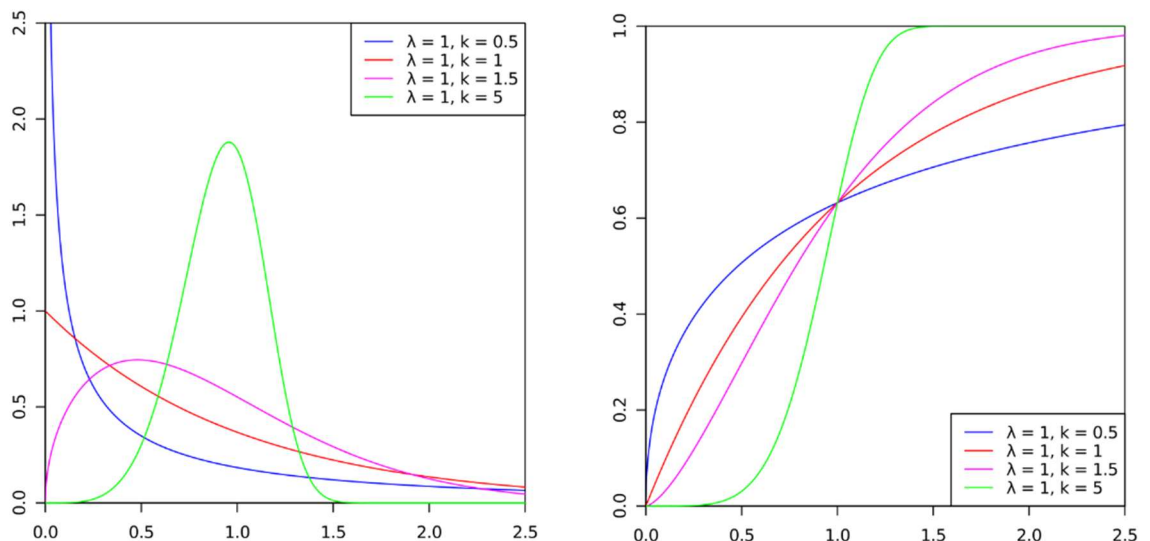
Kuva 2. Kolmipiste- ja nelipistetaivutusperiaate.

2.5 Weibullin teoria

Weibullin jakauma on ruotsalaisen matemaatikko ja materiaalitieteilijä Ernst Hjalmar Waloddi Weibullin 1951 kuvailema tilastollinen työkalu. Se on jatkuva todennäköisyys jakauma, jota käytetään empiirisestä datasta jonkin vian todennäköisyyden arvioimiseen. Weibullin jakaumaa käytetään laajasti eri tieteenoaloilla, teknillisistä tieteistä vaikkapa sosiaalitieteisiin. Hyviä esimerkkejä jakauman käyttöön on hehkulampun loppuun palamisen arvioiminen, syövästä selviämisen ennusteet ja avioeron todennäköisyys. Se on myös osoittautunut varsin tarkaksi työkaluksi luonnonkatastrofien ennustamiseen, mutta on löytänyt varsinaisen paikkansa tuotteiden luotettavuuden ja eliniän arvioimisessa. [12]

Parametreinaan Weibullin jakaumasta saatu kuvaaja ottaa voimakkuusparametrin α [] ja muotoparametrin m [], johon usein viitataan materiaaliopissa Weibullin moduulina. Kuvaajan muodostumisessa tulee muotokertoimesta riippuen näkyviin kolme erilaista käyrämallia. Kun $m < 1$, kriittisen virheen todennäköisyys laskee ajan kuluessa. Kun $m = 1$, virheen todennäköisyys on vakio. Kun $m > 1$ virheen todennäköisyys kasvaa ajan kuluessa. Kuvaajassa 1 on havainnollistettu käyrän muodostumisen eroja, eri muotoparametreilla. [12]

Kuvaaja 1. Tiheysfunktio (vasemmalla) ja kertymäfunktio (oikealla) esimerkit. Voimakkuusparametrina λ [] ja muotoparametrina k []



Weibullin jakuman takana on yksinkertainen vaarafunktio. Ajatellaan yksinkertaisuuden vuoksi, että tapahtuu jokin vika vapaan muuttujan välillä x ja $x + dx$. Todennäköisyys, että selviydytään muuttujaan x ja virhe tapahtuu kohdassa dx , voidaan ilmaista kaavalla

$$f(x)dx = S(x)h(x)dx, \quad (4)$$

jossa $f(x)$ on todennäköisyyden tiheysfunktio kohdassa x . Selviytymisfunktio $S(x)$ kuvaa todennäköisyyttä, että selvitään muuttujan x yli. Vaarafunktio $h(x)$ kuvaa hetkellistä

todennäköisyyttä, että vika ei ole vielä tapahtunut. Tiheysfunktio $f(x)$ saadaan kertymäfunktio joka kuvaa todennäköisyyttä, että virhe on tapahtunut ennen kohtaa x , ottamalla määrätty integraali

$$F(x) = \int_1^x f(s)ds. \quad (5)$$

Selviytymisfunktio on tällöin

$$S(x) = 1 - F(x). \quad (6)$$

Näistä kolmesta yhtälöstä (4), (5) ja (6) voidaan päätellä, että vaarafunktion kertymäfunktio on negatiivinen luonnollinen logaritmi selviytymisfunktioista

$$h(x) = -\frac{d \ln(S(x))}{dx}. \quad (7)$$

Derivoimalla vaarafunktion kertymäfunktio saadaan tiheysfunktio, joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$h(t) = \frac{m}{\alpha} \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{m-1}. \quad (8)$$

Tämä määrittää Weibullin jakaumaa, jonka kertymäfunktio ja tiheysfunktio ovat

$$F(x) = 1 - e^{-(x/\alpha)^m} \quad (9)$$

ja

$$f(x) = \frac{m}{\alpha} \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{m-1} e^{-(x/\alpha)^m}. \quad (10)$$

[12]

Weibullin jakaumaa hyödynnetään materiaaliopissa keraamien murtumistodennäköisyyden määrittämiseen tietyssä jännityksessä. Se auttaa suunnittelijoita arvioimaan kantavien keraamirakenteiden murtumisriskiä. Weibullin jakauma kuvaa keraamin vikajakaumaa, jossa oletetaan keraamikappaleen murtuvan tasaisessa jännityksessä suurimman virheen kohdalta. Keraamien kohdalla käsitellään tällöin lujuusjakaumaa σ/σ_0 , jolloin aiemmin johdettuihin yhtälöihin (9) ja (10) voidaan

lisätä muuttujan paikalle murtolujuus σ [MPa] ja voimakkuusparametriksi σ_0 [MPa]. [13, s. 388] Selviytymisfunktio on tällöin

$$S = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}. \quad (11)$$

Yhtälön (11) voi myös kirjoittaa muodossa

$$\frac{1}{S} = e^{\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}. \quad (12)$$

Ottamalla luonnollinen logaritmi puolittain kahdesti yhtälöstä (12) saadaan

$$\ln \ln \frac{1}{S} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0. \quad (13)$$

Yhtälöstä (13) voidaan tehdä kuvaaja $\ln \ln \frac{1}{S}$ vastaan $\ln \sigma$, jolloin saadaan laskettua muotoparametri m syntyvän suoran kulmakertoimesta. Syntyvästä kuvaajasta myös nähdään voimakkuusparametrin σ_0 fysikaalinen merkitys, se on lujuus, jossa selviytymisen todennäköisyys on $1/e \approx 0,37$, koska $\ln(\ln(1/(1/e))) = 0$. Suunnittelijan näkökulmasta, kun tiedetään m ja σ_0 voidaan laskea murtumisen todennäköisyys, missä tahansa jännityksessä [12, s. 389]. Suuremmat muotoparametrin m arvot kertovat näytteiden mikrorakenteen yhdenmukaisuudesta [13, s. 389]. Luotettavien tulosten saamiseksi, koe-erän on oltava riittävän suuri. Standardissa SFS EN 843-1, on määritelty minimi näyte-eräksi Weibullin parametrien käyttöön 30 näytettä [11]. Käytettäessä yhtälöitä (12) ja (13), selviytymisfunktio saadaan laskettua parametrisoimattomalle osalle yhtälöllä

$$S \approx 1 - \frac{n-0,3}{N+0,4}, \quad (14)$$

jossa n [] näytteen numero näytesarjasta suuruusjärjestyksessä ja N [] on näytesarjan koko [7, s. 585].

3. KOEJÄRJESTELYT

Tässä kappaleessa käydään läpi millä resursseilla kokeet suoritettiin ja miten ne etenivät. Kokeet suoritettiin Tampereen Yliopiston Hervannan kampuksella materiaaliopin laboratorioissa keväällä 2020.

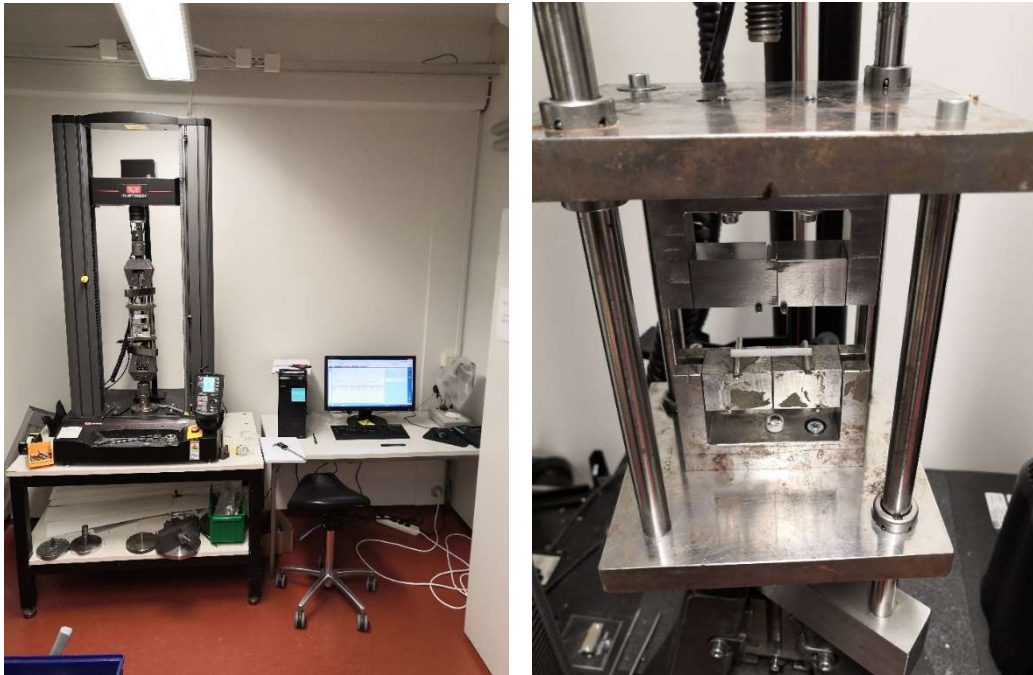
3.1 Koelaitteisto ja materiaali

Tässä työssä käytettyjen testisauvojen tulostukseen on käytetty Lithoz yhtiön kuvassa 3 näkyvää CERAFAB 7500-tulostinta. Tulostimessa käytetään optiseen litografiaan perustuvaa LCM-menetelmää (Lithography-based ceramic manufacturing). Litografiaprosessi muodostaa vihreän kappaleen lietteestä, joka sisältää valokovettuvaa sideainetta, pehmentimiä ja dispergointiaineita [14]. Menetelmässä heijastetaan peilijärjestelmän avulla sinistä valoa läpinäkyvän säiliön pohjaan kovettaen lietteen valolle altistuneelta alalta [14]. Kappale muodostuu kerros kerrokselta. Kun yksi kerros on luotu, kappale nostetaan pois lietteestä, lisätään ja levitetään uutta lietettä säiliöön ja kierros aloitetaan alusta laskemalla kappale takaisin, jotta voidaan luoda uusi kerros [14]. Tutkimuksessaan E. Schwartzer et. al. havaitsivat, että kyseisellä laitteella tulostettujen kappaleiden lopulliseen laatuun on merkittävää vaikutusta lietteen viskositeetillä ja vihreän kappaleen pudistuksella [15].



Kuva 3. Cerafab 7500 -tulostin ja toimintaperiaate [16]

Testaukseen käytettiin kuvassa 4 näkyvää Instron 5967 aineenkoetuslaitetta. Sauvoille tehtiin nelipistetaivutuskoe, jota varten yliopistolla oli laitteeseen sopivaksi suunniteltu penkki. Kuvassa x nähdään, että penkissä on SFS-EN 843-3 standardin mukaisesti akselin varassa itsenäisesti pyörivät rullat, mikä takaa painon tasaisen jakaantumisen koesauvaan. Sauvaa tukevien rullien väli on 30 mm ja painavien rullien 10 mm. Testilaitteisto mittaa sauvaa painavaa voimaa ja tallentaa siitä maksimiarvon, josta saadaan laskettua lujuus kaavalla (3).



Kuva 4. Instron 5973-aineenkoetuslaitteisto ja oikealla suurennos taivutuspenkistä

Testisauvojen materiaalina oli käytetty 3D-tulostukseen erikoistuneen Lithoz GmbH yrityksen LithaLox HP 500-alumiinioksidia, jonka alumiinioksidipitoisuus on 99,9 % [14]. Tulostukseen on käytetty saman yhtiön CERAFAB 7500 3D-tulostinta. Lämpökäsittelyyn on käytetty taulukoissa 2 ja 3, kuvattuja ohjelmia. Taulukossa 2 on uunipitoajat jälkikäsittelyyn, jossa kappale kiinteytetään poistamalla siitä sideaineita lämmittämällä.

Taulukko 2. Sideaineiden poiston lämmitysaikataulu

Vaihe	Lämpötila [°C]	Lämmitysaste [K/min]	Lämmitysaika [h]	Pitoaika [h]	
1	20	0	0	0	
2	90	1	1,17	0	
3	160	0,2	5,83	0	
4	270	0,1	18,33	6	
5	290	0,1	3,33	10	
6	310	0,1	3,33	6	
7	350	0,1	6,67	4	
8	20	-3	1,83	0	Total [h]
9	0	0	0	0	<u>66,5</u>

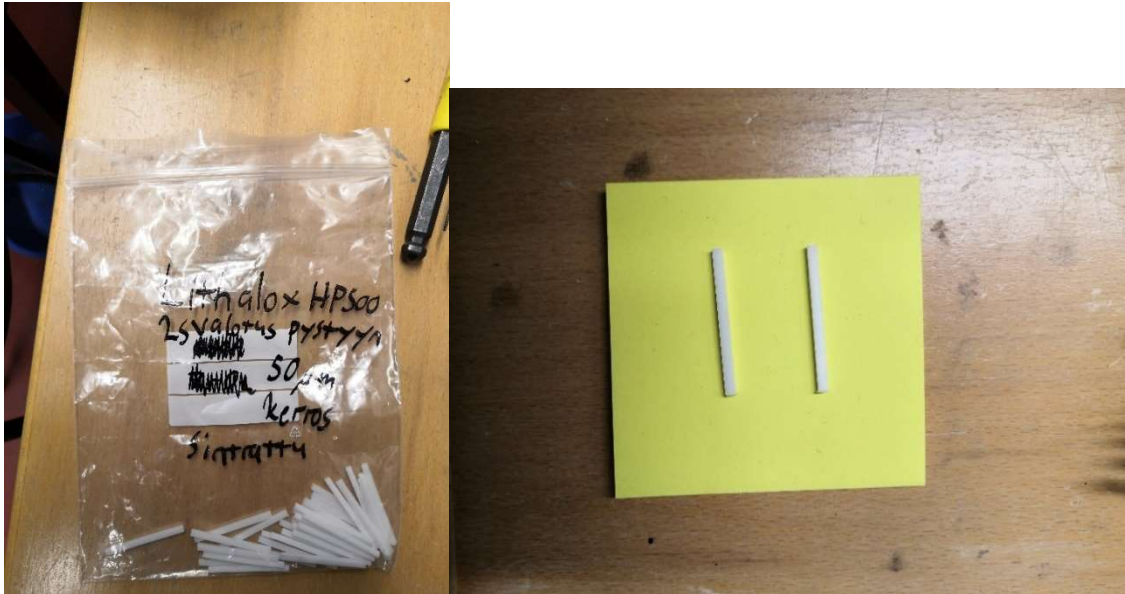
Taulukossa 3 on sintrauksen uunipitoajat. Näytteille ei tehty sintrauksen jälkeen mitään käsittelyä.

Taulukko 3. Sintrauksen lämmitysaikataulu

Vaihe	Lämpötila [°C]	Lämmitysaste [K/min]	Lämmitysaika [h]	Pitoaika [h]
1	20	0	0	0
2	350	2	2,75	0
3	400	0,2	4,17	2
4	500	0,3	5,56	0

3.2 Koetapahtuma

Koetta varten tulostettiin kuvassa 5 näkyviä testisauvoja 36 kappaletta CERAFAB 7500-tulostimella LithaLox HP 500 materiaalista. Sideaineet poistettiin taulukon 2 mukaisesti ja sintraus tehtiin taulukon 3 mukaisesti. Näytteille ei tehty muuta käsittelyä.



Kuva 5. Testisauvoja

Murtumapintojen tutkimiseen valittiin satunnaisesti viisi sauvaa, onnistuneista taivutuskokeista. Murtopinnat kuvattiin kuvassa 6 näkyvällä Leica MZ75 optisella mikroskoopilla.



Kuva 6. Leica MZ75 optinen mikroskooppi

4. TULOKSET

Alla esitetään kokeista kerätty data ja analysoidaan löydöksiä.

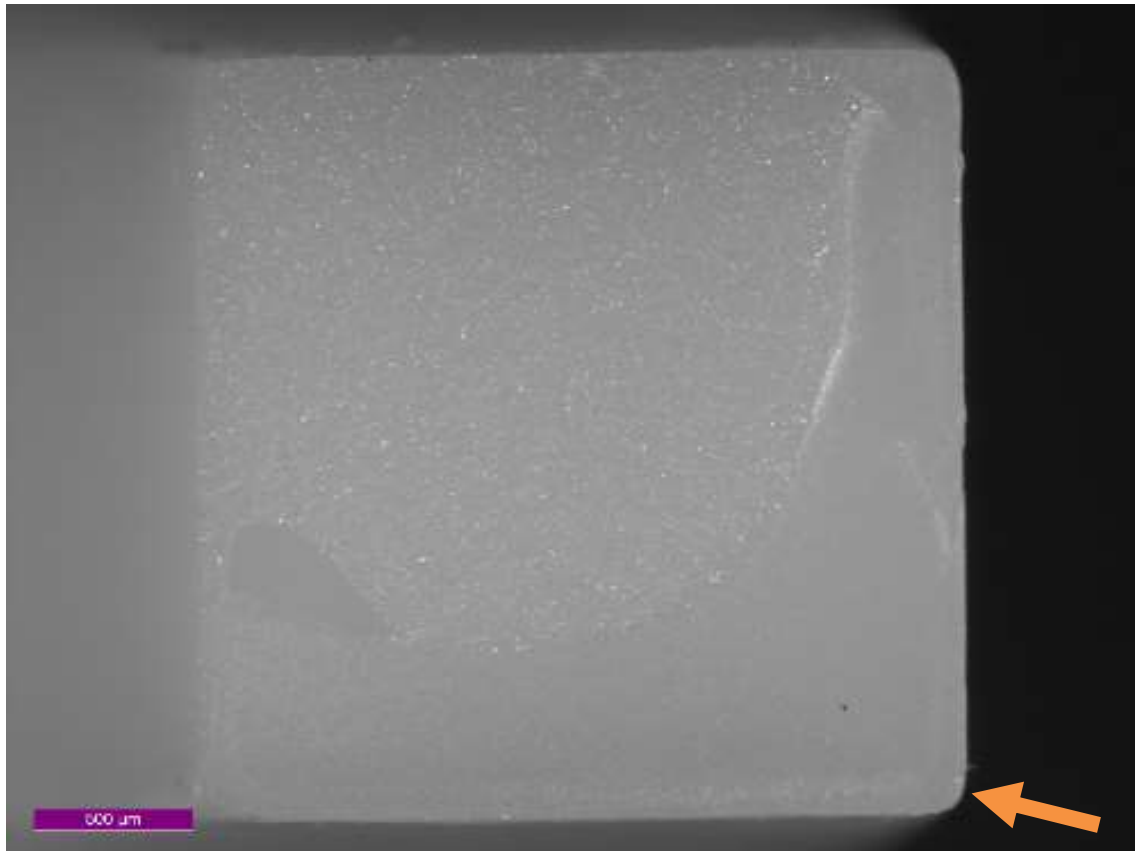
4.1 Mittaustulokset

Taivutuskokeiden tulokset löytyvät koottuna taulukosta 4. Lujuuden laskemiseen on käytetty yhtälöä 3.

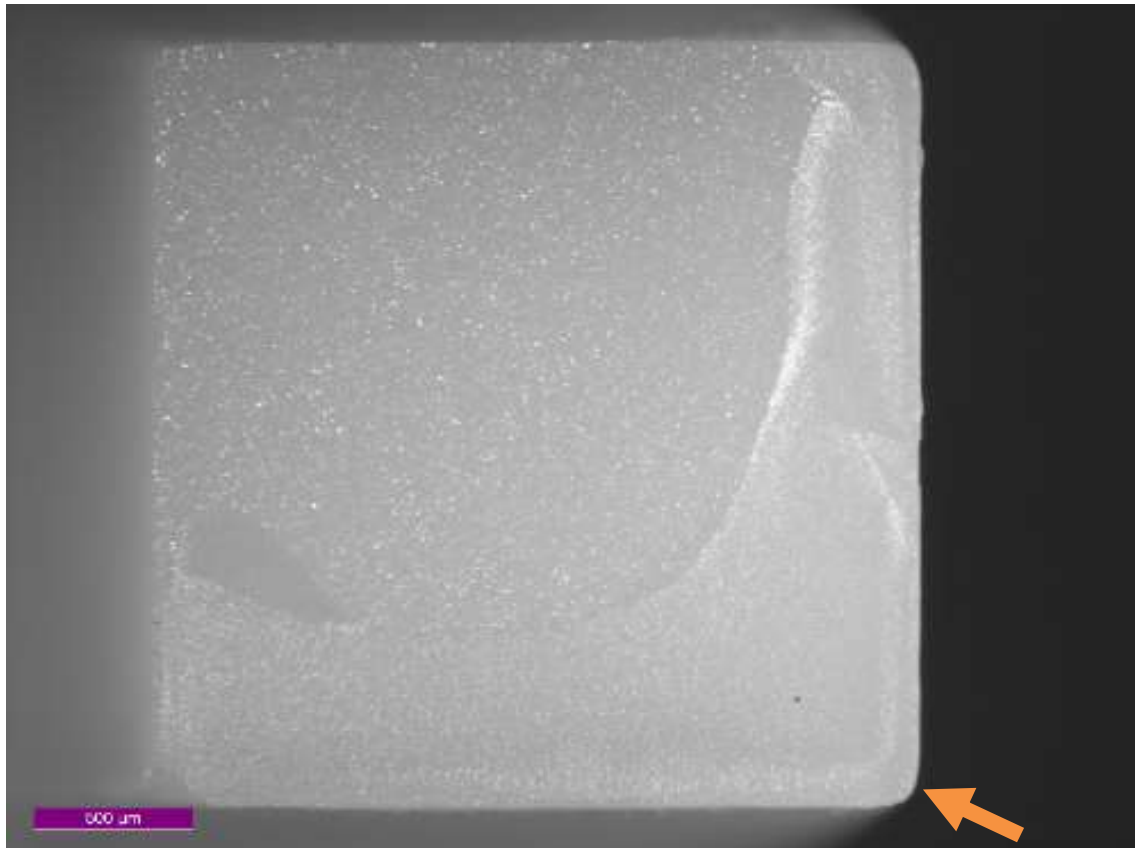
Taulukko 4. *Taivutuskokeiden tulokset. Tähdellä (*) merkattuna optisella mikroskoopilla tutkitut näytteet.*

Näyte	Paksuus (mm)	Leveys (mm)	Pinta-ala (mm ²)	Maksimivoima (N)	Murtolujuus (MPa)
1	2,51	2,5	6,275	39,89519	75,98963
2	2,48	2,49	6,1752	21,21631	41,56123
*3	2,48	2,5	6,2	28,44928	55,50718
*4	2,47	2,52	6,2244	28,32852	55,27779
*5	2,47	2,49	6,1503	54,94471	108,506
*6	2,5	2,48	6,2	66,42975	128,5737
*7	2,48	2,53	6,2744	59,78969	115,272
8	2,48	2,5	6,2	25,92574	50,58352
9	2,47	2,5	6,175	47,67015	93,76351
10	2,49	2,51	6,2499	36,86759	71,07119
11	2,49	2,47	6,1503	42,69664	83,64102
12	2,5	2,47	6,175	19,29917	37,50446
13	2,48	2,49	6,1752	51,8058	101,4838
14	2,47	2,49	6,1503	58,10389	114,7449
15	2,47	2,51	6,1997	75,17656	147,2774
16	2,48	2,49	6,1752	43,95887	86,11228
17	2,52	2,51	6,3252	23,60222	44,42212
18	2,5	2,51	6,275	22,19897	42,45221
19	2,49	2,5	6,225	28,83594	55,8106
20	2,47	2,48	6,1256	100,58511	199,4387
21	2,48	2,48	6,1504	25,17739	49,51958
22	2,49	2,48	6,1752	89,80647	175,2179
23	2,5	2,5	6,25	90,53847	173,8339
24	2,53	2,54	6,4262	44,40617	81,93884
25	2,52	2,49	6,2748	43,45687	82,44784
26	2,52	2,51	6,3252	41,06548	77,29001
27	2,49	2,49	6,2001	21,34096	41,4703
28	2,5	2,5	6,25	62,9283	120,8223
29	2,52	2,51	6,3252	31,11983	58,57114
30	2,51	2,51	6,3001	23,29586	44,19558
31	2,5	2,5	6,25	20,26729	38,9132
32	2,5	2,52	6,3	43,82625	83,47857
33	2,5	2,49	6,225	35,89759	69,20017
34	2,52	2,47	6,2244	21,10518	40,36568
35	2,5	2,48	6,2	14,55908	28,17886
36	2,51	2,49	6,2499	43,14591	82,51143

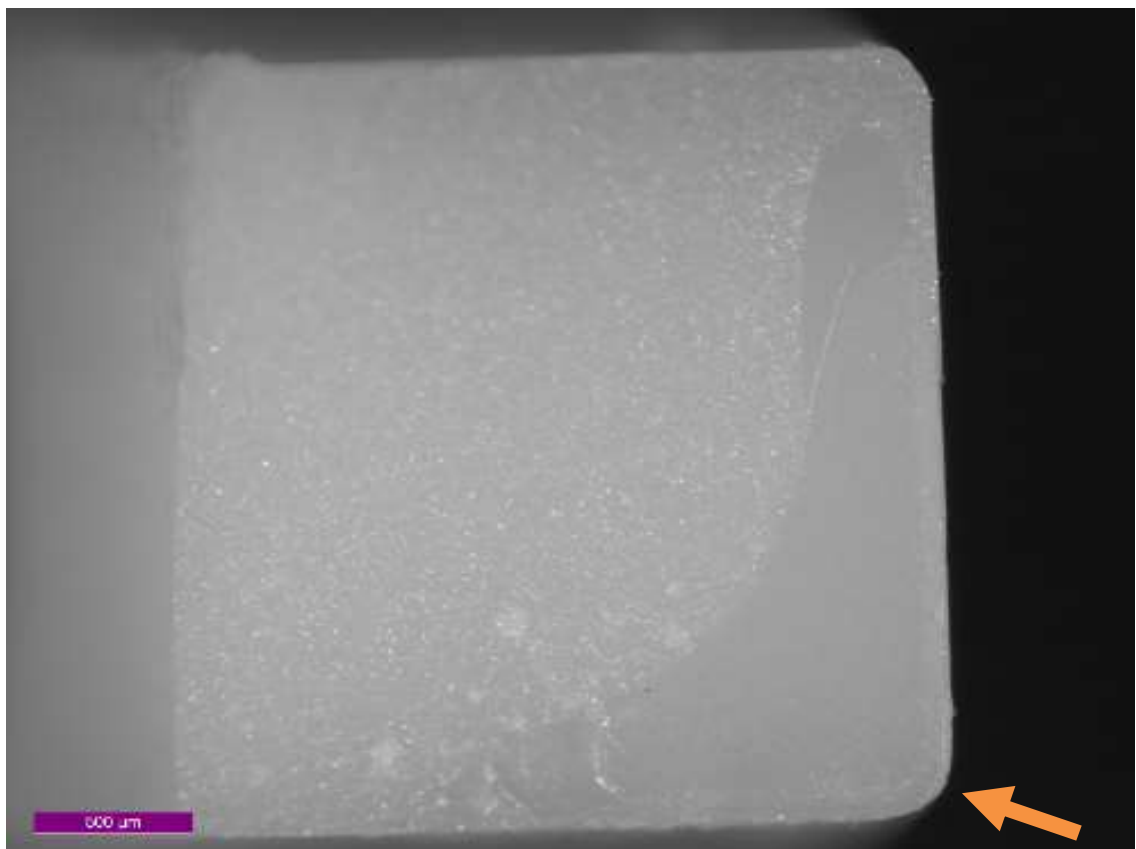
Optiset mikroskooppikuvat on esitetty kuvissa 7-11 , ja violetilla on merkattu kuvaan 500 μm mittajana. Oranssit nuolet ovat epäiltyjä murtuman ydintymiskohtia.



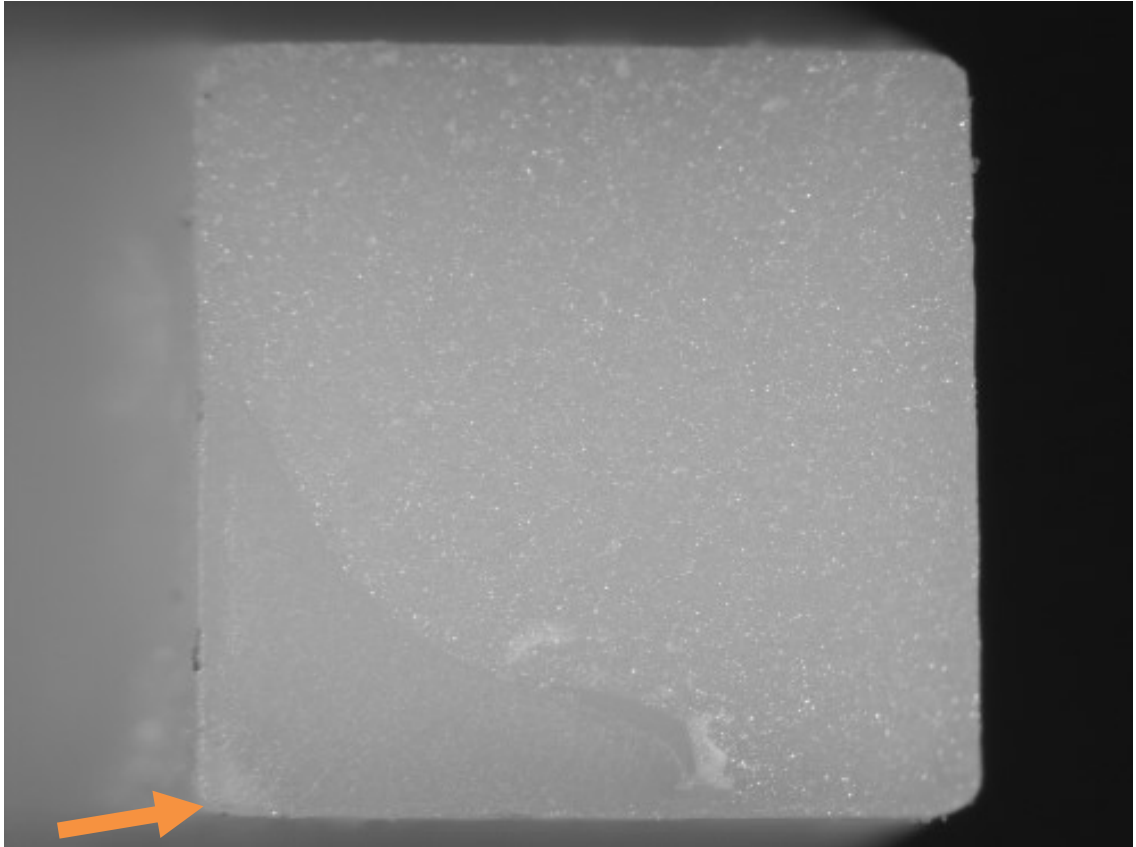
Kuva 7. Näyte 3. Suurennos murtopinnasta. Murtolujuus = 55,50718 MPa.



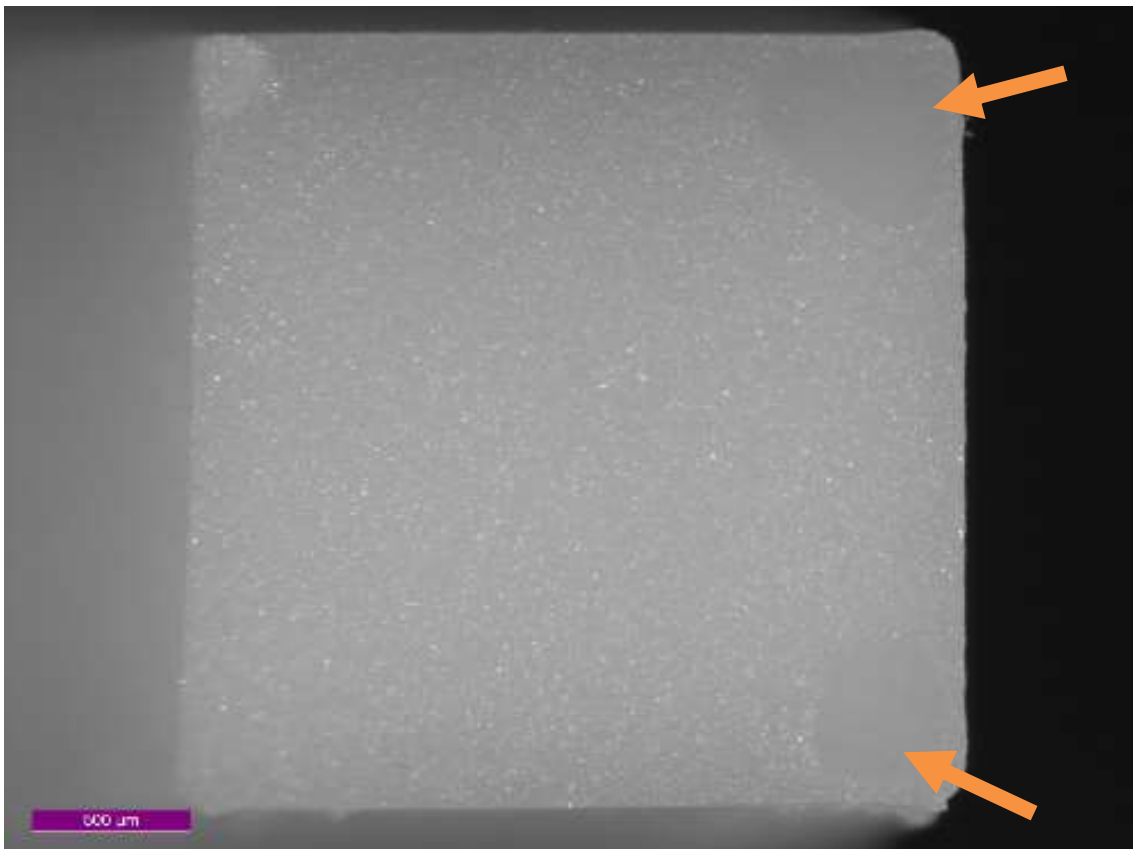
Kuva 8. Näyte 4. Suurennos murtopinnasta. Murtolujuus = 55,27779 MPa.



Kuva 9. Näyte 5. Suurennos murtopinnasta. Murtolujuus = 108,506 MPa.



Kuva 10. Näyte 6. Suurennos murtopinnasta. Murtolujuus = 128,5737 MPa.



Kuva 11. Näyte 7. Suurennos murtopinnasta. Murtolujuus = 115,272 MPa.

4.2 Analysointi

Murtuman ydintymiskohta näkyy kuvissa 7–11 tummana siistinä leikkausjälkenä. Epäillyt leikkauskohdat on merkattu oranssilla nuolella. Kuvista 7–11 näkyy selkeästi lujuuden vaikutus leikkausjäljen synymiseen, joka pienenee lujuuden kasvaessa. Ydintymiskohdasta lähtenyt murtuma on siis päässyt etenemään lyhemmän matkan ennen kappaleen lopullista pettämistä jännityksen ylikuormittaessa leikkaantumattoman osan. Kuva 11 on erityisen mielenkiintoinen, sillä siitä nähdään, että leikkaus ei ole lähtenyt etenemään pinnasta vaan kahdesta kulmasta selkeästi pinnan alta. Terävät kulmat toimivat jännityskeskittiminä. Kokeita tehdessä näytteiden silmämääräinen tarkastelu ja tunnustelu paljastivat selkeää rosoisuutta näytteissä. Kuvissa 9 ja 11 on myös nähtävissä, että kulmien pyöristykset ovat epätasaisia.

Teoreettisen virheen kokoa voidaan arvioida yhtälöllä (2). Kun oletetaan, että sisäinen jännitys on murtumassa kimmokertoimen kymmenesosa, saadaan taulukosta 1 sille laskettua arvoksi 390 MPa. Atomin halkaisijan tiedetään olevan noin $1 \cdot 10^{-10}$ mm. Tällöin yhtälöllä (1) saadaan laskettua kriittisten virheiden teoreettisesti arvioidut koot talukkoon 5. Taulukosta 5 nähdään, että virheiden kokoluokka mitataan mikrometreissä.

Taulukko 5. Teoreettisen virhekoon arviointi

Näyte	Murtolujuus (MPa)	Virhekoko c [μm]
1	75,98963	10,53612
2	41,56123	35,22187
3	55,50718	19,74653
4	55,27779	19,91076
5	108,506	5,167511
6	128,5737	3,680314
7	115,272	4,578697
8	50,58352	23,77777
9	93,76351	6,920245
10	71,07119	12,04487
11	83,64102	8,696622
12	37,50446	43,25371
13	101,4838	5,907386
14	114,7449	4,62086
15	147,2774	2,804898
16	86,11228	8,204631
17	44,42212	30,83121
18	42,45221	33,75892
19	55,8106	19,53241
20	199,4387	1,529574
21	49,51958	24,81049
22	175,2179	1,981674
23	173,8339	2,013355
24	81,93884	9,061698
25	82,44784	8,950157
26	77,29001	10,18457
27	41,4703	35,3765
28	120,8223	4,167684
29	58,57114	17,73462
30	44,19558	31,1481
31	38,9132	40,17865
32	83,47857	8,730501
33	69,20017	12,705
34	40,36568	37,33917
35	28,17886	76,62001
36	82,51143	8,936367

Taulukkoon 6 on koottu lujuuden arvot pienimmästä suurimpaan, sekä laskettu murtumistodennäköisyys F kyseisessä jännityksessä yhtälöllä (14), josta saadaan

$$F=1-S.$$

(15)

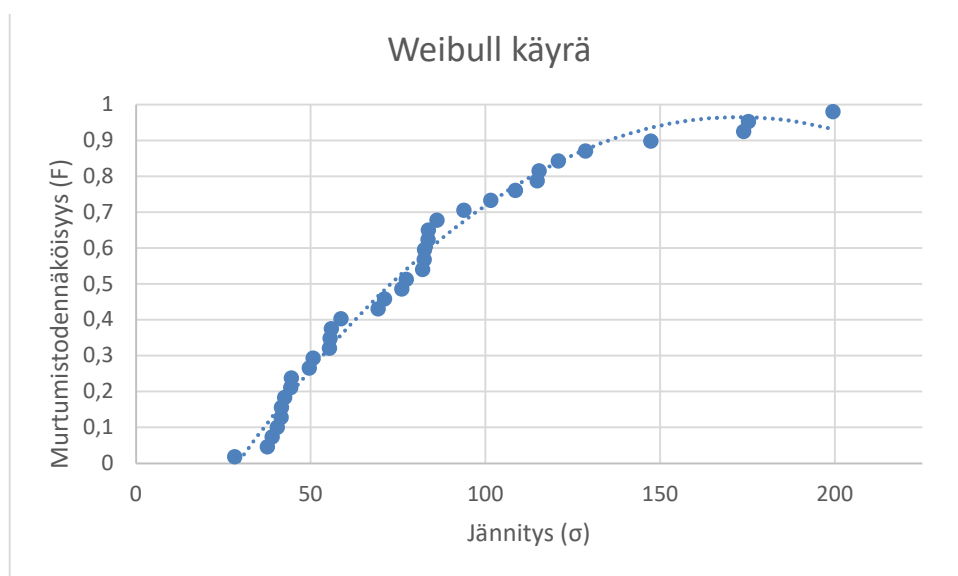
Taulukko 6. Lujuuden arvot pienimmästä suurimpaan ja laskennallinen murtumistodennäköisyys kyseiselle lujuudelle.

	Lujuus (min->max)	Murtumistodennäköisyys (F)
n	(MPa)	$((n-0,3)/(N+0,4))$
1	28,17886452	0,027027027
2	37,50445992	0,054054054
3	38,9131968	0,081081081
4	40,36568069	0,108108108
5	41,47029887	0,135135135
6	41,56123061	0,162162162
7	42,45221355	0,189189189
8	44,19558002	0,216216216
9	44,42212255	0,243243243
10	49,51957622	0,27027027
11	50,58351977	0,297297297
12	55,27779274	0,324324324
13	55,50718002	0,351351351
14	55,8105966	0,378378378
15	58,57113873	0,405405405
16	69,20017349	0,432432432
17	71,07119015	0,459459459
18	75,98963191	0,486486486
19	77,29000852	0,513513514
20	81,93884029	0,540540541
21	82,44783746	0,567567568
22	82,51142696	0,594594595
23	83,47857143	0,621621622
24	83,64101741	0,648648649
25	86,11227559	0,675675676
26	93,7635103	0,702702703
27	101,483849	0,72972973
28	108,5060332	0,756756757
29	114,744852	0,783783784
30	115,2719589	0,810810811
31	120,822336	0,837837838
32	128,5737097	0,864864865
33	147,2773888	0,891891892
34	173,8338624	0,918918919
35	175,217914	0,945945946
36	199,4386669	0,972972973

Saaduista lujuuden arvoista selviää, että suurin testattu murtolujuus näytteellä oli 199 MPa, keskiarvon ollessa 82 MPa. Ero taulukon 1 lujuuteen 380 MPa alumiinioksidille on

siis hyvin suuri. Taulukon 6 arvoista saadaan tehtyä kuvaajassa 2 näkyvä Weibullin käyrä, joka approksimoi murtumistodennäköisyyttä tietyssä jännityksessä.

Kuvaaja 2. Murtumisen todennäköisyys jännityksen funktiona.



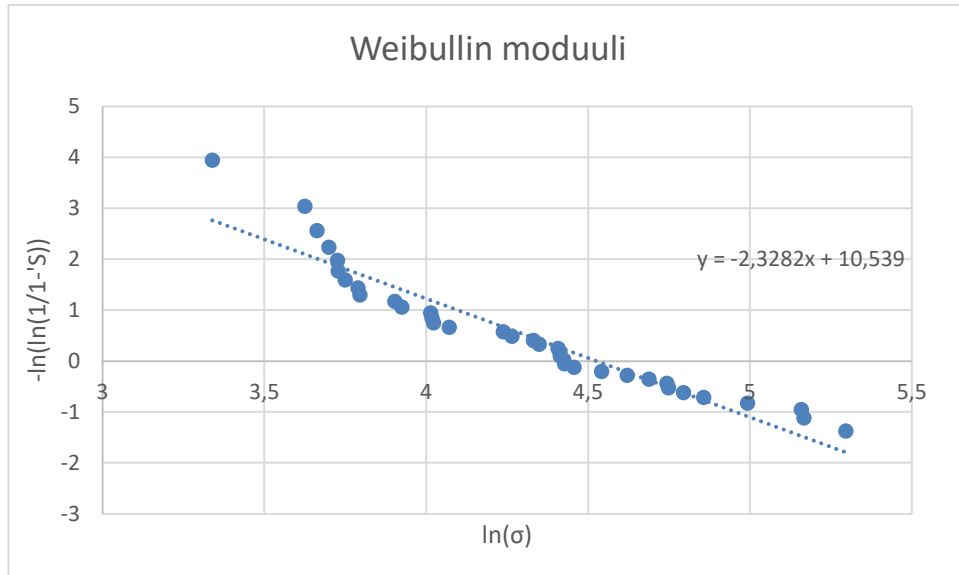
Taulukkoon 7 on laskettu lujuudesta luonnollinen logaritmi pienimmästä suurimpaan ja selviytymistodennäköisyys S yhtälöllä (14). Yhtälöä (13) on sovellettu kuvaajaa varten ottamalla luonnollinen logaritmi kahdesti selviytymisfunktion käännteisluvusta.

Taulukko 7. Pienimmästä suurimpaan lujuuden luonnollinen logaritmi, selviytymistodennäköisyyksiä esitettynä eri tavoilla.

		S	
n	ln(σ)	$1-(n-0.3)/(N+0.4)$	$-\ln(\ln(1/S))$
1	3,338572212	0,980769231	0,019230769
2	3,624459857	0,953296703	0,046703297
3	3,661333442	0,925824176	0,074175824
4	3,697979936	0,898351648	0,101648352
5	3,724977481	0,870879121	0,129120879
6	3,727167776	0,843406593	0,156593407
7	3,748379056	0,815934066	0,184065934
8	3,788624785	0,788461538	0,211538462
9	3,793737601	0,760989011	0,239010989
10	3,902368071	0,733516484	0,266483516
11	3,923625827	0,706043956	0,293956044
12	4,01237125	0,678571429	0,321428571
13	4,016512382	0,651098901	0,348901099
14	4,021963755	0,623626374	0,376373626
15	4,070242062	0,596153846	0,403846154
16	4,23700337	0,568681319	0,431318681
17	4,263682053	0,541208791	0,458791209
18	4,330596909	0,513736264	0,486263736
19	4,347564691	0,486263736	0,513736264
20	4,405973119	0,458791209	0,541208791
21	4,41216582	0,431318681	0,568681319
22	4,412936792	0,403846154	0,596153846
23	4,424589969	0,376373626	0,623626374
24	4,426534039	0,348901099	0,651098901
25	4,455651975	0,321428571	0,678571429
26	4,540775764	0,293956044	0,706043956
27	4,619899663	0,266483516	0,733516484
28	4,686805777	0,239010989	0,760989011
29	4,742710985	0,211538462	0,788461538
30	4,747294197	0,184065934	0,815934066
31	4,794321169	0,156593407	0,843406593
32	4,856502356	0,129120879	0,870879121
33	4,992317807	0,101648352	0,898351648
34	5,158100029	0,074175824	0,925824176
35	5,166030422	0,046703297	0,953296703
36	5,295506755	0,019230769	0,980769231

Kuvaajasta 3 saadaan muotoparametri eli Weibullin moduuli näytesarjalle kuvaajan kulmakertoimesta $m = 2,3282$. Kuvaajasta 3 saadaan myös laskettua voimakkuusparametri $\sigma_0 \approx 92,5$ MPa, laskemalla trendiviivan nollakohta x-akselilla. Kun tiedetään Weibullin moduuli ja voimakkuusparametri, kaavalla (8) voidaan laskea selviytymisen todennäköisyys missä tahansa jännityksessä.

Kuvaaja 3. Weibullin moduulin laskenta.



Weibullin moduulin merkityksen arvioimiseksi taulokkoon 8 on laskettu yhtälöllä (10) vertailua varten tiheysfunktioille arvoja saadulla Weibullin moduulilla, sekä huomattavasti suuremmalla arvolla.

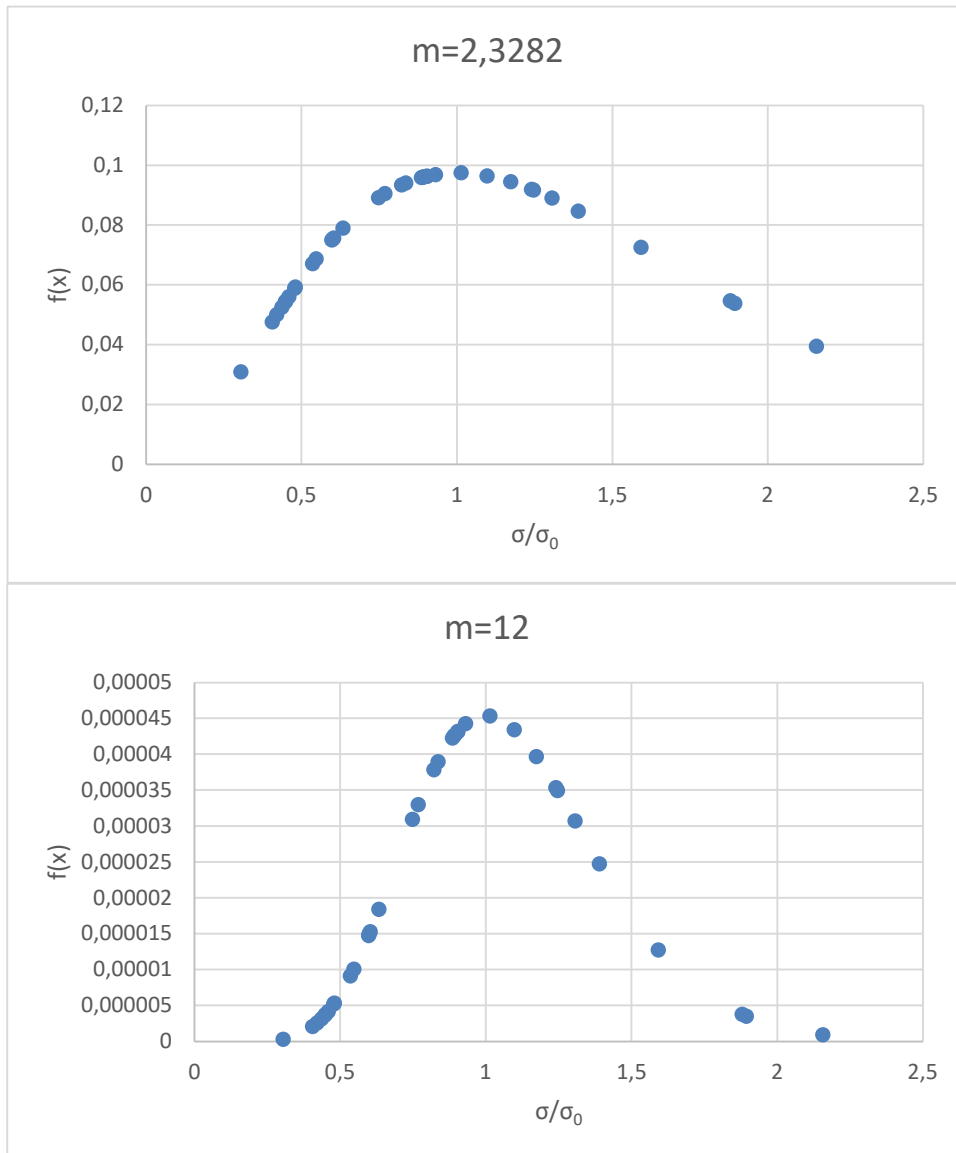
Taulukko 8. Tiheysfunktion $f(\sigma)$ arvoja eri Weibullin moduuleilla sekä lujuus σ (MPa) jaettuna voimakkuusparametrilla $\sigma_0 \approx 92,5$ MPa.

σ/σ_0	$f(\sigma)$, $m=2,3282$	$f(\sigma)$, $m=12$
0,304636373	0,030911168	3,27189E-07
0,405453621	0,047560303	2,08233E-06
0,420683209	0,050018352	2,58552E-06
0,436385737	0,052517777	3,18791E-06
0,448327555	0,054391314	3,70589E-06
0,449310601	0,054544408	3,7509E-06
0,458942849	0,056034832	4,21136E-06
0,477790054	0,058897199	5,21621E-06
0,480239163	0,059263593	5,35702E-06
0,53534677	0,067128393	9,14893E-06
0,546848862	0,068670537	1,00865E-05
0,597597759	0,075022176	1,47488E-05
0,600077622	0,075312907	1,49958E-05
0,603357801	0,075694575	1,5325E-05
0,6332015	0,079014071	1,84272E-05
0,748109984	0,089152617	3,09495E-05
0,768337191	0,090501825	3,30121E-05
0,821509534	0,093444281	3,78752E-05
0,83556766	0,094079447	3,89935E-05
0,8858253	0,095881808	4,23049E-05
0,891327973	0,096035968	4,25978E-05
0,892015427	0,096054644	4,26334E-05
0,902471042	0,096322833	4,3147E-05
0,904227215	0,09636498	4,32282E-05
0,93094352	0,096905312	4,42789E-05
1,013659571	0,097450059	4,5358E-05
1,097122692	0,096470519	4,34319E-05
1,173038197	0,09446806	3,969E-05
1,240484886	0,091963422	3,53637E-05
1,24618334	0,091724949	3,49715E-05
1,306187416	0,088995083	3,07153E-05
1,389986051	0,084626832	2,47441E-05
1,592187987	0,072507526	1,27397E-05
1,879284999	0,054666182	3,787E-06
1,894247719	0,053778438	3,52984E-06
2,156093696	0,039515365	9,39464E-07

Taulukon 8 arvoista saadaan kuvaaja 4, joka havainnollistaa Weibullin jakauman merkitystä Weibullin käyrään, ja sitä kautta saatuihin todennäköisyyksiin. Toisin sanoen Kuvaaja 4 antaa osviittaa materiaalin luotettavuudesta. Saadulla Weibullin moduulin arvolla $m = 2,3282$ kuvaaja 4 levähtää pahasti, kun ideaalissa tilanteessa kuvaajalle

muodostuisi selkeä terävä kärki, mikä nähdään mielivaltaisesti valitulla arvolla $m = 12$. Saatu Weibullin moduuli on arvona matala, mikä työntää jännityksiä, mitä kyseisen näytesarjan perusteella voidaan suunnitella kannateltavaksi siedettävillä selviytymistodennäköisyyksillä, hyvinkin alas.

Kuvaaja 4. Muotoparametrin vaikutus Weibullin jakaumaan.



Tehtyjen kokeiden perusteella voidaan päätellä, että kyseinen 3D-tulostettu sarja on mekaanisilta ominaisuuksiltaan selvästi heikompi, mitä alumiinioksidilla voidaan saada aikaiseksi. Optisella mikroskoopilla ei paljastunut erityistä huokoisuutta materiaalissa, mikä viittaa, että pinnanlaatu on voinut olla ainakin yksi lujuutta heikentänyt osatekijä ja todennäköinen syy murtolujuuksien laajaan hajontaan. Tämä voidaan johtaa suoraan käytettyyn muodonantomenetelmään. Muita syitä voidaan hakea itse materiaalista, onko siihen päätyntä epäpuhtauksia esimerkiksi epäasianmukaisen säilytyksen takia. Lietemateriaalin sopivuus voidaan myös kyseenalaistaa ja aikaisemmin todettiin sen

viskositeetilla olevan vaikutusta lopullisen kappaleen laatuun [15]. Lämpökäsittely vaikuttaa raekokoon, joka vaikuttaa lujuuteen, mutta sillä tuskin voidaan selittää havaittua murtolujuuksien laajaa hajontaa. Aikaisemmin myös todettiin, että vihreän kappaleen puhdistuksella on vaikutusta lopullisen kappaleen laatuun [15].

5. YHTEENVETO

Työssä mitattiin 3D-tulostettujen näytteiden lujuutta ja määritettiin näytesarjalle Weibullin moduuli. Tehtyjen mittausten perusteella voidaan sanoa, että 3D-tulostettujen näytteiden lujuudet olivat alumiinioksidikeraameille varsin alhaisia. Optisen mikroskooppitarkastelun sekä näytteiden tunnustelun ja silmämääräisen arvion perusteella, pinnanlaadulla on ollut tähän merkittävää vaikutusta. Virhekoon arvioinnissa tulokset olivat mikrometrien luokkaa. Muodonantomenetelmänä 3D-tulostaminen on ainakin kyseisen näytesarjan perusteella tuottanut huonoilla mekaanisilla ominaisuuksilla näytteitä. Tämän työn perusteella 3D-tulostettuja osia ei voi altistaa kovinkaan suurille jännityksille voimakkuusparametrin ollessa 92,5 MPa, jolloin materiaalilla on vain 37 % selviytymistodennäköisyys. Mekaanisten ominaisuuksien parantaminen on tulevaisuudessa yhteydessä parempaan resoluutioon, mikä tekisi keraamien tulostamisesta varteenotettavamman muodonantomenetelmän. Huomion kiinnittäminen parempien lietemateriaalien kehittämiseen tulee olemaan avainasemassa.

LÄHTEET

- [1] A.J. Ruys. Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications, Duxford: Woodhead Publishing, 2019, s. 558
- [2] J.S. Reed. Introduction to the Principles of Ceramic Processing, New York: Wiley, 1998, s.486
- [3] "Corundum." Encyclopædia Britannica Online 2 July 2020. Saatavissa: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/corundum/26446>
- [4] Levin, Brandon. "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences." Journal of the American Ceramic Society 81.8 (2005): 1995–2012. Saatavissa: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
- [5] S. Musikant. What Every Engineer Should Know About Ceramics New York, NY: Dekker, 1991, s. 203
- [6] Data is from CoorsTek brochures. Saatavissa: <https://www.coorstek.com/media/4235/advanced-alumina.pdf>
- [7] Richerson, Lee. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Third Edition. Modern Ceramic Engineering. Baton Rouge: CRC Press LLC, 2005, s. 707
- [8] Moya, Rodriguez-Suarez. Diamond-Like Hardening of Alumina/Ni Nanocomposites. Advanced engineering materials, 2007. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adem.200700172>
- [9] Schwentenwein, Homa. Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics." International journal of applied ceramic technology 2015. Saatavissa: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/ijac.12319>
- [10] Calignano, Manfredi. "Overview on Additive Manufacturing Technologies." Proceedings of the IEEE 2017. Saatavissa: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=7803596&tag=1>
- [11] SFS-EN 843-3. Advanced technical ceramics. Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature. Part 3: Determination of subcritical crack growth parameters from constant stressing rate flexural strength tests. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 15.08.2005
- [12] Ayşe Kızılersü et. al. The Weibull distribution, The Royal Statistical Society, 16.4.2018. Saatavissa: <https://rss-onlinelibrary-wiley-com.libproxy.tuni.fi/doi/full/10.1111/j.1740-9713.2018.01123.x>
- [13] M.W. Barsoum. Fundamentals of Ceramics, Bristol: Institute of Physics Publishing, 2003, s. 603
- [14] Lithoz GmbH. Saatavissa: <https://www.lithoz.com/en> Viitattu: 10.3.2020

- [15] Schwarzer, Götz. "Lithography-Based Ceramic Manufacturing (LCM) – Viscosity and Cleaning as Two Quality Influencing Steps in the Process Chain of Printing Green Parts." *Journal of the European Ceramic Society*, 2017
- [16] U.K. Fischer et. al. *Lichthärtende Keramikschlicker für die stereolithographische Herstellung von hochfesten Keramiken*, EP, 2012