

**Zur Fertigung von Funktionsbauteilen aus Verbundwerkstoffen im
Lasersinterverfahren – Herstellung, Verarbeitung und Charakterisierung gefüllter
Kunststoffpulver**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Ivo Kletetzka
aus Hann. Münden

Tag des Kolloquiums: 14.09.2026

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Elmar Moritzer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen aufrichtigen Dank all jenen aussprechen, die mich während meiner Promotion an der Universität Paderborn begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid, für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Fachbereich durchführen zu dürfen. Ohne seine Unterstützung, unsere konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen und die mir entgegengebrachte Wertschätzung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Elmar Moritzer danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen am DMRC und am PVT für den hervorragenden kollegialen Zusammenhalt, das angenehme Arbeitsklima und ihr offenes Ohr für Fragestellungen aller Art. Ich werde unserer Zusammenarbeit und natürlich unsere gemeinsamen Mittagspausen in der Mensa vermissen. Hervorheben möchte ich meine Kolleginnen und Kollegen aus dem Lasersinter-Team – Christina Kummert, Dennis Menge, Helge Klippstein, Fabian Neitzel und Florian Nölle –, die durch den intensiven fachlichen Austausch und wertvolle Denkanstöße maßgeblich zum Fortschritt und Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Christian Elsner für seinen außerordentlichen Einsatz, mit dem er sich neben seiner eigenen Promotion zusammen mit mir der Interimsgeschäftsführung des DMRC gewidmet hat. Neben unseren gemeinsamen Anstrengungen bei der Restrukturierung des Instituts war er stets ein geschätzter Ansprechpartner für sämtliche Fragen im Bereich der Kunststofftechnik.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Studentinnen und Studenten, die mich als studentische Hilfskräfte oder im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten unterstützt haben. Durch Engagement haben Sie wesentlich zum Voranschreiten meiner Forschung beigetragen.

Zudem möchte ich allen Industriepartnern des DMRC danken. Durch ihre finanzielle Unterstützung und den wertvollen Wissensaustausch in zahlreichen Projekttreffen haben insbesondere Evonik, EOS und Porsche meine Arbeit unterstützt.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, die mich während der gesamten Zeit mit unermüdlicher Unterstützung und Motivation begleitet hat. Ohne ihren Rückhalt und ihr Verständnis für lange Arbeitstage wäre dieser Weg ungleich schwieriger gewesen.

Hann Münden, den 14.09.2026

Ivo Kletetzka

Zusammenfassung

Eine eingeschränkte Materialvielfalt und hohe Materialkosten beschränken aktuell das Anwendungsfeld für lasergesinterte Bauteile. Ziel dieser Dissertation ist es daher, neue Verbundwerkstoffe für das LS-Verfahren zu entwickeln, geeignete Parameter für deren Verarbeitung zu bestimmen und die resultierenden Bauteileigenschaften sowie Einflussfaktoren zu charakterisieren. Es wird ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt und Einflüsse der gesamten Prozesskette beginnend mit der Pulverherstellung und -zusammensetzung sowie der Verarbeitung werden berücksichtigt. Untersucht wurden sphärische Füllstoffpartikel und Fasern sowie die Auswirkungen der Einarbeitungsmethode des Füllstoffes. Dafür wurden einerseits Trockenmischungen hergestellt und andererseits Pulver untersucht bei denen die Füllstoffpartikel durch Compoundieren und kryogenes Mahlen oder durch Einfällen in die Pulverpartikel eingearbeitet sind. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Füllstoffen die Bauteilsteifigkeit und Wärmeformbeständigkeit deutlich erhöhen und gleichzeitig die Materialkosten senken kann. Eine zentrale Rolle spielt die Füllstoff-Matrix-Haftung, die durch erhöhte Umgebungstemperaturen und Luftfeuchtheitsaufnahme besonders bei Polyamid und Glaskugeln erheblich beeinträchtigt wird. Daher sollten mechanische Eigenschaften lasergesinteter PA-Bauteile stets für den trockenen und konditionierten Zustand angegeben werden. Durch eine raue Füllstoffoberfläche kann zusätzlich zur chemischen Adhäsion eine mechanische Verklammerung erreicht werden, die die Beständigkeit der Füllstoff-Matrix-Haftung gegen Temperatur und Feuchtigkeit verbessert.

Summary

Currently, the limited material variety and high material costs restrict the application of laser-sintered components. The aim of this dissertation is to develop new composite materials for the LS process, determine appropriate processing parameters, and characterize the resulting component properties and influencing factors. A holistic approach is used, considering the entire process chain from powder production and composition to processing. Various spherical filler particles made of glass and ceramics as well as fibers and the impact of the powder production method were investigated. Dry blends were produced as well as powders in which the filler particles are integrated either by compounding and cryogenic milling or by encapsulating them during precipitation. The results show that the addition of fillers can significantly increase component stiffness and heat deflection temperature while reducing material costs. A key factor is the filler–matrix adhesion, which is considerably impaired by elevated ambient temperatures and moisture uptake, particularly with polyamide and glass beads. Therefore, the mechanical properties of laser-sintered PA components should always be specified for both the dry and conditioned states. In addition to chemical adhesion, a rough filler surface can achieve mechanical interlocking that enhances the durability of the filler–matrix adhesion against temperature and moisture.

Liste der Vorveröffentlichungen

Kletetzka, I.; Kummert, C.; Schmid, H.-J.: Laser Sintering Design Guidelines for media transmitting Components. *Proceedings of the 32nd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, Vol 32, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2021, doi: <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/17548>

Kletetzka, I.; Klippstein, S. H.; Schmid, H.-J.: Shelf Life of Polyamide 12 (PA2200) Laser Sintering Powder. *Proceedings of the 33th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, Vol 33, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2022, doi: <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/44555>

Kletetzka, I.; Gawlikowicz, R.; Schmid, H.-J.: Effects of spherical fillers on the processability and mechanical properties of PA613 and PP-based LS dry blends. *Proceedings of the 33th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, Vol 33, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2022, doi: <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/44558>

Klippstein, S. H.; Kletetzka, I.; Sural, I.; Schmid, H.-J.: Influence of a prolonged shelf time on PA12 laser sintering powder and resulting part properties. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-023-11243-1>

Kletetzka, I.; Neitzel, F.; Schmid, H.-J.: Assessing the Impact of the Powder Production Method on Ceramic-filled Polyamide Composites made by Laser Sintering. *Proceedings of the 34th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, Vol 34, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2023, doi: <https://doi.org/10.26153/tsw/50931>

Neitzel, F.; Kletetzka, I.; Schmid, H.-J.: Halogen-Free Flame Retardant Powder Materials for Laser Sintering: Evaluation and Process Stability Analysis. *Proceedings of the 34th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, Vol 34, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2023, doi: <https://doi.org/10.26153/tsw/50926>

Kletetzka, I.; Kosanke, M.; Meinderink, D.; Neßlinger, V.; Grundmeier, G.; Schmid, H.-J.: Influence of the filler–matrix adhesion and the effects of conditioning on tensile properties of laser-sintered parts built with polyamide–glass bead dry blends. *Progress in Additive Manufacturing*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00501-z>

Kletetzka, I.; Wiebe, R.; Schmid, H.-J.: Composite powders for laser powder bed fusion of polymers: a comparative study of dry blending versus compounding and subsequent cryogenic milling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2026, doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-025-17130-1>

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Lasersintern von thermoplastischen Kunststoffen	3
2.2 LS-Prozesskette.....	4
2.2.1 Baujob Vorbereitung	4
2.2.2 Bauprozess	7
2.2.3 Nachbearbeitung.....	9
2.3 LS-Werkstoffe	10
2.3.1 Eigenschaften und chemische Struktur von Thermoplasten	11
2.3.2 Anforderungen an LS-Pulver für gute Verarbeitbarkeit	15
2.3.3 Herstellungsverfahren für ungefüllte Kunststoffpulver	22
2.3.4 Übersicht über kommerziell verfügbare LS-Materialien.....	24
2.4 Kunststoff-Füllstoff-Verbundwerkstoffe.....	25
2.4.1 Füllstoffe	25
2.4.2 Gesundheitsgefahren faseriger Füllstoffe	27
2.4.3 Mechanische Eigenschaften von gefüllten Kunststoffen	28
2.4.4 Füllstoff-Matrix-Haftung und Haftvermittler.....	32
2.5 Motivation der vorliegenden Arbeit	34
3 Stand der Forschung zu gefüllten LS-Werkstoffen.....	37
3.1 Herstellungsmethoden	37
3.1.1 Trockenmischen / Nassmischen	37
3.1.2 Compoundieren und Mahlen.....	40
3.1.3 Einarbeiten im Fällungsprozess	42
3.1.4 Einarbeitung während der Emulsionspolymerisation.....	43
3.2 Verarbeitung im LS-Prozess und resultierende mechanische Eigenschaften.....	45
4 Abgrenzung, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit.....	50
5 Methoden und Equipment.....	53
5.1 Pulvercharakterisierung.....	53
5.1.1 Partikelgröße und Morphologie	53
5.1.2 Pulverfließfähigkeit.....	54
5.1.3 Thermisches Materialverhalten	54
5.1.4 Fließfähigkeit der Schmelze	54

5.2	Verarbeitung.....	55
5.2.1	LS-Anlagen	56
5.2.2	Post-Processing.....	57
5.3	Bauteilcharakterisierung.....	57
5.3.1	Dichtemessung und Porositätsanalyse	57
5.3.2	Bestimmung des tatsächlichen Füllstoffanteils in Bauteilen	58
5.3.3	Probenkonditionierung	59
5.3.4	Quasistatische Zugversuche	60
5.3.5	Wärmeformbeständigkeit	62
5.3.6	Dauerschwingversuche.....	62
6	Herstellung von gefülltem LS-Pulver	63
6.1	Ausgangsmaterialien.....	63
6.1.1	Matrixpolymere	64
6.1.2	Sphärische Mikrofüllstoffe	66
6.1.3	Faserige Mikrofüllstoffe	72
6.1.4	Kommerzielle gefüllte Kunststoffpulver – Benchmarkmaterialien	73
6.2	Aufbringen von silanbasierten Haftvermittlern auf Glaskugeln	75
6.3	Herstellung von Trockenmischungen	76
6.4	Compoundieren und kryogenes Mahlen.....	76
6.5	Einarbeiten im Fällungsprozess	77
6.6	Übersicht über untersuchte gefüllte LS-Pulver	78
7	Einfluss von Füllstoff und Pulverherstellungsverfahren auf die Verarbeitungseigenschaften	79
7.1	Schüttguteigenschaften.....	79
7.2	Rheologische Eigenschaften	88
7.3	Thermische Eigenschaften	90
7.4	Methodik für die gezielte Parameteranpassung bei der Verarbeitung gefüllter LS- Materialien.....	98
7.5	Ergebnisse der Verarbeitungsversuche und der Parameterentwicklung	103
7.5.1	Laserparameter.....	103
7.5.2	Skalierungsfaktoren	109
7.5.3	Segregation von Kunststoffpulver und Füllstoff	112
7.5.4	Bewertung der Verarbeitungseigenschaften gefüllter Polymerpulver	114
8	Eigenschaften gefüllter LS-Bauteile und Einflussfaktoren.....	116
8.1	Wasseraufnahme bei der Konditionierung.....	116
8.2	Kristallinität der Bauteile	118
8.3	Quasistatische Zugeigenschaften	119

8.3.1	Einfluss von Füllstoffart und Füllstoffanteil in Trockenmischungen	120
8.3.2	Einfluss von Silanhaftvermittlern	132
8.3.3	Vergleich Lasersintern einer Trockenmischung mit Spritzgussproben ..	135
8.3.4	Anisotropie bei Füllstoffen mit großem Aspektverhältnis	136
8.3.5	Einfluss der Füllstoffpartikelgröße	141
8.3.6	Auswirkung der Pulverherstellungsmethode: Einarbeiten im Fällungsprozess	144
8.3.7	Auswirkung der Pulverherstellungsmethode: Compoundieren und kryogenes Mahlen	150
8.3.8	Quasistatische Zugeigenschaften bei erhöhter Umgebungstemperatur	153
8.4	Wärmeformbeständigkeit	155
8.5	Materialermüdung	158
8.5.1	Reduktion der Bauteilsteifigkeit nach vorheriger Belastung	158
8.5.2	Dauerschwingversuche	160
8.6	Zusammenfassung und Empfehlung für geeignete LS-Composite-Materialien .	163
9	Modellierung von mechanischen Eigenschaften gefüllter LS-Werkstoffe	165
9.1	Randbedingungen der FEM-Modellierung	165
9.2	Ergebnisse der Modellierung	169
10	Case Study: Kühlmittelführendes Bauteil	180
11	Zusammenfassung und Ausblick	182
12	Quellenverzeichnis	186
12.1	Zeitschriftenaufsätze, Bücher, Hochschulschriften und Internetquellen	186
12.2	Normen	201
12.3	Studentische Arbeiten	202

13 Anhang	204
13.1 XPS-Analyse eigener Silanbeschichtung	204
13.2 Hausnerfaktoren und Schütt- und Stampfdichten	205
13.3 Baujoblayout zur Parameterentwicklung	208
13.4 LS-Parameter für ungefülltes Matrixmaterial	209
13.5 Ergebnisse der Verarbeitungsversuche und Parameterentwicklung	210
13.6 Spannungs-Dehnungs-Diagramm PA613-Trockenmischungen	216
13.7 REM-Aufnahmen von Bruchflächen von glaskugelgefülltem PA613 mit und ohne Silanbeschichtung	217
13.8 Mechanische Eigenschaften gefüllter LS-Werkstoffe bei unterschiedlichen Prüftemperaturen und Konditionierungszuständen	219
13.9 Abnahme des E-Moduls nach vorheriger Belastung.....	224
13.10 Ergebnisse der Dauerschwingversuche	228
13.11 Ergebnisse der FEM-Simulationen	229

Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AM	englisch Additive Manufacturing, deutsch Additive Fertigung
bzw.	beziehungsweise
CAD	englisch computer aided design, deutsch computerunterstützte Konstruktion
CLP	englisch classification, labelling and packaging, deutsch Klassifizierung, Kennzeichnung und Verpackung
CNT	Carbon-Nanotubes
CT	Computertomografie
DIY	englisch do it yourself, übersetzbar mit Mach es selbst
DMRC	Direct Manufacturing Research Center, zentrale wissenschaftliche Einrichtung der Universität Paderborn
DSC	englisch differential scanning calorimetry, deutsch Differenzkalometriemessungen
E-Modul	Elastizitätsmodul
engl.	englisch
et al.	lateinisch et alia, deutsch und andere
FEA	Filament extension atomization
HDT	englisch heat deflection temperature, Deutsch Wärmeformbeständigkeit
Kap.	Kapitel
LS	Lasersintern
Ma-%	Massenprozent
MEX	Materialextrusionsverfahren
MVR	englisch melt volume-flow rate, deutsch Schmelze-Volumenfließrate
PA	Polyamid
PBF	englisch powder bed fusion, deutsch Pulverbettsschmelzverfahren
PBF-P-Verfahren	englisch Powder Bed Fusion – Polymer, deutsch Pulverbettsschmelzverfahren mit Polymer
PBT	Polybutylenterephthalat
PEEK	Polyetheretherketone
PEK	Polyetherketone
PEKK	Polyetherketoneketone
PGSS	Particle from Gas Saturated Solutions
PLA	Poly lactide
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PVA	Polyvinylalkohol
PVT	Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik an der Universität Paderborn
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop

Si	Abkürzung für eine Oberflächenmodifikation mit Organosilan
STL	Standard Tessellation Language
TP	Thermoplaste
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPU	Thermoplastisches Urethan
unb.	unbeschichtet
Vol-%	Volumenprozent
VPP	Photopolymerisationsverfahren
z. B.	zum Beispiel

Verzeichnis der Formelzeichen

a	[1]	Vorfaktor für die Berücksichtigung der Faserorientierung im Halpin-Tsai-Model
A_{Hatch}	[mm]	Abstand der Hatchlinien
A_{ist}	[mm]	Ist-Wert einer Außenabmessung
A_r	[1]	Aspektverhältnis
A_{soll}	[mm]	Soll-Wert einer Außenabmessung
$B_{o,alt}$	[mm]	Alter Beam-Offset
B_o	[mm]	Beam-Offset
c_P	[kJ/kg*K]	Wärmekapazität Kunststoff
c_f	[kJ/kg*K]	Wärmekapazität Füllstoff
D	[mm]	Durchmesser
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
$E_{c,2D}$	[MPa]	Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs bei einer zweidimensionalen zufälligen Faseranordnung
$E_{c,3D}$	[MPa]	Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs bei einer dreidimensionalen zufälligen Faseranordnung
E_{cl}	[MPa]	Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs entlang der Faserrichtung
E_{ct}	[MPa]	Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs quer zur Faserrichtung
E_f	[MPa]	Elastizitätsmodul des Füllstoffes
e_F	[J/m ²]	Flächenenergiedichte auch Andrew-Zahl genannt
E_m	[MPa]	Elastizitätsmodul der Matrix
e_S	[J/m]	Streckenenergiedichte
G	[MPa]	Schubmodul
G_c	[MPa]	Schubmodul des Verbundwerkstoffs
G_c	[J/m ²]	Bruchenergie
G_f	[MPa]	Schubmodul des Füllstoffes
G_m	[MPa]	Schubmodul der Matrix
I_{ist}	[mm]	Ist-Wert einer Innenabmessung
I_{soll}	[mm]	Soll-Wert einer Innenabmessung
K	[MPa]	Kompressionsmodul
K_c	[MPa]	Kompressionsmodul des Verbundwerkstoffs
K_f	[MPa]	Kompressionsmodul des Füllstoffes
K_m	[MPa]	Kompressionsmodul der Matrix
L	[mm]	Länge
l_{max}	[mm]	Größte Ausdehnung
l_{min}	[mm]	Kleinste Ausdehnung
O_c	[mm]	Overcure

P_{Laser}	[W]	Laserleistung
$r_{Schmelz}$	[mm]	Radius des Schmelzpool
r_c	[mm]	Radius eines Kunststoffpartikels mit einem einzelnen eingefällten Füllstoffpartikel.
r_f	[mm]	Radius eines Füllstoffpartikels
S	[1]	Schrumpfung
S_{alt}	[1]	Alter Skalierungsfaktor
$T_{C,Start}$	[°C]	Starttemperatur der Rekristallisation
T_{Curl}	[°C]	mindestens erforderlich Pulverbetttemperatur in der LS-Anlage zur Vermeidung von Baujobabbrüchen durch Curling
T_{Detail}	[°C]	Maximaltemperatur der Schmelze um übermäßiges Aufschmelzen umliegender Pulvers zu verhindern
$T_{M,0}$	[°C]	Gleichgewichtskristallitschmelztemperatur
$T_{M,Ende}$	[°C]	Endtemperatur des Aufschmelzprozesses
$T_{M,Start}$	[°C]	Starttemperatur des Aufschmelzprozesses
T_M	[°C]	Schmelztemperatur
t_s	[mm]	Schichtdicke
T_{Sticky}	[°C]	Pulverbetttemperatur in der LS-Anlage ab der ein Versintern/bzw. Verklumpen des unbelichteten Pulverbetts stattfindet
$T_{Zersetzung}$	[°C]	Zersetzungstemperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
V	[mm ³]	Volumen
V_{Laser}	[m/s]	Verfahrgeschwindigkeit des Lasers
V_f	[1]	Füllstoffvolumenanteil
w_f	[1]	Massenanteil Füllstoff
W_{Fl}	[g]	Gewicht der Probe gemessen im Ethanolbad
W_L	[g]	Gewicht der Probe gemessen in Luft
W_V	[J]	Arbeit zum Aufschmelzen und Erwärmen des Volumenelements der Schmelzeschicht
α	[1]	Absorptionskoeffizient
ΔH_M	[J/kg]	Schmelzenthalpie des Kunststoffs
ΔT	[K]	Temperaturdifferenz
γ_1	[J/m ²]	Oberflächenenergie des Füllstoffes
γ_{12}	[J/m ²]	Grenzflächenenergie von Füllstoff und Polymerschmelze
γ_2	[J/m ²]	Oberflächenenergie der Kunststoffschmelze
δ_f	[m]	Kritische Verschiebung für das Versagen
ν	[1]	Querkontraktionszahl
ν_m	[1]	Querkontraktionszahl des Matrixmaterials
ϕ	[1]	Wechselwirkungsparameter zur Bestimmung der Grenzflächenenergie
$\rho_{c,theoretisch}$	[kg/m ³]	Rechnerische Dichte des Verbundwerkstoffs ohne Porosität
ρ_{Fl}	[kg/m ³]	Dichte der Flüssigkeit
ρ_P	[kg/m ³]	Dichte des Probekörpers
ρ_c	[kg/m ³]	Dichte des Verbundwerkstoffs

ρ_f	[kg/m ³]	Dichte des Füllstoffes
ρ_m	[kg/m ³]	Dichte der Matrix
$\sigma_{cl,u}$	[MPa]	Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs entlang der Faserrichtung
$\sigma_{f,u}$	[MPa]	Zugfestigkeit des Füllstoffes
$\sigma_{m,u}$	[MPa]	Zugfestigkeit des Matrixwerkstoffes
σ_m	[MPa]	Spannung in der Matrix
θ	[1]	Kontaktwinkel

1 Einleitung

Unter dem Begriff 3D-Druck haben Fertigungsverfahren einen immensen medialen Hype erfahren, bei denen Bauteile durch sukzessives Aneinanderfügen von Volumenelementen beziehungsweise Bauteilschichten gefertigt werden. Die öffentliche Wahrnehmung wurde durch die Markteinführung erster kostengünstiger „Home-Printer“ zusätzlich verstärkt. Während eine Zeit lang propagiert wurde, dass der 3D-Druck alle anderen Fertigungsverfahren ersetzen wird und sich Verbraucher ihre Konsumgüter bald allesamt selbst drucken können, steht der 3D-Druck heute als industrielles Fertigungsverfahren in Konkurrenz zu anderen Technologien beziehungsweise ergänzt diese. 3D-Druck ist dabei jedoch kein Selbstzweck, sondern kommt industriell nur zum Einsatz, wenn er Vorteile gegenüber anderen etablierten Fertigungsverfahren bietet. Bei der Fertigung von Endkundenbauteilen bzw. Funktionsbauteilen werden deutlich höhere Ansprüche an die Eigenschaften und die Qualität der Bauteile gestellt als für Prototypen oder DIY-Projekte. Zur Abgrenzung des 3D-Drucks für die industrielle Bauteilfertigung von der schnellen Fertigung von Prototypen (engl. Rapid Prototyping) und dem DIY-Home-Printing-Segment, wird im Rahmen dieser Arbeit der Begriff Additive Fertigung (engl. Additive Manufacturing, kurz AM) genutzt. [Geb16]; [Sch22]; [GKT16]

Bedingt durch die schichtweise Fertigung ohne den Einsatz eines formgebenden Werkzeuges ergeben sich spezifische Potenziale für den Einsatz der Additiven Fertigung. So lassen sich beispielweise sehr komplexe Bauteilgeometrien fertigen, die konventionell nicht herstellbar wären. Das bietet die Möglichkeit, mehrere Funktionen in einem Bauteil zusammenzufassen und Schnittstellen, bzw. Montagaaufwand einzusparen. Komplexe Strukturen bieten ebenfalls ein großes Leichtbaupotenzial. So ermöglicht AM die Fertigung von topologieoptimierten, bionischen Strukturen und von Gitterstrukturen [Rei19]. Weiterhin wird eine wirtschaftliche Fertigung von Bauteilen ab Losgröße eins möglich und bietet somit die Chance für individualisierte Produkte, die z.B. große Vorteile in der Medizintechnik bieten. Zusätzliche Vorteile können in der AM-Wertschöpfungskette durch eine dezentralisierte, bedarfsgerechte Fertigung und der damit verbundenen Reduktion von Lagerhaltung und Logistik generiert werden. So können Ersatzteile beispielsweise am Bedarfsort hergestellt werden ohne die notwendigen Werkzeuge oder Bauteile vorhalten zu müssen [HS21]. Insbesondere in Zeiten kürzer werdender Entwicklungszyklen und häufigen Produkthanpassungen bietet AM entscheidende Vorteile, da nur die CAD-Daten angepasst werden müssen und keine physischen Produktionswerkzeuge. [GRS+21]

Neben den bekannten Filamentextrusionsverfahren hat sich ein breites Spektrum an unterschiedlichen additiven Fertigungsverfahren gebildet. Ein Auszug häufig verwendeter Verfahren für die Herstellung von Kunststoffbauteilen findet sich in Abbildung 1. Extrusionsverfahren (MEX) bieten eine hohe Materialvielfalt, leiden jedoch häufig an einer begrenzten

Auflösung und hoher Anisotropie. Für sehr filigrane Bauteile sind badbasierte Photopolymerisationsverfahren (VPP) besonders geeignet. Die verwendeten photoreaktiven Harze haben allerdings oftmals eine eingeschränkte Langzeitbeständigkeit. Im industriellen Umfeld werden häufig pulverbettbasierte Schmelzverfahren (PBF-P) eingesetzt, da in diesem Verfahren keine Stützstrukturen benötigt werden und sie eine hohe Produktivität mit nahezu isotropen Bauteileigenschaften vereinen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Lasersinterverfahren untersucht. [Sch22]

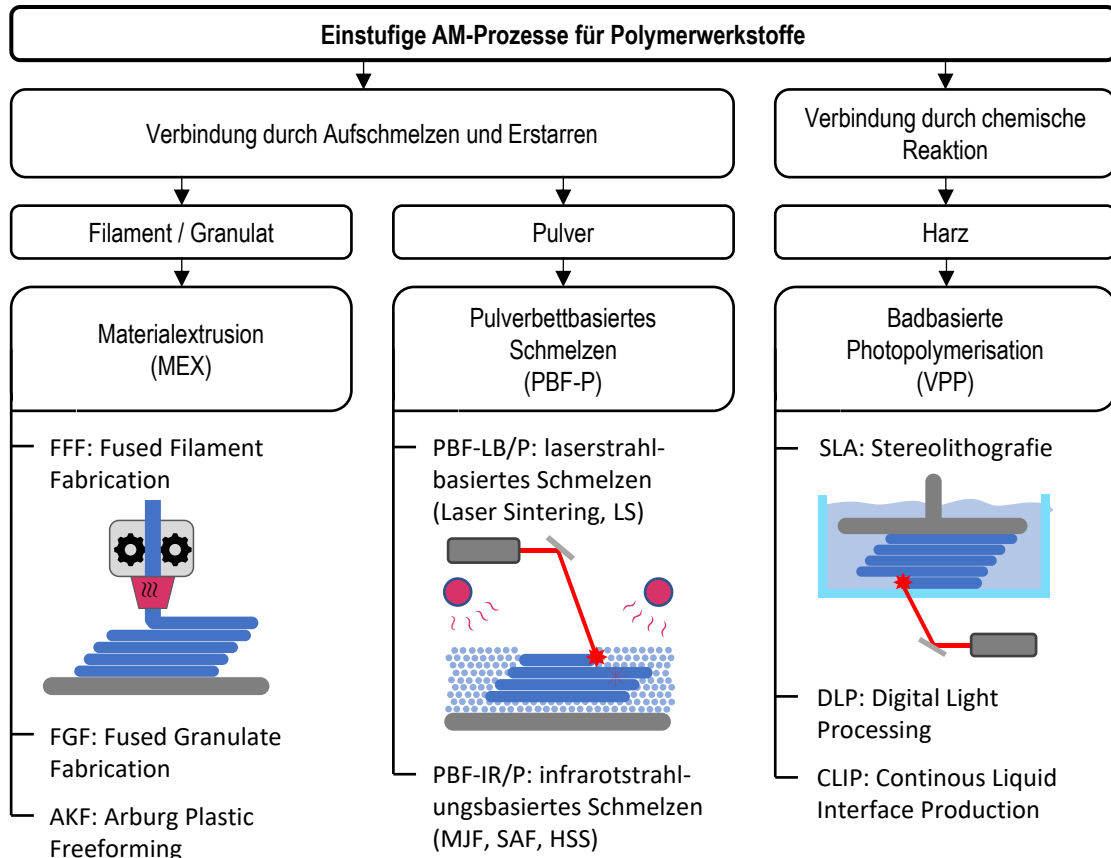


Abbildung 1: Gliederung gängiger Additiver Fertigungsverfahren in Anlehnung an ISO/ASTM 52900

Für die Gliederung und Bezeichnung Additiver Fertigungsverfahren existieren unterschiedliche Ansätze, bei denen z.B. das Ausgangsmaterial und der Schichtbildungsmechanismus oder der Einsatzzweck der gedruckten Bauteile herangezogen werden [Geb16]. Die ISO/ASTM 52900 stellt eine normative Richtlinie zur Gliederung der AM-Verfahren dar und dient zur Vereinheitlichung der Bezeichnung unterschiedlicher Additiven Fertigungsverfahren (siehe Abbildung 1). [DIN EN ISO/ASTM 52900].

2 Grundlagen

Zunächst werden relevante Grundlagen des Lasersinterprozesses erläutert. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den Werkstoffeigenschaften des Kunststoffpulvers, das als Rohmaterial des LS-Prozesses dient. Darüber hinaus werden Erkenntnisse zu den Eigenschaften gefüllter Kunststoffe aus den konventionellen Kunststoffverarbeitungsprozessen zusammengefasst. Aus diesen Grundlagen wird zunächst die übergeordnete Motivation der Arbeit abgeleitet (Kap. 2.5). Im Abgleich mit dem aktuellen Stand der Forschung (Kap. 3) erfolgt anschließend eine Abgrenzung und Zielsetzung (Kap. 4).

2.1 Lasersintern von thermoplastischen Kunststoffen

Den PBF-P-Verfahren (engl. Powder Bed Fusion – Polymer) werden Verfahren zugeordnet, bei denen feines Kunststoffpulver durch selektives Aufschmelzen und Erstarrung zu Bauteilen verarbeitet wird. Dafür wird eine dünne Schicht Kunststoffpulver im Bauraum abgelegt, vorgeheizt und dann selektiv verschmolzen. Anschließend wird die Bauplattform abgesenkt und die nächste Schicht wird aufgetragen. Je nach verwendeter Energiequelle zum selektiven Aufschmelzen des Pulvers unterscheidet man zwischen PBF-IR/P (Infrarotstrahler) und PBF-LB/P (Laser) (siehe Abbildung 1). Im Rahmen dieser Arbeit wird das PBF-LB/P-Verfahren eingesetzt. Das PBF-LB/P-Verfahren wird klassischerweise auch als Lasersinterverfahren (LS) bezeichnet, obwohl es sich um einen Aufschmelz- und Erstarrungsprozess handelt. Die Bezeichnung Lasersintern ist weit verbreitet und wird entsprechend auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet. [DIN EN ISO/ASTM 52900]

Die Gruppe der PBF-P-Verfahren gilt als die vielversprechendste Technologie für die additive Fertigung von Serienbauteilen aus Kunststoff. Ein wesentlicher Vorteil dieser Technologie gegenüber anderen AM-Verfahren ist, dass keine Stützstrukturen für die Herstellung komplexer Geometrien erforderlich sind. Bauteile können ohne Anbindung an die Bauplattform direkt ins Pulverbett gedruckt werden. Die Stützwirkung des umliegenden Pulvers reicht bei einer korrekten Prozessführung aus, da die Temperaturunterschiede zwischen Bauteil und Pulverbett gering sind und dementsprechend Verzug und thermische Eigenspannungen kontrolliert werden können. Somit können viele Bauteile verschachtelt über- und nebeneinander in einem Baujob hergestellt werden, was die hohe Produktivität der PBF-P-Verfahren verglichen mit anderen AM-Technologien erklärt. Die Palette an verfügbaren Materialien für den LS-Prozess ist jedoch nach wie vor beschränkt (siehe Kapitel 2.3.4) und nicht geeignet, um allen Anforderungen für eine industrielle Fertigung von Funktionsbauteilen gerecht zu werden (siehe Kapitel 2.5). Die Materialkosten für aktuell verfügbare Werkstoffe sind hoch und insbesondere die Entwicklung von neuen flammhemmenden oder biokompatiblen Werkstoffen und Composite-Materialien ist notwendig, um neue Anwendungsfelder zu erschließen. [Sch22]; [Scu21]

2.2 LS-Prozesskette

Für die Eigenschaften und die Qualität lasergesinterter Bauteile reicht eine isolierte Betrachtung des Fertigungsprozesses bestehend aus Beschichtung, Vorheizen, Laserbelichtung und Absenken der Bauplattform nicht aus. Stattdessen sollte die gesamte Prozesskette betrachtet werden. Von der Qualität der Geometriedaten über die Erzeugung der Schichtinformationen im Slicer bis hin zur Abkühlung und Nachbearbeitung der Bauteile nach dem eigentlichen Bauprozess hat diese Prozesskette erheblichen Einfluss auf die Bauteileigenschaften. [Rüs15]

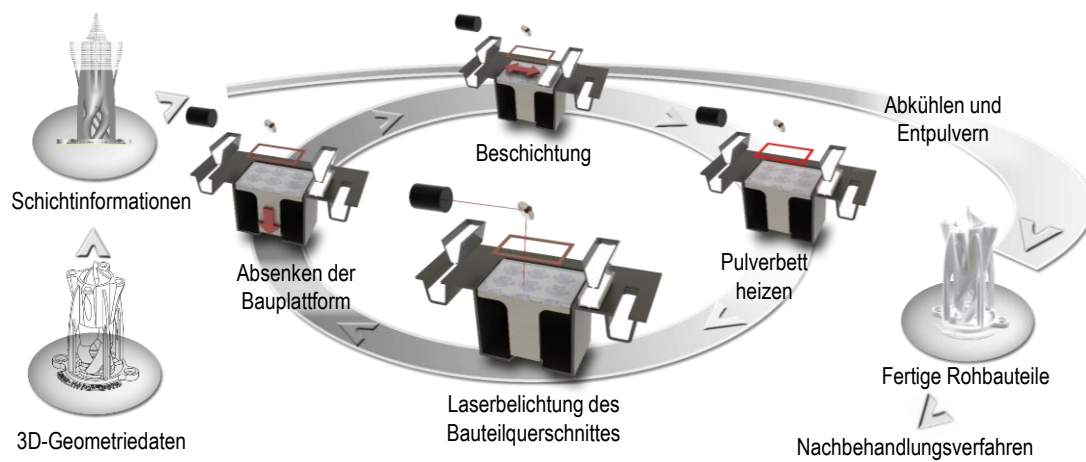


Abbildung 2: LS-Prozesskette nach [Sch23] und [RKK+22a]

2.2.1 Baujob Vorbereitung

Die Baujobvorbereitung kann in die Vorbereitung der Lasersinteranlage selbst und die Vorbereitung der Fertigungsdaten unterteilt werden. Bei der Vorbereitung der Fertigungsdaten müssen die Geometriedaten zunächst in ein Dateiformat überführt werden, das vom Slicer verarbeitet werden kann. Meistens wird hierfür das STL-Format verwendet. Bei der Umwandlung sind eine ausreichende Auflösung und die Fehlerfreiheit der Daten zu beachten [Geb16]. Im Anschluss werden die Bauteile im Bauraum positioniert und orientiert. Aufgrund des schichtweisen Aufbaus, eines typischerweise inhomogenen Temperaturfeldes in der Anlage und einer unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeit von Bauteilen in der Mitte des Pulverkuchens, verglichen mit dem Randbereich, hat dieser Schritt ebenfalls Einfluss auf die Bauteileigenschaften [Jos19]. Die positionierten Teile werden vom Slicer entsprechend der gewünschten Schichtdicke (meist 60 – 180 μm) in Schichten geschnitten. Für jede Bauteilschicht wird festgelegt, welche Spuren der Laser mit welcher Geschwindigkeit und Leistung abfahren soll, um den Bauteilquerschnitt aufzuschmelzen (siehe Abbildung 3) [GTH12].

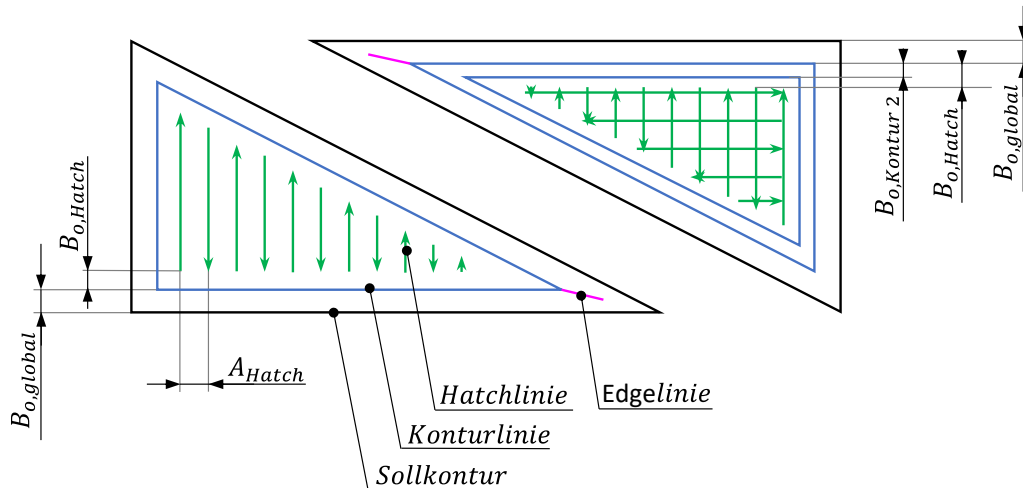


Abbildung 3: Dreieckige Bauteilquerschnitte mit exemplarisch eingezeichneten Laserverfahrenslinien (links: eine Konturbahn und Hatch in y-Richtung; rechts: Doppelkontur und Doppelhatch in xy-Richtung)

Typischerweise wird zwischen drei verschiedenen Typen von Laserverfahrenslinien unterschieden, denen jeweils unterschiedliche Parameter zugewiesen werden können. Diese sind in Abbildung 3 ähnlich der Darstellungsweise in der EOS-PSW-Software zur Eingabe der Laserparameter dargestellt.

Die Außenkonturen von Bauteilen werden mittels geschlossenen Konturlinien abgebildet. Um dabei eine gute Positionsgenauigkeit des Lasers zu gewährleisten, wird typischerweise mit geringeren Ablenkgeschwindigkeiten und Laserleistungen gearbeitet. An Stellen, an denen ein abrupter Richtungswechsel des Laserstrahls notwendig ist, z. B. an den Spitzen des Dreiecks, könnte es sonst zu Fehlern aufgrund der Trägheit in der Scanneroptik zur Positionierung des Laserstrahls kommen [Loh19]. Für die Ausbildung des Schmelzpool sind der Fokussdurchmesser des Laserstrahls und das Verhältnis von Laserleistung (P_{Laser}) zu Verfahrensgeschwindigkeit (V_{Laser}) relevant. Dieses Verhältnis wird als Streckenenergiedichte (e_S) bezeichnet [Sch22]; [BBW+13].

$$e_S = \frac{P_{Laser}}{V_{Laser}} \quad (1)$$

Entsprechend des Laserspotdurchmessers und der eingestellten Streckenenergiedichte bildet sich eine Schmelzespur mit einer gewissen Tiefe und Breite aus. Damit das Bauteil kein Übermaß erhält, muss die Konturlinie um eine halbe Schmelzpoolbreite ins Bauteilinnere verschoben werden. Dieser Wert muss für die gewählten Parameter ermittelt und als globale Strahlverschiebung (engl. Beam Offset, $B_{o,global}$) in die Anlagensoftware eingetragen werden. Die Tiefe des Schmelzpool muss groß genug sein, um die aktuell belichtete Bauteilschicht mit der darunterliegenden Schicht zu verbinden. Dementsprechend muss die Eindringtiefe größer sein als die Schichtdicke. Da diese zusätzliche Eindringtiefe

des Lasers zu geometrischen Abweichungen führen würde, wird der entsprechende Wert bei der Datenvorbereitung an der Unterseite der Bauteile von der Sollgeometrie abgezogen (z-Kompensation) [Sch22].

Die Energiedichte von Edgelines kann ebenso wie die Energiedichte von Konturlinien über die Streckenenergiedichte angegeben werden. Edgelines werden in dünnwandigen Bauteilbereichen eingesetzt, wenn nicht genügend Platz für eine geschlossene Konturlinie vorhanden ist. Im Beispiel des Dreiecks sorgt die Edgeline an der spitzen Seite dafür, dass diese besser abgebildet werden kann als alleinig durch die Konturlinie.

Die Füllung der inneren Bereiche des Bauteilquerschnitts erfolgt mittels Hatchlinien. Die Hatchbelichtung setzt sich aus mehreren parallelen Laserverfahrenlinien zusammen, die in einem definierten Abstand zueinander liegen. Dieser Abstand wird im Normalfall so gewählt, dass eine ausreichende Überlappung der Schmelzespuren der einzelnen Linien gewährleistet ist und sich ein homogener Schmelzefilm ausbilden kann. Die Hatchbelichtung ist in Bezug auf die globale Strahlverschiebung zusätzlich um die Strahlverschiebung des Hatches ($B_{o,Hatch}$) nach innen verschoben. Die Geschwindigkeit der Hatchbelichtung wird meist höher gewählt als die der Kontur- und Edgebelichtung. Abbrems- und Beschleunigungsvorgänge der Scanneroptik finden bei ausgeschaltetem Laser außerhalb der Belichtungsfläche statt und der Laser wird erst bei Erreichen des Scanvektors eingeschaltet (engl. Sky Writing). Die Energiedichte der Hatchbelichtung wird meist in Form der Flächenenergiedichte (e_F), auch Andrew-Zahl genannt, angegeben [Nel93]. Dafür wird die Laserleistung (P_{Laser}) ins Verhältnis zur Verfahrensgeschwindigkeit (V_{Laser}) und dem Abstand der Hatchlinien (A_{Hatch}) gesetzt. [BBW+13]; [Sch22]

$$e_F = \frac{P_{Laser}}{V_{Laser} \cdot A_{Hatch}} \quad (2)$$

Die Energiedichte der Laserbelichtung muss ausreichend hoch gewählt werden, damit sich eine homogene Schmelzeschicht ausbildet. Die Schmelze darf jedoch nicht so stark erhitzt werden, dass Zersetzungsreaktionen auftreten oder die Bauteilkonturen durch Wärmeleitung unkontrolliert ins Pulverbett anwachsen. Die optimale Laserenergiedichte wird entsprechend von der Vorheiztemperatur, der Wärmekapazität, der Schmelzenthalpie, der Wärmeleitfähigkeit und Dichte des Pulverbetts sowie dem Absorptionskoeffizienten für die Laserstrahlung beeinflusst. Diese Materialeinflüsse werden näher in Kapitel 2.3 erläutert. Neben Parametersätzen mit einer einfachen Konturlinie und einer einzelnen Belichtung des Hatches lassen sich auch Parametersätze mit Doppelkontur und Doppelbelichtung des Hatches definieren. Eine Doppelbelichtung kann nützlich sein, um mehr Energie ins Pulverbett einzubringen ohne Zersetzungsreaktion auszulösen und die Koaleszenz zu verbessern. Dabei sinkt allerdings die Produktivität aufgrund der längeren Belichtungsdauer. [GTH12]

Zusätzlich zur Vorbereitung der Fertigungsdaten muss die LS-Anlage selbst auch für den Baujob vorbereitet werden. Zunächst ist eine Reinigung der Anlage erforderlich. Dabei

muss sichergestellt werden, dass kein Pulver eines vorherigen Baujobs mit einem anderen Materialtyp in der Anlage verbleibt. Eine Vermischung von Pulvern mit unterschiedlichen Schmelzpunkten würde die Prozessstabilität gefährden. Zudem ist darauf zu achten, Ablagerungen vom Laserfenster zu entfernen, damit die Transmission des Lasers nicht gestört wird und die gewünschte Laserenergie ins Pulverbett eingebracht werden kann.

Nach der Reinigung wird das Pulver für den neuen Baujob bereitgestellt. Dabei sind die relative Pulverfeuchtigkeit sowie das Mischungsverhältnis von Neupulver zu recyceltem Pulver aus vorherigen Baujobs zu beachten. Die Auswirkungen der Pulvereigenschaften sind detailliert in Kap 2.3 beschrieben. Die Baujobvorbereitung endet mit dem Ablegen einer Pulverbodenschicht und dem Vorheizen und Inertisieren der Anlage mit Stickstoff. Dieser Schritt ist notwendig, damit die Maschine vor dem Bauprozess durchgewärmt ist und ein möglichst gleichmäßiges Temperaturfeld sichergestellt werden kann. Durch die Inertisierung des Bauraums mit Stickstoff wird die oxidative Alterung des Polymerwerkstoffs während der Verarbeitung reduziert. [Kum22]. [Rüs15]; [Sch22]

2.2.2 Bauprozess

Nachdem die vorbereiteten Daten auf die LS-Anlage überspielt wurden und die Anlage fertig vorgeheizt ist, beginnt der eigentliche Bauprozess. Wie in Abbildung 2 dargestellt, setzt sich der iterative Bauprozess aus vier Schritten zusammen, die so lange wiederholt werden, bis alle Bauteilschichten fertiggestellt sind:

1. Ablegen einer dünnen Schicht Kunststoffpulver durch die Beschichtereinheit im Bauraum
2. Vorheizen der neu abgelegten Schicht Kunststoffpulver bis kurz unterhalb der Schmelztemperatur
3. Laserbelichtung des Bauteilquerschnitts entsprechend der vorbereiteten Schichtdaten
4. Absenken der Bauplattform um eine Schichtstärke (meist 60 – 180 μm)

Die Ausführung der Pulverbereitstellung und Beschichtung unterscheiden sich teilweise deutlich bei Anlagen unterschiedlicher Hersteller. Es wird zwischen externer Pulverbereitstellung aus Vorratsbehältern und interner Pulverbereitstellung mittel Dosierzylinder im Bauraum unterschieden. Bei der internen Pulverbereitstellung sind die Dosierzylinder rechts und links neben dem Bauraum angeordnet. Die Temperatur des Pulvers in den Dosierzylindern kann meistens über separate Infrarotstrahler geregelt werden. Bei der externen Pulverbereitstellung wird das Pulver über Vorlagebehälter in den Beschichter dosiert, die oberhalb des Bauraums angeordnet sind. Das Pulver muss nicht vor dem Bauprozess vollständig eingefüllt werden, sondern kann auch sukzessive zugeführt werden. Die

Vorlagebehälter sind jedoch nicht aktiv beheizt und werden nur passiv durch die Erwärmung der gesamten Anlage aufgewärmt. Diese Variante wird bei EOS P3 Anlagen in Kombination mit einem Doppelklingenbeschichter verwendet (siehe Abbildung 4). Das Pulver fällt von oben in die Beschichterkassette und wird von der hinteren Klinge über das Baufeld gezogen. Bei der Beschichtung des Baufeldes mit Pulver muss eine möglichst homogene und fehlerfreie Pulverschicht aufgetragen werden, um gute Bauteileigenschaften zu erzielen. Andere Anlagen nutzen anstelle eines Klingenbeschichters einen Rollenbeschichter für die Applikation des Pulvers auf das Baufeld. Die Rolle rotiert entgegen der Beschichtungsrichtung und schiebt das Pulver dabei vor sich her. Die Gegenrotation trägt zur Fluidisierung des Pulvers bei. Somit können tendenziell auch schlechter fließfähige Pulver (siehe Kapitel 2.3.2.1 - Schüttguteigenschaften) ohne Riefen oder andere Beschichtungsfehler aufgetragen werden. [Sch22]; [GTH12]

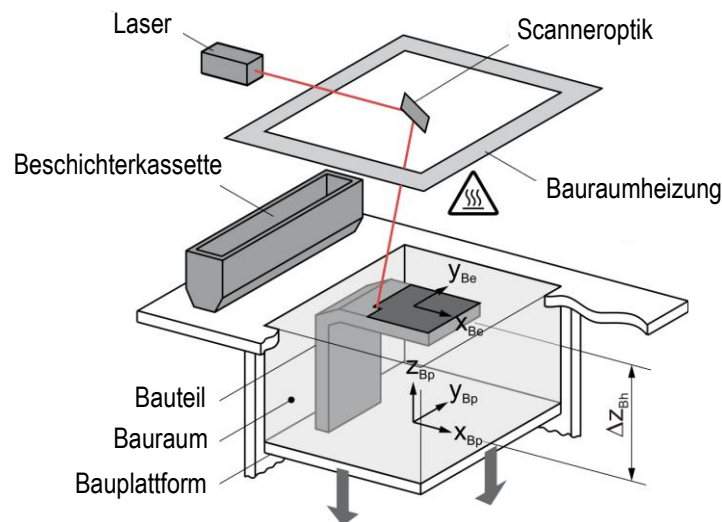


Abbildung 4: Schematischer Anlagenaufbau einer Lasersinteranlage angelehnt an eine EOS P396 [Sch23]

Die frisch aufgetragene Pulverschicht muss anschließend auf die Prozesstemperatur erhitzt werden. Bei der Nutzung einer externen Pulverbereitstellung ist diese Temperaturdifferenz meist größer. Das Vorheizen der Pulverschicht bis auf knapp unterhalb der Schmelztemperatur ist notwendig, um die Rekristallisation der belichteten und aufgeschmolzenen Bereiche möglichst lange zu unterdrücken. Da beim Lasersintern ohne Stützstrukturen und ohne feste Anbindung an die Bauplattform gearbeitet wird, würde die mit einer vorzeitigen Rekristallisation verbundene Schwindung ansonsten zum Curling und zu Prozessabbrüchen führen (siehe Kapitel 2.3.2.2 – Thermische Eigenschaften). Die Temperatur der Pulverbettoberfläche muss dementsprechend präzise geregelt werden und sollte homogen über das gesamte Baufeld sein. Dazu kommen typischerweise Infrarotheizstrahler zum Einsatz, die bei modernen Anlagen in mehreren Zonen geregelt werden können. [Sch22]; [TZZ20a]

Nach dem Vorheizen erfolgt die Laserbelichtung des Bauteilquerschnittes entsprechend der Scanvektoren und Laserenergiedichte, die während Datenvorbereitung definiert wurden. Der Laserstrahl wird dafür mittels eines Scanners, bestehend aus zwei drehbaren Spiegeln, abgelenkt und auf der Baufläche positioniert. Der Fokusbereich des Laserspots ist bei den meisten Anlagen fest eingestellt. Die Fokusverschiebung auf die Bauebene erfolgt häufig mittels einer F-Theta-Linse. Es gibt jedoch auch Anlagen, bei denen der Fokusbereich und Punkt mittels einer Varioscaneinheit eingestellt werden kann. Entsprechend der optischen Eigenschaften des Pulvermaterials (Kapitel 2.3.2.4) und der Wellenlänge des Lasers wird die Laserenergie im Pulverbett absorbiert. In industriellen Anlagen kommt meist ein CO₂-Laser zum Einsatz. Dieser wird aufgrund seiner Wellenlänge von 10,6 µm gut von den C-H-Bindungen in Kunststoffen absorbiert. Bei dem Einsatz anderer Laserquellen kann das Hinzufügen von Additiven zur Erhöhung der Absorption notwendig sein. Ziel der Laserbelichtung ist die vollständige Koaleszenz der aufgeschmolzenen Kunststoffpartikel, also das vollständige Zusammenfließen zur Herstellung dichter Bauteile. [Sch22]; [Loh19]

Nach der Belichtung des Bauteilquerschnittes wird die Bauplattform mit dem Pulverkuchen um eine Schichtstärke abgesenkt. Die Schichtstärke muss geringer sein als die Tiefe der Schmelzespur, die sich bei der Belichtung ausbildet, damit sich die einzelnen Schichten verbinden. Meist wird mit Schichtstärken zwischen 60 und 180 µm gearbeitet. Nach dem Absenken der Bauplattform wird die nächste Pulverschicht aufgetragen und der iterative Bauprozess wiederholt sich bis zur Fertigstellung der Bauteile. Die Wände und der Boden des Bauraums sind ebenfalls beheizt, sodass der Pulverkuchen nicht zu schnell abkühlt und Verzug verringert wird [Als00].

2.2.3 Nachbearbeitung

Nachdem alle Schichten des Baujobs fertiggestellt wurden, sind der Pulverkuchen und die darin liegenden Bauteile immer noch heiß. Die oberen Schichten haben Prozesstemperatur (z. B. ≈ 177 °C für PA12) und die tieferen Schichten haben noch mindestens die Temperatur der Bauraumheizung (z.B. 130 °C für PA12). Bevor die Bauteile ausgepackt werden können, muss der Pulverkuchen langsam und gleichmäßig abgekühlt werden. Die Abkühlrate beeinflusst dabei die Kristallinität und somit die mechanischen Eigenschaften der Bauteile [Jos19]. Eine ungleichmäßige Abkühlung führt aufgrund der ungleichmäßigen Schrumpfung zu Verzug der Bauteile. Um eine oxidative Alterung zu vermeiden, sollte die Abkühlung ebenso wie der Bauprozess unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Da das Kunststoffpulver nur schlecht Wärme ableitet, dauert der Abkühlprozess oftmals mindestens ebenso lange wie der eigentliche Bauprozess. Um die Produktivität zu erhöhen und schneller wieder den nächsten Baujob starten zu können verfügen viele LS-Anlagen über ein Wechselrahmensystem. Bei diesen Anlagen kann der komplette Bauraum aus der Anlage entnommen werden und extern abgekühlt und ausgepackt werden. Die abgekühlten

Bauteile werden aus dem Pulverbett entnommen und grob vom Pulver befreit. Das übrige Pulver wird gesiebt und kann für weitere Baujobs wiederverwendet werden. Je nach Materialtyp muss dem recycelten Pulver dafür ein bestimmter Anteil Neupulver beigemischt werden, da das Pulver aufgrund der lang anhaltenden thermischen Belastung im Prozess altert und seine Eigenschaften ändert (siehe Kapitel 2.3) [Kum22]. Stark an der Oberfläche anhaftendes Pulver wird nach dem Auspacken meist mittels eines Glaskugelstrahlverfahrens entfernt. Im Anschluss an das Auspacken und Strahlen erhält man fertige Rohbauteile. Je nach Anforderung erfolgt jedoch oftmals noch eine optionale Oberflächenveredelung. [Del21]; [Bla12]; [GRS+21]

Die Oberfläche von lasergesinterten Bauteilen besitzt eine charakteristische Rauheit, die durch teilweise aufgeschmolzene Partikel geprägt ist, die mit der Oberfläche verschmolzen sind. An geneigten Oberflächen entsteht zusätzlich ein Treppenstufeneffekt durch den Schichtaufbau [Del21]. Um die Oberflächenrauheit der Bauteile zu reduzieren, kommen entweder chemische oder mechanisches Nachbearbeitungsverfahren zum Einsatz. Eine Möglichkeit der mechanischen Nachbearbeitung ist die spanende CNC-Bearbeitung. Diese ist jedoch sehr aufwändig, da jedes Bauteil einzeln aufgespannt und bearbeitet werden muss. Sie wird normalerweise nur eingesetzt, wenn die notwendigen Fertigungstoleranzen nicht vom AM-Verfahren eingehalten werden können. Nachbearbeitungsverfahren, bei denen viele Bauteile gleichzeitig nachgearbeitet werden können, sind deutlich kostengünstiger. Zur mechanischen Nachbearbeitung sind hier Gleitschleifprozesse, wie das Trowalisieren und Strahlverfahren möglich. Chemisch werden die Oberflächen mittels eines Lösemittels geglättet. Dieses löst die oberste Bauteilschicht an, sodass sich durch die Oberflächenspannung eine glatte und geschlossene Oberfläche bildet. Eine andere Option ist die Infiltration der Bauteile. Zusätzlich zum Glätten werden die Bauteile häufig eingefärbt. Für die Oberflächennachbearbeitung von lasergesinterten Bauteilen gibt es inzwischen einige kommerzielle Lösungen, beispielsweise von DyeMansion oder AMT. [TBP+21]; [Dye22]

Nachbearbeitungsverfahren können zusätzlich die mechanischen Eigenschaften der Bauteile verändern. Insbesondere mit chemische Glättungsverfahren kann aufgrund der geschlossenen und glatten Oberfläche eine Verbesserung erzielt werden. Die Voraussetzung ist jedoch, dass die Lösemittel vollständig aus dem Bauteil entfernt werden, da sich sonst eine stark plastifizierende Wirkung ergeben kann. [TBP+21]; [Dye22]

2.3 LS-Werkstoffe

Für die Herstellung funktionaler Bauteile wird im Lasersinterprozess im Normalfall teilkristallines, thermoplastisches Kunststoffpulver verarbeitet [SAW15]. Amorphe Thermoplaste spielen nur für Nischenanwendungen eine Rolle, bei denen kaum Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften des Bauteils gestellt werden. Hier ist beispielsweise die Herstellung von Gussformen zu nennen [GTH12]. Die grundlegenden Eigenschaften von

Thermoplasten werden im Kapitel 2.3.1 erläutert. Prozessseitig werden sehr spezifische Anforderungen an das Material gestellt, um reproduzierbar Bauteile in hoher Qualität produzieren zu können. Daher gibt es aktuell nur eine begrenzte Auswahl an Basispolymeren, die für den LS-Prozess qualifiziert wurden und kommerziell verfügbar sind [TZZ20a]. Den mit Abstand größten Marktanteil haben dabei Pulverwerkstoffe auf Polyamidbasis, wobei am häufigsten Polyamid 12 und Polyamid 11 genutzt werden. Zusätzlich steigen auch die verarbeiteten Mengen von thermoplastischen Elastomeren wie TPU oder TPA [Sch22].

2.3.1 Eigenschaften und chemische Struktur von Thermoplasten

Kunststoffe bestehen im Wesentlichen aus Makromolekülen, auch Polymermoleküle genannt, die durch die chemische Verbindung von sich wiederholenden Monomerbausteinen entstehen. Die Synthesereaktion von Polymermolekülen, bei der niedermolekulare Monomerbausteine zu einem Makromolekül zusammengesetzt werden, nennt sich Polymerisation. Je nach Art der Polymerisationsreaktion unterscheidet man Kettenpolymerisation, Polykondensation und Additionspolymerisation. Durch die Zugabe von Zusatzstoffen bzw. Additiven werden die Eigenschaften des reinen Polymers verändert. Der so entstehende Werkstoff wird als Kunststoff bezeichnet. [Kai21]

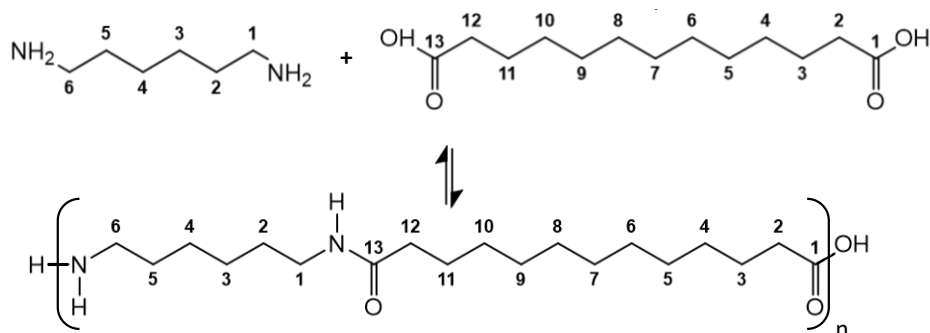
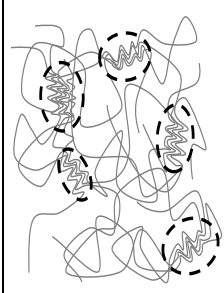
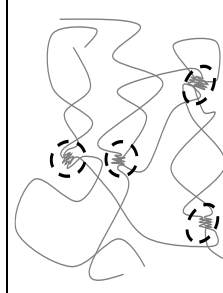
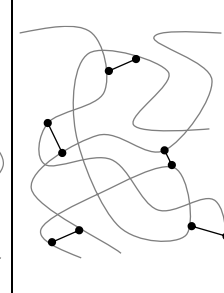
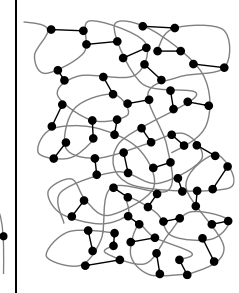


Abbildung 5: Polykondensationsreaktion und chemische Struktur eines Polyamid-612-Polymermoleküls

Kunststoffe werden unterteilt, je nachdem ob sich in der Synthesereaktion mehrere lineare Makromoleküle ausbilden, die keine chemische Vernetzung zueinander aufweisen, oder ob sich diese chemisch miteinander verbinden und somit ein großes Netzwerk ausbilden. Unvernetzte Kunststoffe können reversibel aufgeschmolzen werden, da die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten mit zunehmender thermischer Energie so schwach werden, dass die Ketten aneinander abgleiten können. Diese Materialien werden als Thermoplaste bezeichnet. Vernetzte Kunststoffe können nach der Polymerisation nicht mehr aufgeschmolzen werden. Bei vernetzten Kunststoffen unterscheidet man zwischen weitmaschig vernetzten und somit flexiblen Elastomeren und engmaschig vernetzten, steifen Duromeren. Der schematische Aufbau ist in Tabelle 2-1 dargestellt. [Ehr11]; [DEE+12]

Tabelle 2-1: Einteilung der Polymere anhand ihres strukturellen chemischen Aufbaus nach [Kai21] und [Abt20]

Thermoplaste (TP)			Elastomere	Duromere
Amorphe TP	Teilkristalline TP	TP Elastomere		
				
 Teilkristalliner Bereich mit starker intermolekularer physikalischer Wechselwirkung  Chemische (kovalente) Vernetzung zwischen Ketten				

Bei Thermoplasten wird zusätzlich zwischen dem amorphen, also ungeordneten Zustand und dem teilkristallinen, also teilweise geordneten Zustand der Polymerketten unterschieden. Die Ausbildung dieser Nahordnung in den kristallinen Bereichen hängt zum einen von der Art des Polymers selber ab, zum anderen aber auch von Zusatzstoffen und der Temperaturführung bei der Verarbeitung. Eine unregelmäßige Anordnung von Seitenketten an den Polymermolekülen kann die Ausbildung von geordneten Bereichen mit hoher Packungsdichte vollständig unterdrücken. Eine langsame Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze und ein größerer Anteil an Zusatzstoffen, welche als Keimbildner für die kristallinen Bereiche fungieren, erhöht bei regelmäßig aufgebauten Polymeren im Allgemeinen den Anteil an kristallinen Bereichen am Gefüge. Dieser Anteil wird Kristallisationsgrad oder auch Kristallinität genannt. [DHM22]; [Bon14]

Mit steigender Kristallinität erhöhen sich die Bauteilfestigkeit, Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufgrund der hohen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen in den kristallinen Bereichen. Gleichzeitig nimmt die Duktilität ab und die Schrumpfung bei der Erstarrung aus der Schmelze nimmt zu, da die Molekülketten in den kristallinen Bereichen dichter gepackt sind. Die Schrumpfung bei der Abkühlung aus der Schmelze je nach Kristallisationsgrad wird in Abbildung 6 verdeutlicht. [Kai21]

In Abbildung 6 sind weiterhin die charakteristischen thermischen Kennwerte T_G , T_M und $T_{M,0}$ eines Thermoplasten dargestellt. Die Glasübergangstemperatur T_G bezeichnet die Temperatur, oberhalb derer die Molekülketten in den amorphen Bereichen unter Last aneinander abgleiten können. Bei einem vollständig amorphen Kunststoff tritt oberhalb von T_G eine

Erweichung des gesamten Bauteils auf und dieses kann verformt werden. Ein teilkristalliner Thermoplast ist oberhalb der Glasübergangstemperatur der amorphen Bereiche formstabil. Erst mit dem Aufschmelzen der teilkristallinen Bereiche bei der Schmelztemperatur T_M verflüssigt sich der Werkstoff. Da diese Temperatur meist deutlich über T_G liegt, ist die Viskosität der Schmelze bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes häufig vergleichsweise gering (siehe Kapitel 2.3.2.3). Die Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche ist abhängig von der Lamellendicke der Kristallstruktur (siehe Kapitel 2.3.2.2). Die Gleichgewichtskristallitschmelztemperatur $T_{M,0}$ bezeichnet die Schmelztemperatur eines vollkommen perfekten und unendlich großen Kristalls, was einer Kristallinität von 100 % entsprechen würde, die praktisch kaum erreicht werden kann. $T_{M,0}$ liegt somit höher als T_M und gibt die maximal mögliche Schmelztemperatur eines teilkristallinen Thermoplasten an. Gleichzeitig können unterhalb dieser Temperatur kristalline Bereiche aus der Schmelze gebildet werden. [Ehr11]; [MBB97]

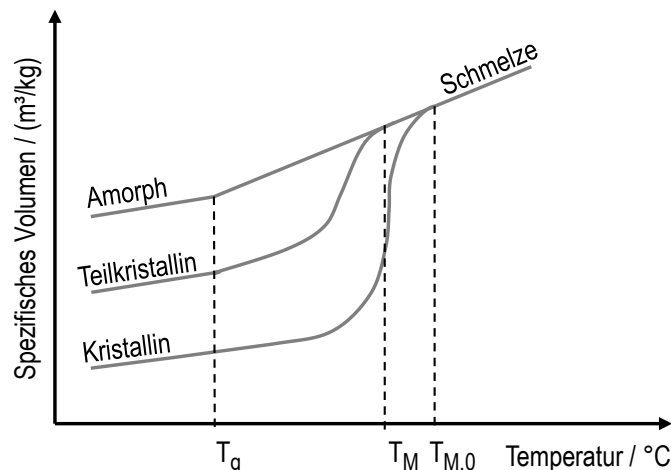


Abbildung 6: Schrumpfungsverhalten von amorphen und teilkristallinen Polymeren nach [GS97]

2.3.1.1 Polyamid

Polyamide (PA) zählen zu den meist genutzten technischen, teilkristallinen Thermoplasten. Das charakteristische Merkmal der aliphatischen Polyamide ist die Amidgruppe, bzw. Carbonsäureamidgruppe ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-$). Man kann bei aliphatischen Polyamiden zwei verschiedene Typen unterscheiden: Polyamide vom Typ PAX (z.B. PA11, PA12 oder PA6) werden aus einer Art von Monomerbausteinen hergestellt, während Polyamide vom Typ PAXY (z.B. PA66 oder PA613) aus zwei verschiedenen Arten von Monomerbausteinen hergestellt werden. Die Zahlen X und Y geben dabei jeweils die Anzahl der Kohlenstoffatome der Monomere an (siehe Abbildung 5 zu Polyamid 613). [BBO+13]; [DEE+12]

Bei der Synthese aus einem Monomertyp werden entweder Lactame oder Aminocarbonsäuren verwendet und das X gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome in diesen an. Für die Umwandlung von Lactamen wird eine Kettenpolymerisationsreaktion verwendet während für Aminocarbonsäuren eine Polykondensationsreaktion genutzt wird.

Bei der Synthese aus zwei verschiedenen Monomertypen steht das X für die C-Atomanzahl des Diamins und das Y für die Anzahl der Kohlenstoffatome aus der Dicarbonsäure. Diese werden mittels einer Polykondensationsreaktion zu Polyamidpolymeren verarbeitet.

Die Carbonsäureamidgruppen haben einen polaren Charakter und sorgen dafür, dass sich starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Makromolekülen ausbilden. Je größer das Verhältnis aus Carbonsäureamidgruppe zur Anzahl der CH₂-Gruppen des Polyamidentypes ist, desto polarer verhält sich das Molekül. Durch die zunehmenden Wasserstoffbrückenbindungen steigt die Festigkeit und die Schmelztemperatur. Gleichzeitig steigt jedoch auch die Aufnahme von Feuchtigkeit und die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch ebendiese. PA6 hat dementsprechend einen höheren Schmelzpunkt und eine höhere Festigkeit als PA12, nimmt jedoch auch mehr Wasser auf. Die Einlagerung von Wassermolekülen in Polyamiden hat einen plastifizierenden Effekt, da die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyamidketten teilweise durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polyamid und Wassermolekülen ersetzt werden. Durch Wasseraufnahme sinkt die Zugfestigkeit und der E-Modul, während die Bruchdehnung steigt. [LSL+12]; [DEE+12]

Neben der Wasseraufnahme kann die Kristallinität die Eigenschaften eines Polyamides signifikant beeinflussen. Während schnell abgekühltes PA6 eine Kristallinität von ca. 10 % aufweist, kann sehr langsam abgekühltes PA6 eine Kristallinität von 50 – 60 % erreichen. Wie bereits erläutert, steigt die Festigkeit und Steifigkeit mit dem Kristallisationsgrad, während die Duktilität abnimmt. Die Wasseraufnahme wird bei einer höheren Kristallinität verringert. [DEE+12]

Polyamide weisen nach der Polykondensationsreaktion weiterhin reaktive Carbonsäure, bzw. Amidgruppen an den Enden des Makromoleküles auf. Wenn diese Endgruppen aufeinandertreffen, können sie sich entsprechend der in Abbildung 5 dargestellten Polykondensationsreaktion verbinden. Nachdem die Synthese abgeschlossen ist, ist dieser Nachkondensation genannte Alterungsmechanismus, der zu einer Erhöhung des mittleren Molekulargewichtes führt, meist unerwünscht. Durch Zusatzstoffe, die sich an die reaktiven Endketten binden, kann dieser Effekt reduziert werden. Im Lasersinterprozess führen die langen Haltezeiten bei hoher Temperatur unter Schutzgasatmosphäre bei Polyamiden, die nicht endkettengeregelt sind, zu einem hohen Maß an Nachkondensation. Durch die damit verbundene Zunahme des Molekulargewichtes steigt die Viskosität der Schmelze stark an und das gealterte Material ist nur noch bedingt für den Lasersinterprozess geeignet (siehe Kapitel 2.3.2.3). Aus diesem Grund muss prozessgealtertes Lasersinterpulver auf

Polyamidbasis meist mit einem gewissen Anteil an Neupulver aufgefrischt werden. [EP07]; [DWD15]; [WDK+14]; [JST+15]

2.3.1.2 Polypropylen

Polypropylen (PP) ist nach Polyethylen der meist genutzte thermoplastische Standardkunststoff. Die Stereoregularität der Methyl-Seitenketten ist entscheidend dafür, ob PP eine amorphe oder kristalline Struktur ausbildet. Bei einer unregelmäßigen, also ataktischen Anordnung bildet sich ein amorpher und löslicher Kunststoff mit einer Konsistenz von nicht vulkanisiertem Kautschuk, der technisch kaum Anwendung findet. Aus diesem Grund wird gezielt isotaktisches PP mittels einer koordinierten Kettenpolymerisation beispielsweise unter Verwendung des Ziegler-Natter-Katalysators (ZN) synthetisiert. [BBO+13]; [KMN14]

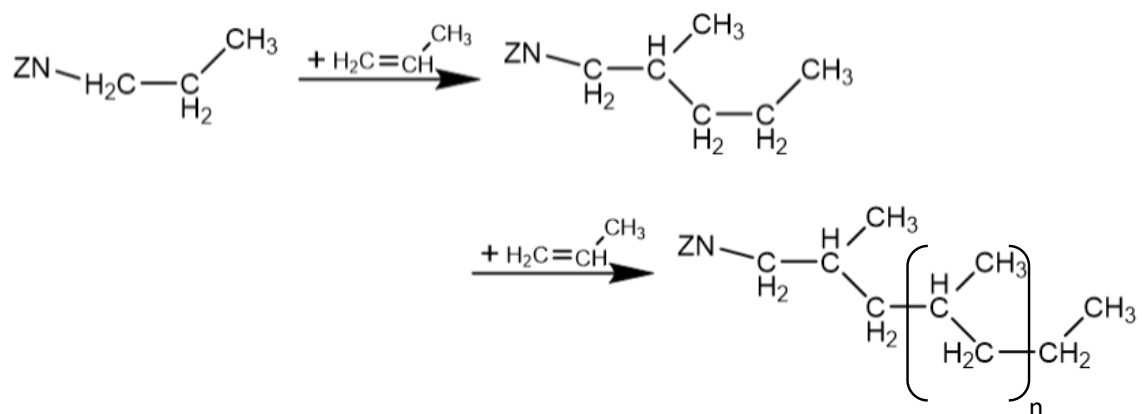


Abbildung 7: koordinierte Kettenpolymerisation von Polypropylen mittels Ziegler-Natter-Katalysator (ZN) nach [KMN14]

Die regelmäßige Anordnung der Methyl-Seitenketten auf einer Seite des Makromoleküls erlaubt die Ausbildung einer Helixstruktur und weiterhin die geordnete Anordnung dieser Sekundärstruktur in kristallinen Bereichen. Isotaktisches Polypropylen kann abhängig von den Erstarrungsbedingungen in technischen Produkten eine Kristallinität von 30 – 60 % aufweisen. Wie im Allgemeinen üblich erhöht sich die Zugfestigkeit und Steifigkeit mit steigender Kristallinität. [DEE+12]; [KMN14]

Polypropylen ist unpolar. Somit bilden sich zwischen den einzelnen Molekülketten nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen aus. Aufgrund seines unpolaren Charakters besitzt PP eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit insbesondere gegen polare Lösungsmittel. PP nimmt kaum Wasser auf und die Wasserdurchlässigkeit ist sehr gering. [BBO+13]

2.3.2 Anforderungen an LS-Pulver für gute Verarbeitbarkeit

Vereinfacht betrachtet, sollte sich jedes Pulver im Lasersinterprozess verarbeiten lassen, das thermoplastische Eigenschaften besitzt und somit reversibel aufgeschmolzen werden

kann [Rei16]. In der Praxis muss das Material jedoch eine Reihe von sehr spezifischen Charakteristika aufweisen, damit überhaupt Bauteile aus mehreren Schichten hergestellt werden können, die zusätzlich noch den Qualitätsansprüchen der Industrie und der Endkunden gerecht werden müssen [SAW14]; [TZZ20a]; [DIN EN ISO/ASTM 52925]; [VDI 3405 Blatt 1.1].

Die wesentlichen Pulvereigenschaften, die die Verarbeitungseignung im Lasersinterprozess beeinflussen, sind in Abbildung 8 zusammengefasst. Diese Faktoren können in intrinsische Materialeigenschaften wie rheologische, optische und thermische Eigenschaften und extrinsische Eigenschaften wie die Schüttguteigenschaften des Pulvers unterteilt werden [SDG+19]; [SAW14]. In den folgenden Unterkapiteln wird näher erläutert, wie sich diese Eigenschaften auf den Lasersinterprozess auswirken.

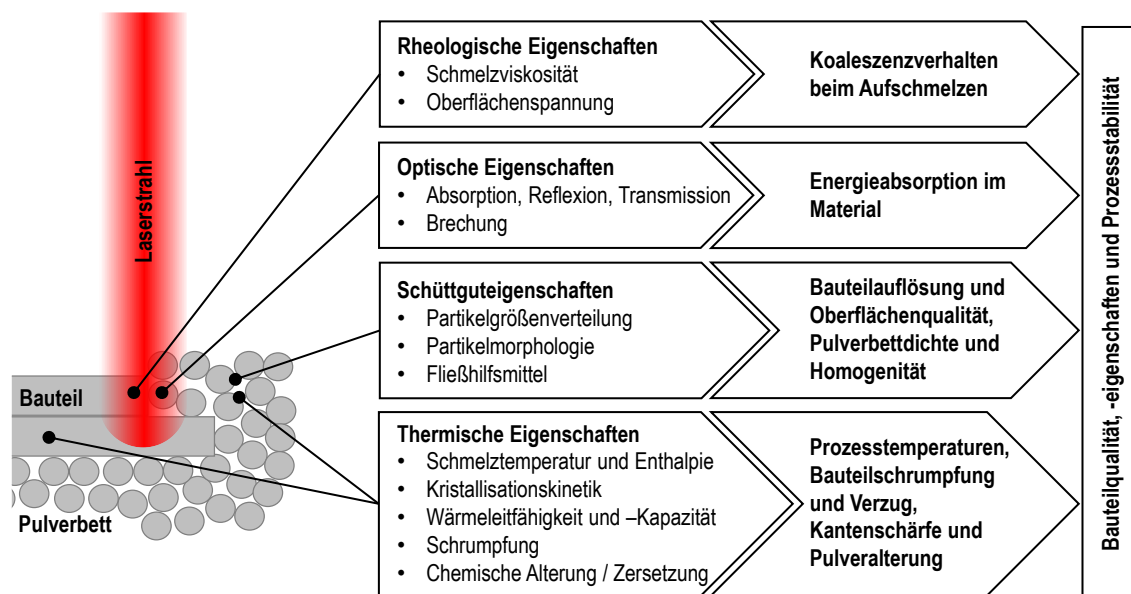


Abbildung 8: Einfluss der Pulvereigenschaften auf die Verarbeitungseignung für den Lasersinterprozess

2.3.2.1 Schüttguteigenschaften

Die Schüttguteigenschaften des Polymerpulvers haben erheblichen Einfluss auf den Lasersinterprozess. Für die Dosierung des Pulvers aus den Vorlagebehältern und das Auftragen einer dünnen, homogen Pulverschicht mit hoher Schüttdichte ist eine gute Pulverfließfähigkeit notwendig [vVv15]. Die Pulverfließfähigkeit kann mit Methoden wie dem Hausnerversuch, der Rotationspulveranalyse oder einer Ringscherzelle außerhalb des LS-Prozesses gemessen werden [Sch19]. Die Korrelation von externen Messungen mit den Beobachtungen im LS-Prozess ist teilweise jedoch unzureichend und Gegenstand aktueller Untersuchungen [RKP+23].

Grundsätzlich hängt die Pulverfließfähigkeit stark von der Partikelmorphologie und der Partikelgrößenverteilung ab. Umgebungsfaktoren wie die Feuchtigkeit oder triboelektrische Aufladung können die intrinsische Pulverfließfähigkeit zusätzlich beeinflussen. Für eine gute Fließfähigkeit ist eine runde Partikelform mit glatter Oberfläche zu bevorzugen. Je unregelmäßiger und zerklüfteter die Partikel sind, desto schlechter ist tendenziell die Fließfähigkeit des Pulvers. Weiterhin verringert ein hoher Anteil von sehr feinen Partikeln die Fließfähigkeit des Pulvers. Je kleiner die Partikel sind, desto ungünstiger ist das Verhältnis der Gravitationskraft zu den Haftkräften zwischen Partikeln. Das Pulver verhält sich zunehmend kohäsiv [CLW19]; [Bec16]. Neben der Partikelgröße und Partikelmorphologie kann die Pulverfließfähigkeit in signifikantem Maß durch die Zugabe von sogenannten Fließhilfsmitteln beeinflusst werden. Als Fließhilfsmittel kommen Nanopartikel zum Einsatz, die sich auf die Oberfläche der Polymerpartikel setzen und durch eine Erhöhung des Partikelabstandes die Pulverfließfähigkeit verbessern [Sch19]. Da Fließhilfsmittel jedoch häufig andere Verarbeitungs- oder Bauteileigenschaften verschlechtern, wird die eingesetzte Menge meist so gering wie möglich gewählt [BSL+15]; [KSW19].

Eine hohe Pulverbettdichte, bedingt durch vorteilhafte Schüttguteigenschaften, erhöht auch die Bauteildichte, die mechanischen Eigenschaften und teilweise auch die Oberflächenqualität [ZCW+15]. Feinere Partikel können die Oberflächenqualität additiv gefertigter Bauteile verbessern, wenn eine ausreichende Pulverfließfähigkeit dennoch gewährleistet ist. [Del21] Die maximal zulässige Größe der Pulverpartikel ist mit der Schichtdicke des Lasersinterprozesses verknüpft. Partikel, die größer sind als die Schichtdicke (typischerweise 60 – 180 μm), können zwar in Lücken zwischen Partikeln im Pulverbett fallen, jedoch sollten sie nicht wesentlich größer sein als die Schichtdicke und ihr Anteil sollte gering sein, sonst leidet die Qualität der Beschichtung. Erfahrungswerte zeigen, dass die Partikelgrößenverteilung für LS-Pulver zwischen 20 und 80 μm liegen sollte [GTH12]; [SZ08]; [KSS+17], dass das Pulver eine sphärische Partikelform aufweisen sollte und die relative Pulverfeuchte zwischen 40 und 60 % liegen sollte [DIN EN ISO/ASTM 52925], damit elektrische Ladungen abgebaut werden können, aber gleichzeitig keine Flüssigkeitsbrücken entstehen [Sch19]; [EOS14].

2.3.2.2 Thermische Eigenschaften

Eine der wesentlichen Eigenschaften, die darüber entscheidet, ob mit einem Material überhaupt Bauteile aus mehreren Schichten hergestellt werden können, ist das Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten des Materials. Während amorphe Thermoplasten nur einen Erweichungsbereich besitzen, können einem teilkristallinen Thermoplasten eine Schmelz- und eine Rekristallisationstemperatur zugeordnet werden [Kai21]; [DHM22]. Diese Temperaturen können mittels Differenzkalometriemessungen (DSC) bestimmt werden und sind eng mit der thermischen Prozessführung innerhalb einer LS-Anlage verbunden [GSA15]. Insbesondere die Rekristallisation eines Polymers aus der Schmelze ist jedoch ein

zeitabhängiger Prozess, bestehend aus Keimbildung und Kristallwachstum, der zusätzlich von weiteren Einflussfaktoren abhängig ist, sodass die alleinige Angabe einer Rekristallisationstemperatur aus einer DSC-Messung irreführend sein kann [CLW19]; [DHM22].

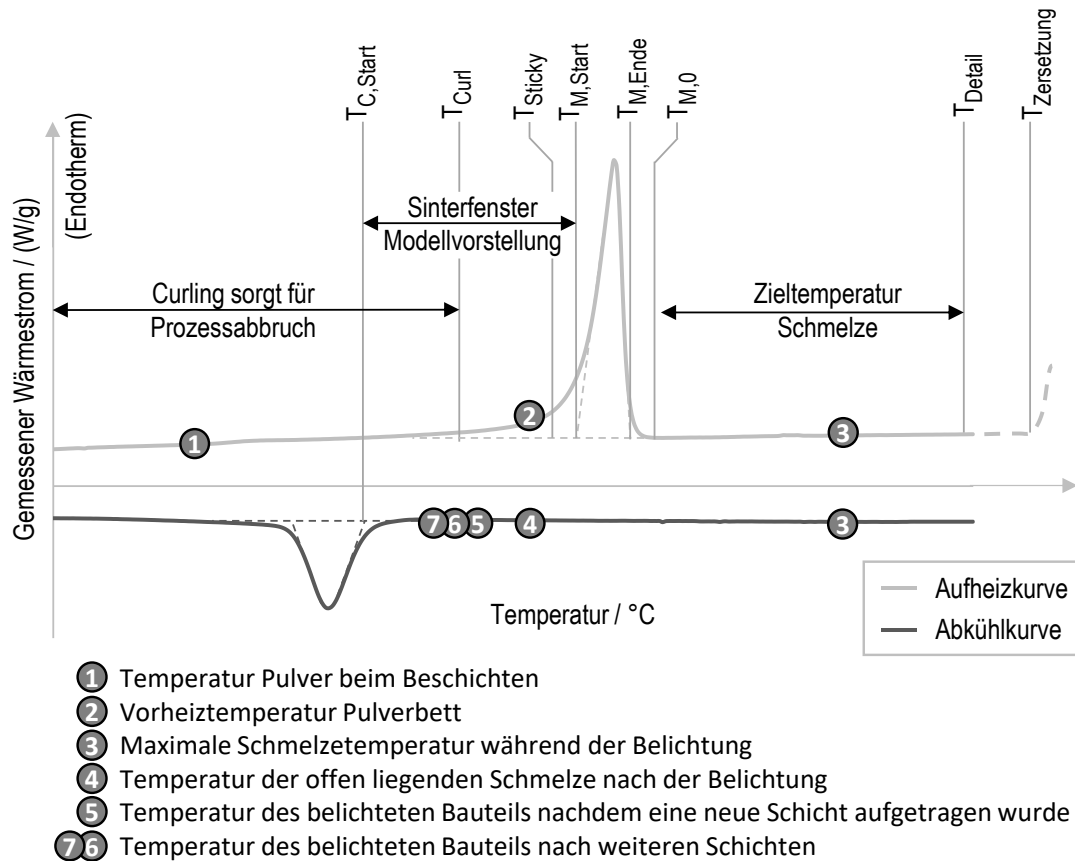


Abbildung 9: Visualisierung der thermischen Prozessführung beim Lasersintern in einer DSC-Kurve und Kennzeichnung von prozessrelevanten Temperaturen im Materialverhalten

Abbildung 9 zeigt eine typische DSC-Kurve eines teilkristallinen Thermoplasten, die meist mit einer festen Heiz- und Kühlrate von 10 K/min gemessen wird. Auf Basis dieser Kurve wurde die vereinfachte Modellvorstellung des isothermen Lasersinterns entwickelt [Als00]; [SS02]. Das sogenannte Sinterfenster ist mit dieser Modellvorstellung verknüpft und in der Abbildung eingezeichnet [DLT+94]. Es werden qualitativ die prozessrelevanten Temperaturen $T_{C,Start}$ als gemessene Starttemperatur der Rekristallisation, T_{Curl} als mindestens erforderlich Pulverbetttemperatur in der LS-Anlage zur Vermeidung von Baujobabbrüchen durch Curling, T_{Sticky} als Pulverbetttemperatur in der LS-Anlage ab der ein Versintern/bzw. Verklumpen des unbelichteten Pulverbetts stattfindet, $T_{m,Start}$ als gemessene Starttemperatur des Aufschmelzprozesses, $T_{m,Ende}$ als Endtemperatur des Aufschmelzprozesses, $T_{M,0}$ als Gleichgewichtskristallitschmelztemperatur, T_{Detail} als Maximaltemperatur der Schmelze um übermäßiges Aufschmelzen umliegender Pulvers zu verhindern und $T_{Zersetzung}$ als Beginn der Zersetzung des Polymerwerkstoffes, dargestellt.

Zusätzlich wird ein tatsächlich zu erwartender Temperaturverlauf im LS-Prozess dargestellt und Kritik und Einschränkungen zu dem Modell des isothermen Lasersinterns werden aufgezeigt.

Nach der Modellvorstellung des isothermen Lasersinterns verändert sich die Temperatur des Kunststoffes nach dem Vorheizen bei der Laserbelichtung des Bauteilquerschnittes kaum. Das kältere Pulver aus den Vorratsbehältern (1) wird von den Heizstrahlern bis kurz unterhalb der Schmelztemperatur vorgeheizt (2). Der Laser bringt nur die notwendige Energiemenge für den Aufschmelzprozess, also die Schmelzenthalpie ein, ohne die Schmelze dabei deutlich stärker zu erwärmen als das umliegende Pulver (3). Ab diesem Punkt liegen Schmelze und festes Pulver bei der gleichen Temperatur nebeneinander vor (2) und (4). Das Modell geht weiterhin davon aus, dass die Schmelze für den gesamten Baujob im flüssigen Zustand bleibt, solange die Temperatur des Pulverkuchens innerhalb des Sinterfensters liegt. Erst in der Abkühlphase nach Beendigung des Baujobs kühlt der gesamte Pulverkuchen ab und die Bauteile erstarren. Die mit der Kristallisation verbundene Schwindung des Materials (siehe Abbildung 6) erfolgt somit homogen im ganzen Bauteil und es kommt nur zu einer Schrumpfung der Teile, nicht aber zu einem Verzug der einzelnen Schichten im Fertigungsprozess (Curling). Entsprechend des Modells ist eine Verarbeitung des Materials nicht möglich, wenn kein ausreichend breites Sinterfenster vorhanden ist. In diesem Fall kommt es zu einer Rekristallisation der Schmelze im Bauprozess und zu Prozessabbrüchen durch Curling. [Als00]; [SS02]

Untersuchungen haben gezeigt, dass diese vereinfachte Vorstellung des isothermen Lasersinterns nicht vollständig mit dem realen Prozessablauf übereinstimmt. Drummer et al. haben festgestellt, dass bei der Verarbeitung von PA12 bereits innerhalb von 15 - 40 Schichten eine Rekristallisation der Polymerschmelze stattfindet. Dabei spielt nicht nur die zeitabhängige, isotherme Kristallisation unterhalb der Gleichgewichtskristallitschmelztemperatur eine Rolle, sondern auch die Abkühlung der Schmelze bis deutlich unter die eingestellte Pulverbetttemperatur durch das Auftragen einer neuen Schicht kalten Pulvers [DGZ+19]. Chatham et al. kritisieren ebenfalls die Definition des Sinterfensters als Prozessfensters [CLW19]; [CT23]. Drummer und Chatham schlagen vor, für eine genauere Untersuchung des Prozesses isotherme Kristallisationszeitmessungen bei Bauraumtemperatur durchzuführen und weiterhin mittels rheologischer Charakterisierung den Punkt der physikalischen Gelation zu bestimmen. Eine gewisse Überschneidung zwischen Schmelze und Rekristallisationspeak in einer dynamischen DSC-Messung schließt also nicht pauschal die Verarbeitbarkeit eines Pulverwerkstoffes aus [CT23]. Eine weitere Abweichung vom Modell des isothermen Lasersinterns stellt die Erhitzung der Kunststoffschmelze bis deutlich über den gemessenen Schmelzpunkt dar (3). Diese ist in der Praxis oftmals notwendig, um die Viskosität der Schmelze für eine vollständige Koaleszenz zu verringern [SAK+21] (siehe Kapitel 2.3.2.3) Auch wenn die beschriebenen Erkenntnisse von dem Modell des isothermen Lasersinterns abweichen, ist ihnen gemein, dass eine möglichst lange Verzögerung

des Kristallisationsprozesses im Bauprozess notwendig ist, um übermäßigen Bauteilverzug und Prozessabbrüche zu vermeiden.

Weiterhin ist in Bezug auf das Aufschmelzverhalten ein enger Peak mit hoher Schmelzenthalpie von Vorteil. Ein schmaler Peak mit einer geringen Temperaturdifferenz zwischen dem Start des Aufschmelzens und dem vollständigen Aufschmelzen bietet den Vorteil, dass die Schmelze weniger stark erhitzt werden muss, um ein vollständiges Aufschmelzen der Partikel zu gewährleisten. Dazu muss das Polymer in seinen kristallinen Bereichen eine einheitliche Kristallstruktur mit möglichst konstanter Lamellendicke aufweisen [Ehr11]; [SAW14]. Eine hohe Schmelzenthalpie hilft bei der Realisierung einer hohen Kantenschärfe. Wenn der Schmelzprozess mehr Energie benötigt, schmelzen umliegende Partikel weniger stark durch Wärmeleitung aus den aufgeschmolzenen Bereichen auf. Eine hohe Schmelzenthalpie wird durch eine hohe Kristallinität des Kunststoffpulvers erzielt. Diese hängt stark von der Temperaturführung im Pulverherstellungsprozess ab [TZZ20a]; [Oss06]; [Bon14].

Die Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Materials sind intrinsische Größen, die bei gefüllten Polymeren jedoch maßgeblich durch den Füllstoff beeinflusst werden können. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit ist in Bezug auf die Ableitung thermischer Energie in das umliegende Pulver eher unerwünscht, da dies die Kantenschärfe verringern kann. Die Wärmeleitfähigkeit des Pulverbetts ist zusätzlich von der Packdichte und Partikelform abhängig. [Neu17]; [BBO+13]

Bei der Abkühlung eines Polymers aus dem schmelze-flüssigen Zustand kommt es zu einer Änderung des spezifischen Volumens. Diese Änderung kann für Polymere mit einer volumetrischen Dilatometrie bestimmt werden (siehe Abbildung 6). Bei teilkristallinen Thermoplasten kommt es zusätzlich zu der thermischen Dehnung von Schmelze und Feststoff zu einer starken Verringerung des spezifischen Volumens während der Ausbildung der kristallinen Bereiche. In diesen Bereichen sind die Makromoleküle geordnet und dichter gepackt. Somit steigt mit zunehmender Kristallinität auch die Dichte. Mit steigender Kristallinität steigt somit auch die Schwindung des Bauteils. Während eine homogene Schwindung im LS-Prozess mittels Skalierungsfaktoren ausgeglichen werden kann, kann es bei ungleichmäßiger Abkühlung zu Verzug der Bauteile kommen. Ein Material mit geringerer Schwindung ist also grundsätzlich vorteilhaft. Füllstoffe verringern die Schwindung meist signifikant, da sie typischerweise eine geringere thermische Ausdehnung besitzen und kein Phasenübergang stattfindet. [Neu17]; [Oss06]; [BBO+13]

Die Alterung des Kunststoffpulvers im Lasersinterprozess hängt neben der Temperaturhistorie von weiteren Faktoren wie dem Restsauerstoffgehalt innerhalb der Lasersinteranlage ab. Für Füllstoffe, die sich im LS-Prozess inert verhalten, ist keine starke Beeinflussung des Alterungsverhaltens des Polymers im LS-Prozess zu erwarten. Bauteile aus gefüllten

Kunststoffen können jedoch in der Anwendung ein anderes Alterungsverhalten aufweisen als ungefüllte. [Jos19]; [Kum22]; [EP07]

2.3.2.3 Rheologische Eigenschaften

Die Schmelzviskosität und die Oberflächenspannung der Polymerschmelze haben einen starken Einfluss auf die Ausbildung eines porenfreien Schmelzefilms und auf die Oberflächenqualität der fertigen Bauteile. Im Gegensatz zu anderen kunststoffverarbeitenden Verfahren wirkt abseits der Gravitationskraft keine äußere Kraft bzw. Scherung auf die Polymerschmelze bei der Verarbeitung. Entsprechend ist eine niedrige Nullviskosität sowie eine niedrige Oberflächenspannung erforderlich für gute Koaleszenz und die Herstellbarkeit dichter Bauteile. Ein zusätzlicher Einflussfaktor ist dabei die Pulverbettdichte und Partikelform, die das Zusammenfließen der Schmelze ebenfalls beeinflussen [Rie11]; [BBD+19]. Gegenüber dem Einfluss der Oberflächenspannung wird der Einfluss der Nullviskosität als dominierend angesehen. Defekte durch eine zu hohe Oberflächenspannung wie die Bildung einzelner Schmelzetropfen ohne Kontakt miteinander sind eher eine Ausnahme [Sch22]. Da die Einwirkzeit und die Temperaturerhöhung durch die Laserbelichtung kurz sind, spielt die Kombination der rheologischen Eigenschaften der Schmelze bei Bauraumtemperatur und der zeitliche Temperaturverlauf eine wesentliche Rolle für die Koaleszenz und Herstellung dichter Bauteile. Hier findet sich eine der Ursachen, warum die Verarbeitung amorpher Thermoplaste im LS-Verfahren häufig in porösen und spröden Bauteilen resultiert: Die Nullviskosität dieser Materialien nimmt oberhalb der Glasübergangstemperatur nur langsam ab und ist typischerweise zu hoch, um eine vollständige Koaleszenz zu erzielen [NXB+93]; [CBR+99].

Die Nullviskosität einer Kunststoffschmelze kann beispielsweise durch Messung an einem Plattenrheometer ermittelt werden und beträgt für ein häufig verwendetes PA12 LS-Pulver ca. 1400 Pa*s bei einer Temperatur von 210 °C [Sch22]. Im Bereich des Lasersinterns hat sich jedoch die Messung der Schmelzvolumenrate (MVR) etabliert. Diese lässt zwar nur indirekte Rückschlüsse über die Nullviskosität zu, aber ermöglicht eine einfachere Qualitätskontrolle des Pulvers. Da bei Polyamidpulver die Viskosität durch Alterung (Nachkondensation) zunimmt, kann über MVR-Messungen die Schmelzviskosität des Mischpulvers überwacht werden, um Oberflächendefekte wie Organgenhaut im Prozess zu vermeiden [Rüs15].

2.3.2.4 Optische Eigenschaften

Neben den thermischen Eigenschaften des Kunststoffpulvers haben seine optischen Eigenschaften erheblichen Einfluss auf das Aufschmelzverhalten im Lasersinterprozess, da diese die Absorption der Laserenergie und der Energie der Heizstrahler im Material bestimmen. Bei der Belichtung des Bauteilquerschnitts ist das Verhältnis der Umwandlung der

elektromagnetischen Laserstrahlung in thermische Energie (Absorption) und der Transmission der Strahlung in tiefere Schichten des Pulverbetts entscheidend. Die Transmission sollte so hoch sein, dass ausreichend Laserenergie in die tieferliegende Schicht gelangt, um für eine optimale Anbindung zwischen den Schichten zu sorgen. Eine noch höhere Transmission führt jedoch zu einem hohen Übermaß der Bauteile auf der Unterseite. Die Absorption muss entsprechend groß sein, um bei der eingebrachten Laserleistung ein Aufschmelzen des Kunststoffpulvers zu gewährleisten. Eine Reflexion der Laserenergie ist unerwünscht, da diese die notwendige Laserenergiedichte (Andrew-Zahl) steigert und die Effizienz des Prozesses verringert. Ein höherer Reflexionsanteil kann aber in einem gewissen Maß über angepasste Prozessparameter kompensiert werden. [SAW14]; [Sch22]

Die Wellenlänge von CO₂-Lasern, die in kommerziellen LS-Anlagen typischerweise genutzt werden, liegt bei 10,6 µm. Diese Wellenlänge liegt im sogenannten Fingerprintbereich der meisten Polymerwerkstoffe, da aliphatische Kohlenwasserstoffbindungen (C-H) in diesem Frequenzbereich typischerweise Resonanzschwingungen aufweisen. In diesem Fall liegt ein hoher Absorptionsgrad vor. Weiterhin können Additive genutzt werden, um die Absorption im Spektralbereich der verwendeten Laserquelle zu erhöhen. Hierfür wird z.B. Ruß eingesetzt. Zudem können auch Füllstoffe, wie z.B. Glaskugeln die Absorption erhöhen. [SLP09]; [Sch22]; [CLW19]

Die materialspezifischen Absorptions-, Reflexions- und Transmissionswerte sind temperaturabhängig und ändern sich beim Phasenübergang der Pulverschicht von fest nach flüssig deutlich. Zusätzlich werden sie von Effekten wie diffuser Streuung und Brechung im Pulverbett beeinflusst. Messungen haben gezeigt, dass die Transmission bei einer Wellenlänge von 10,6 µm in einem Pulverbett aus Polyamidpulver deutlich nach dem Aufschmelzen zunimmt, da die kristallinen Bereiche im Polymer aufgelöst werden und die Brechung an rauen Partikeloberflächen wegfällt. [LSB+15]; [HLB+18]

2.3.3 Herstellungsverfahren für ungefüllte Kunststoffpulver

Zur Pulverherstellung erscheint es naheliegend Kunststoffgranulat mittels mechanischen Zerkleinerungsverfahren wie dem Mahlen oder Häckseln zu Kunststoffpulver zu verarbeiten. Thermoplaste sind jedoch oberhalb der Glasübergangstemperatur aufgrund ihres zähen, viskoelastischen Materialverhaltens nur schwer mechanisch zu zerkleinern. Das Kunststoffgranulat wird deshalb vor der Zerkleinerung stark heruntergekühlt und somit versprödet. Dazu kommt oftmals Flüssigstickstoff zum Einsatz. Anschließend erfolgt die Zerkleinerung beispielsweise in Prall- oder Kugelmøhlen. Kryogene Mahlverfahren sind universell einsetzbar und für die Zerkleinerung unterschiedlichster Kunststoffe geeignet. Problematisch ist jedoch, dass bei der Zerkleinerung eine unregelmäßige Partikelform mit scharfkantigen Ecken entsteht und nur ein mäßiger Anteil der Partikel im Zielbereich zwischen 20 – 100 µm liegt. Dieser wird mittels Klassierverfahren extrahiert. Das Grobgut kann erneut

gemahlen werden, das Feingut muss jedoch verworfen werden. Die unregelmäßige Partikelform des kryogemahlten Pulvers resultiert in einer schlechteren Fließfähigkeit und einer geringen Pulverbettdichte. Um das Pulver dennoch verarbeiten zu können, ist die Zugabe von Fließhilfsmitteln und eventuell der Einsatz von Nachverrundungsprozessen erforderlich. [FAL23]; [CLW19]; [SSB+15]

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Kunststoffpulver ist das Ausfällen aus einer Lösung. Kunststoffgranulat wird unter hohem Druck und Temperatur in einem Lösemittel gelöst und es wird eine gesättigte Lösung hergestellt. Für die Herstellung des verbreiteten PA12-Pulvers kommt beispielsweise Ethanol als Lösemittel zum Einsatz, das unter entsprechendem Druck auf Temperaturen über 140°C erhitzt wird. Durch Abkühlen und/oder Abzug von Lösemittel unter gleichzeitigem Rühren entsteht eine übersättigte Lösung aus welcher der Kunststoff partikelförmig auskristallisiert. Über die Abkühlrate und die Rührgeschwindigkeit kann die Partikelgröße beeinflusst werden. Die so hergestellten Partikel weisen eine ausreichende Sphärizität und eine glatte Partikeloberfläche auf. Das Pulver ist entsprechend gut fließfähig. Durch die langsame Abkühlgeschwindigkeit entsteht eine hohe Kristallinität mit hoher und homogener Lammellengröße. Aufgrund der resultierenden hohen Schmelztemperatur ergibt sich typischerweise ein breites Temperaturfenster für die Verarbeitung. Das aktuell am häufigsten genutzte PA12-Pulver wird von Evonik in diesem Verfahren hergestellt. Weiterhin bietet Evonik ein PA613-Pulver an, das ebenfalls durch Fällung hergestellt wird. Nachteilig an der Pulverherstellung im Fällungsprozess ist, dass das Verfahren nicht für alle Kunststoffe geeignet ist, da ein entsprechendes Lösemittel benötigt wird. Allgemein handelt es sich um einen komplexen Prozess, bei dem viel Lösemittel notwendig ist, das zusätzlich unter hohem Druck und Temperatur gehandhabt werden muss. [BW98]; [MHS80]; [Sch22]; [TZZ20a]

Ein anderer Ansatz ist es, direkt während der Polymerisationsreaktion Partikel in der gewünschten Form und Größe herzustellen. Bei diesem Ansatz der Emulsions-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation werden feste oder flüssige Monomere in einer flüssigen Phase dispergiert oder gelöst. Diese werden dann zur Reaktion gebracht, sodass sich Polymerpartikel in der flüssigen Phase bilden. Es lassen sich Partikel mit hoher Sphärizität und glatter Oberfläche herstellen, die eine gute Rieselfähigkeit aufweisen. Der Prozess ist jedoch wie auch das Ausfällen ein aufwendiges Verfahren und nicht für alle Kunststofftypen geeignet. [Sch22]

Mit den genannten Verfahren wird der überwiegende Anteil der am Markt verfügbaren kommerziellen Lasersinterpulver hergestellt. Sowohl in der Forschung als auch in der Industrie wird jedoch an einer Vielzahl weiterer Herstellungsverfahren für Kunststoffpulver gearbeitet. Ziel ist es, die Kosten zu senken und gleichzeitig gute Pulvereigenschaften für den Lasersinterprozess zu erreichen. Zu nennen sind hier beispielsweise Schmelzemulgieren, Schmelzspinnen und Sprühtrocknen. Auch am DMRC wird aktiv an neuen Methoden für

die Herstellung ungefüllter Kunststoffpulver geforscht. In diesem Zusammenhang werden beispielweise der PGSS- und der FEA-Prozess untersucht. [RKK+22b]. [CT23]; [Sch22]; [RKK+22b]

2.3.4 Übersicht über kommerziell verfügbare LS-Materialien

Wie in den vorausgehenden Kapiteln dargelegt wurde, stellt der Lasersinterprozess sehr spezifische Anforderungen an das Ausgangsmaterial. Zusätzlich ist die Herstellung von Kunststoffpulver mit einer geeigneten Partikelgröße und Partikelform ein aufwändiger Prozess, der entsprechendes Knowhow erfordert. Aus diesen Gründen ist die Materialvielfalt für den Lasersinterprozess nach wie vor eingeschränkt und die Materialpreise sind vergleichsweise hoch. [Sch22]; [RKK+22a]

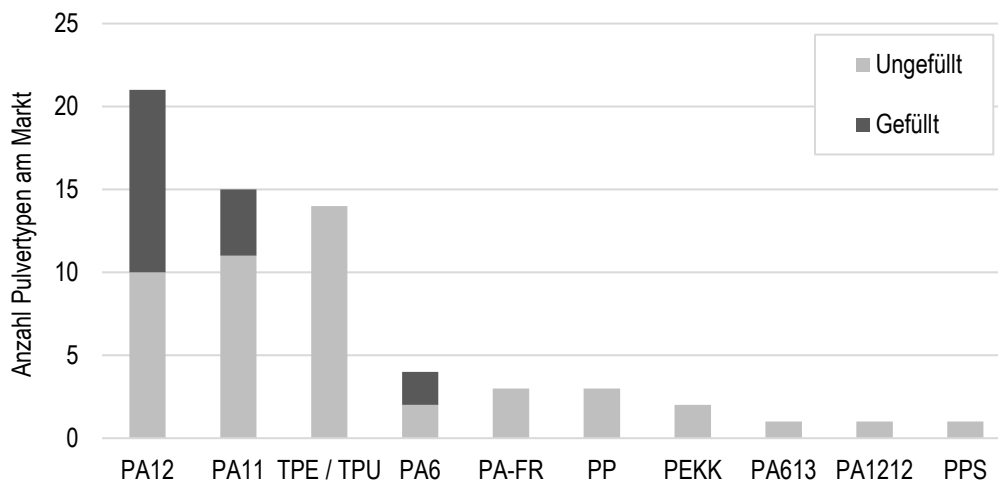


Abbildung 10: Kommerziell verfügbare Lasersinterwerkstoffe großer Materialhersteller (EOS, ALM Europe, 3D-Systems, Evonik, BASF, Arkema, Prodways, Farsoon, Lehmann&Voss) nach [Sch22]

Verlässliche Daten über die Marktanteile unterschiedlicher Kunststoffpulvertypen sind nur schwer zu erhalten. An dieser Stelle soll deshalb eine Analyse von Schmid aufgegriffen werden, der die in Deutschland verfügbaren Lasersintermaterialien großer Materialhersteller aufgeführt hat (siehe Abbildung 10). Dabei wird jedoch keine Absatzmenge berücksichtigt, sondern nur die Anzahl der angebotenen Pulversorten. Es ist gut zu erkennen, dass neben dem ursprünglichen Lasersinterwerkstoff PA12 inzwischen auch eine Vielzahl von PA11-Pulvern verfügbar ist. PA11 bietet im Vergleich zu PA12 eine gesteigerte Duktilität. Es wird davon ausgegangen, dass PA11 und PA12 zusammen im Jahr 2022 nach wie vor ca. 90% des insgesamt verkauften Lasersintermaterials ausgemacht haben [Sch22]. Zusätzlich sind unterschiedliche thermoplastische Elastomere auf TPE- und TPU-Basis verfügbar, die z.B. für den Druck von Schuhsohlen Anwendung finden. PA6-Werkstoffe führen nach wie vor eher ein Nischendasein, da sie aufgrund der höheren

Verarbeitungstemperatur nicht auf Standardanlagen wie der EOS P396 verarbeitet werden können. Eine Alternative stellt hier das PA613-Material von Evonik dar, das speziell für das Lasersinterverfahren entwickelt wurde und einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt und eine geringere Wasseraufnahme aufweist als ein PA6. Polypropylen findet insbesondere Anwendung, wenn die besonders gute Chemikalienbeständigkeit dieses Kunststoffes benötigt wird. Der Hochleistungsthermoplast PEKK kann nur auf speziellen Anlagen verbunden mit immensen Material- und Anlagenkosten verarbeitet werden. Sein Einsatz begrenzt sich daher auf Sonderanwendungen. Für PA12, PA11 und PA6 sind einige gefüllte kommerzielle Materialien verfügbar. Bei diesen Materialien handelt es sich meistens um Trockenmischungen eines Polymerpulvers beispielsweise mit Glaskugeln, Metallpulver, Mineralfüllstoffen oder Carbonfasern. Verglichen mit dem Markt für Spritzgusswerkstoffe sind also nur wenige gefüllte Materialsorten verfügbar. Diese finden im Vergleich zu den ungefüllten Materialien bisher auch mengenmäßig weniger Anwendung. [Sch22]

Nach der Durchführung gemeinsamer Forschungsprojekte zu gefüllten Materialien mit dem DMRC, hat Evonik kürzlich angekündigt, zusammen mit Lehvoss an einer gefüllten Variante des PA613-Pulvers zu arbeiten [Evo23].

2.4 Kunststoff-Füllstoff-Verbundwerkstoffe

Die allgemeine Definition von Verbundwerkstoffen besagt, dass diese aus zwei oder mehr Phasen bestehen, die nicht ineinander löslich sind. Ihre Eigenschaften sind für spezifische Anwendungen optimiert und makroskopisch betrachtet quasihomogen. Weiterhin müssen sich die Phasen hinsichtlich der relevanten Eigenschaft um mindestens Faktor drei unterscheiden und der Anteil beider Phasen muss größer sein als 10 Massenprozent [DEE+12]; [EHE08]. Verbundwerkstoffe aus Kunststoffen und Füllstoffen werden gezielt eingesetzt, um die Eigenschaften des Basispolymers für die jeweilige Anwendung zu modifizieren. Ziel kann dabei beispielsweise die Erhöhung der Festigkeit und Steifigkeit, die Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit oder eine Reduktion der Materialkosten sein. Je nachdem, welche Eigenschaften des Kunststoff-Füllstoff-Verbundes modifiziert werden sollen, kommen unterschiedliche Füllstoffe zum Einsatz. [MS16]; [Kai21]

2.4.1 Füllstoffe

Mit dem Begriff Füllstoff wird ein breites Spektrum an Materialien abgedeckt. Verschiedene Autoren definieren Füllstoffe als natürliche oder synthetische Partikel, die sich nicht im Basispolymer lösen oder bei der Verarbeitung mit diesem reagieren und nicht flüchtig sind. Folglich bildet sich eine Matrix aus Polymer und Füllstoff mit eindeutigen Grenzflächen. Füllstoffe werden meistens mit einem relativ hohen Mengenanteil in Kunststoffen verwendet, der teilweise sogar über 50 % liegt. Der Mengenanteil von Füllstoffen kann entweder als Massen- oder Volumenanteil angegeben werden. Beim Vergleich von Füllstoffen mit

unterschiedlicher Dichte ist der Volumenanteil die bessere Vergleichsgröße. Ab einem Massenanteil von 5 % spricht man im Allgemeinen von Füll- oder Verstärkungstoffen und nicht mehr von Additiven. Es gibt jedoch einige Ausnahmefälle von dieser Regel. So spricht man beispielsweise von Nanofüllstoffen und nicht von Nanoadditiven, auch wenn der Massenanteil bei diesen häufig unter 5 % liegt. [BBO+13]; [Kai21]; [Xan05]

Füllstoffe können nach unterschiedlichen Kriterien klassifiziert werden. Ein häufig genutzter Ansatz ist die Gliederung nach Partikelform. Es existieren kugelförmige, würfelförmige, plättchenförmige, stäbchenförmige und unregelmäßige Füllstoffpartikel. Zur näheren Beschreibung der Partikelform wird oftmals das Aspektverhältnis zusätzlich zur Grundform angegeben. Das Aspektverhältnis A_r ist definiert als das Verhältnis der Länge entlang der größten Ausdehnung l_{max} zu der Länge entlang der kleinsten Ausdehnung l_{min} . [Mon22]

$$A_r = \frac{l_{max}}{l_{min}} \quad (3)$$

Kugelige Füllstoffe haben dementsprechend ein Aspektverhältnis von 1. Bei plättchenförmigen Füllstoffen ist das Aspektverhältnis entsprechend definiert durch die Dicke und den Durchmesser und liegt meist zwischen 5 und 100. Das Aspektverhältnis von Fasern ist definiert als Länge zu Durchmesser und beträgt mindestens 10 bis hin zu nahezu unendlich für Endlosfasern. [BBO+13]

Tabelle 2-2: Klassifizierung unterschiedlicher Füllstoffe nach Form und Aspektverhältnis nach [BBO+13]; [Xan05]

Form	Aspektverhältnis	Füllstoffe
Kugel	1	Glaskugeln, Glashohlkugeln, Silikat-kugeln, Metallkugeln, Keramik-kugeln
Würfel	1	Kalziumkarbonat, Feldspat
Quader	2 – 4	Bariumsulfat, Silikate
Plättchen	5 – 100 +	Glimmer, Talkum, Kaolin, Aluminiumhydroxid
Faser	> 10	Asbest, Wollastonit, Whisker, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Naturfasern, Carbon-Nanotubes (CNT)

Zusätzlich zur Form der Füllstoffpartikel ist oftmals die Größe der Partikel relevant für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes. Die Korngrößenverteilung kann beispielsweise mittels Siebanalysen und statischen oder dynamischen Bildauswertungsverfahren ermittelt werden. Da die Partikel nicht alle gleich groß sind, gibt man eine Größenverteilung an. Kleinere Partikel haben eine größere Oberfläche bezogen auf ihr Volumen. Dieses Verhältnis wird auch spezifische Oberfläche genannt. In konventionellen Kunststoffverarbeitungstechnologien hat sich gezeigt, dass eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei gleichem Füllstoffanteil tendenziell Festigkeit, Steifigkeit und Schlagzähigkeit erhöhen.

Kleinere Partikel neigen allerdings stärker zur Agglomeration, dementsprechend ist die Dosierung und Dispergierung schwieriger. [Mon22]

Eine weitere Möglichkeit ist die Einteilung von Füllstoffen entsprechend ihrer Funktion im Kunststoff. Füllstoffe, die nur zur Senkung des Materialpreises hinzugegeben werden, bezeichnet man als inaktive Füllstoffe. Alle anderen Füllstoffe sind dementsprechend aktive Füllstoffe. Aktive Füllstoffe können z.B. die mechanischen Eigenschaften verändern, die elektrische oder thermische Leitfähigkeit verbessern, die Schwindung reduzieren, die Verschleißigenschaften verbessern, die Wärmeformbeständigkeit erhöhen oder verbesserte Flammsechutzeigenschaften bieten. [Xan05]

2.4.2 Gesundheitsgefahren faseriger Füllstoffe

Asbestfasern wurden in der Vergangenheit vielfach als kostengünstiger Füllstoff zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Temperaturbeständigkeit von Kunststoffen eingesetzt. Bei den Fasern handelt es sich um natürliche Silikate, die durch Vermahlung des entsprechenden Gesteins freigelegt werden können. Es handelt sich um Faserbüschel mit einem Durchmesser zwischen 0,75 und 4 μm , die aus Primärfasern mit einem Durchmesser zwischen 30 und 200 nm bestehen. Die Länge dieser Fasern liegt typischerweise zwischen 1 und 70 μm . Erst später wurde die große Gesundheitsgefahr durch die Lungengängigkeit und Kanzerogenität der Fasern erkannt und der Einsatz von Asbest in den meisten Ländern verboten. Dennoch sind nach Schätzungen der WHO im Jahr 2014 107.000 Menschen an den Folgen von durch Asbest ausgelöstem Lungenkrebs gestorben. [PKS85]; [Wor14]; [Wor24]

Es geht allerdings nicht nur von Asbestfasern eine Gesundheitsgefahr aus. Nach WHO-Definition sind anorganische Fasern mit einem Durchmesser von weniger als 3 μm und einem Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis von mehr als 3 als potenziell gesundheitskritisch zu betrachten, wenn diese ungebunden vorliegen und somit lungengängig sind. Diese Fasern werden entsprechend der CLP-Gefahrstoffverordnung in drei Gruppen klassifiziert, wenn sie kanzerogen sind oder Hinweise darauf bestehen. So fallen künstlich hergestellte, einkristalline, anorganische Fasern aus Aluminiumoxid, Siliziumkarbid und Kaliumtitanaten beispielsweise in die Kategorie 1B, da hinreichend gesicherte Erkenntnisse zur Kanzerogenität bestehen. Wollastonitfasern haben z.B. keine CLP-Einstufung. [Bun16]; [Eur08]

Die Gesundheitsrisiken von Carbon-Nanotubes hängen stark von Ihrer Struktur und Oberflächenchemie ab. Studien haben eine kanzerogene Wirkung von Carbon-Nanotubes nachgewiesen, wenn ihre Länge größer als 20 μm ist. Jedoch können auch von kürzeren Carbon-Nanotubes Gesundheitsgefahren ausgehen. Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht nur faserige Nanofüllstoffe gesundheitsgefährdend sein können, sondern dass beispielsweise Graphen und Nanoclays ebenfalls erbgutverändernde Eigenschaften aufweisen können. [ZOO+19]

Bei der Auswahl von Füllstoffen sollte dementsprechend die Gesundheitswirkung berücksichtigt werden. Besonders bei der Verarbeitung im ungebundenen Zustand können diese Füllstoffe kanzerogen sein und entsprechende Schutzmaßnahmen sind zu treffen. Eine spanende Weiterverarbeitung oder Zerstörung des Bauteils können jedoch auch nach der Verarbeitung Gefahren bergen.

2.4.3 Mechanische Eigenschaften von gefüllten Kunststoffen

Füllstoffe, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden, werden auch Verstärkungsstoffe genannt. Man unterscheidet zwischen Verstärkungsstoffen mit kleinem Aspektverhältnis und solchen mit großem. Sphärische Füllstoffe mit kleinem Aspektverhältnis wie Glaskugeln können den Elastizitätsmodul, die Druckfestigkeit, die Wärmeformbeständigkeit und die Härte erhöhen. Die Zugfestigkeit kann typischerweise nicht signifikant verbessert werden. Die resultierenden Bauteileigenschaften sind nicht abhängig von der Partikelorientierung und dementsprechend isotrop, wenn das Verarbeitungsverfahren keine Anisotropie verursacht. Sphärische Füllstoffe beeinflussen die Schmelzviskosität weniger stark als Füllstoffe mit größerem Aspektverhältnis [MPS14]. Dafür können Füllstoffe mit größerem Aspektverhältnis wie z.B. Fasern zusätzlich zu den genannten Eigenschaftsverbesserungen auch die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes verbessern. Bei einer geordneten Ausrichtung der Fasern ergeben sich jedoch unterschiedliche Eigenschaften entlang der Faserrichtung und quer dazu. [MS16]

Der Einfluss von Endlosfasern auf den Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes ist relativ einfach zu beschreiben. Liegen die Fasern parallel zur Lasttrichtung (siehe Abbildung 11 Fall 7) liegt eine mechanische Parallelschaltung vor. Unter der Annahme, dass die Fasern benetzt sind, perfekte Haftung zwischen den Fasern und der Matrix vorliegt und dementsprechend die Spannung der äußeren Last in die Fasern übertragen werden kann, erfahren Faser und Matrix die gleiche Dehnung. Die Steifigkeit des Verbundwerkstoffes für eine parallele Last (E_{cl}) kann dementsprechend aus dem Elastizitätsmodul der Fasern (E_f), dem Elastizitätsmodul der Matrix (E_m) und dem Füllstoffvolumenanteil (V_f) berechnet werden.

$$E_{cl} = V_f E_f + (1 - V_f) * E_m \quad (4)$$

Die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes parallel zur Ausrichtung der Endlosfasern ($\sigma_{cl,u}$) kann ebenfalls theoretisch beschrieben werden. Dafür muss abermals gelten, dass perfekte Haftung vorliegt und dementsprechend die Spannung aus dem Krafteinleitungspunkt in die Fasern übertragen wird, bis diese reißen, wenn ihre maximale Bruchdehnung überschritten wird. Dabei gibt σ_{fu} die Zugfestigkeit der Fasern an und σ_m die Spannung in der Matrix bei der Dehnung, bei der die Fasern brechen. Der Zusammenhang gilt nur unter der Voraussetzung, dass die Bruchdehnung der Fasern geringer ist als die des Matrixmaterials

und das die maximale Zugfestigkeit am Versagenspunkt der Fasern erreicht wird. Diese Annahmen treffen aber im Allgemeinen auf Endlosfaserverstärkte Verbundstoffe zu.

$$\sigma_{cl,u} = V_f \sigma_{fu} + (1 - V_f) \cdot \sigma_m \quad (5)$$

Wenn angenommen wird, dass unzureichende, beziehungsweise keine Haftung zwischen Fasern und Matrix vorliegt, überträgt nur die Matrix Kräfte, bis sie bei ihrer maximalen Zugfestigkeit ($\sigma_{m,u}$) versagt. Gegenüber dem ungefüllten Material sinkt die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes, da der Querschnitt der Matrix durch den Füllstoff reduziert ist.

$$\sigma_{cl,u} = (1 - V_f) \cdot \sigma_{m,u} \quad (6)$$

Die genaue Beschreibung der Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes quer zur Faserrichtung (siehe Abbildung 11 Fall 2) ist bereits deutlich komplexer als entlang der Faserrichtung, da durch den runden Querschnitt der Fasern ein inhomogenes Spannungsfeld entsteht. Für die analytische Beschreibung wird angenommen, dass perfekte Haftung zwischen Fasern und Matrix herrscht, die Fasern homogen verteilt sind und vereinfacht betrachtet die gleiche Spannung in der gesamten Matrix und den Fasern vorliegt. In der Realität trifft diese Annahme jedoch durch die Dehnungsbehinderung der Matrix durch die Fasern nicht zu. Unter Annahme dieser Vereinfachungen liegt eine mechanische Reihenschaltung vor und die Steifigkeit des Verbundes quer zur Faserrichtung (E_{ct}) kann wie folgt berechnet werden:

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \quad (7)$$

Wenn nicht alle Fasern parallel vorliegen, lässt sich der E-Modul abschätzen, indem der Wert für die longitudinale und transversale Richtung miteinander verrechnet werden. Die Abschätzung bei einer zweidimensionalen zufälligen Faseranordnung ($E_{c,2D}$) oder einer dreidimensionalen zufälligen Faseranordnung ($E_{c,3D}$) kann mit folgenden Gleichungen vorgenommen werden [Xan05]:

$$E_{c,2D} = \frac{3}{8} \cdot E_{cl} + \frac{5}{8} \cdot E_{ct} \quad (8)$$

$$E_{c,3D} = \frac{1}{5} \cdot E_{cl} + \frac{4}{5} \cdot E_{ct} \quad (9)$$

Neben der vorgestellten Mischungsregel für Endlosfasern wird in Abbildung 11 zusätzlich die Auswirkung von Kurzfasern und sphärischen Füllstoffpartikeln auf den Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes dargestellt. Die Werte liegen zwischen denen der transversalen und longitudinalen Lasttrichtung von Endlosfasern. Aufgrund des inhomogenen Spannungsfeldes und des Einflusses der Füllstoff-Matrix-Haftung ist die genaue Berechnung nicht trivial. Es existieren unterschiedlicher Modelle verschiedener Autoren [Man77]; [MBB97];

[HK76]; [Ker56]; [Has62]; [HS63]; [LN70]; [CL79]. Allen Modellen für sphärische Füllstoffe ist dabei gemein, dass die Größe der Kugeln keinen Einfluss hat und perfekte Haftung angenommen wird. Es existieren auch komplexere Modelle für kurzfasergefüllte Kunststoffe, bei denen das Aspektverhältnis Berücksichtigung findet, jedoch gehen auch diese Modelle davon aus, dass es nicht zu einer Ablösung des Kunststoffes von den Fasern kommt. An dieser Stelle soll für Kurzfasern ein Modell von Halpin und Tsai und für sphärische Füllstoffe von Hashin vorgestellt werden.

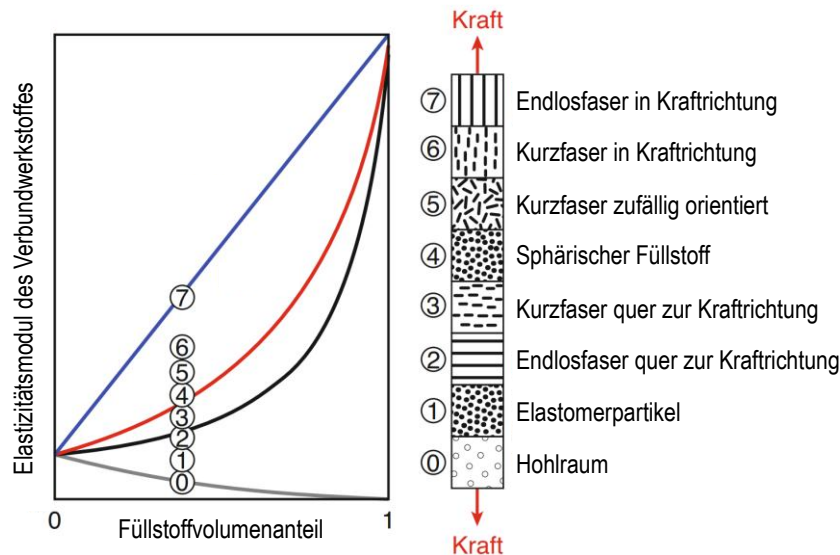


Abbildung 11: Qualitativer Einfluss unterschiedlicher Füllstoffe auf den Elastizitätsmodul eines Verbundwerkstoffes bei idealer Haftung zwischen Füllstoff und Matrix nach [BBO+13] und [OM95]

Der Modellansatz von Hashin beruht auf der Änderung der Dehnungsenergie eines belasteten Körpers durch das Einbringen von sphärischen Einschlüssen eines anderen Materialtyps. Für die Aufstellung des Modells nimmt Hashin an, dass perfekte sphärische Füllstoffpartikel von einer Kugel aus Matrixmaterial umschlossen sind. Der Füllstoff ist also optimal mit Matrixmaterial benetzt und es wird optimale Haftung angenommen. Weiterhin wird angenommen, dass der Abstand der Füllstoffpartikel so groß ist, dass diese sich nicht gegenseitig beeinflussen und dass die Füllstoffpartikel klein im Verhältnis zu den Außenmaßen des gesamten Körpers sind. Unter diesen Annahmen löst Hashin das Integral der elastischen Formänderungsenergie mit dem Minimalenergieprinzip und erhält so einen Ausdruck zur Berechnung des Kompressionsmoduls K_c des Verbundwerkstoffes [Has62]:

$$\frac{K_c}{K_m} = 1 + \frac{3(1-\nu_m)\left(\frac{K_f}{K_m}-1\right)V_f}{2(1-2\nu_m)+(1+\nu_m)\left[\frac{K_f}{K_m}-\left(\frac{K_f}{K_m}-1\right)V_f\right]} \quad (10)$$

K_f steht dabei für das Kompressionsmodul des Füllstoffes, K_m und ν_m beschreiben das Kompressionsmodul und die Querkontraktionszahl des Matrixmaterials.

Die Auflösung der Verschiebungsenergie zur Ermittlung des Schubmoduls ist komplexer als für das Kompressionsmodul, da hier keine radiale Symmetrie des Spannungszustandes herrscht. Für das Schubmodul G_C des Verbundes hat Hashin eine heuristische Lösung ermittelt (siehe Gleichung 11).

$$\frac{G_C}{G_m} = 1 + \frac{15(1-\nu_m)\left(\frac{G_f}{G_m}-1\right)V_f}{7-5\nu_m+2(4-5\nu_m)\left[\frac{G_f}{G_m}-\left(\frac{G_f}{G_m}-1\right)V_f\right]} \quad (11)$$

$$E = \frac{9 \cdot K \cdot G}{3 \cdot K + G} \quad (12)$$

Über den bekannten Zusammenhang des Schubmoduls und des Kompressionsmoduls kann im Anschluss der Elastizitätsmodul des Verbundes berechnet werden (siehe Gleichung 12) [Has62]. Unter den gegebenen Vereinfachungen und Annahmen sind dafür nur die Kompressionsmodule, Schubmodule und Volumenanteile des Matrixwerkstoffes und des Füllstoffes notwendig. Praktische Erfahrungen mit partikelgefüllten Kunststoffen, die in konventionellen Verfahren verarbeitet werden, haben jedoch gezeigt, dass mit abnehmendem Durchmesser der Füllstoffpartikel die mechanischen Eigenschaften des Verbundes tendenziell verbessert werden. Diese Beobachtung kann über das größere Verhältnis von Füllstoffoberfläche zu Füllstoffvolumen von kleineren Partikeln erklärt werden. [NL94]

Für einen kurzfasergefüllten Kunststoff eignet sich beispielweise der Modellansatz von Halpin und Tsai. Der Modellansatz beruht wie auch die Mischungsregel für Endlosfasern zunächst auf der Annahme, dass alle Fasern entweder parallel oder orthogonal zur Lastrichtung liegen. Für Verbundwerkstoffe mit zufällig verteilter Faserorientierung erfolgt eine Interpolation mittels Gewichtungsfaktoren zwischen den Extremwerten für parallele und orthogonale Ausrichtung. Weiterhin wird angenommen, dass optimale Benetzung und Haftung zwischen Fasern und Matrix vorliegt und alle Fasern das gleiche Längen-zu-Durchmesserverhältnis ($\frac{L}{D}$) aufweisen. In diesem Fall kann der Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes (E_{cl}) mit Fasern parallel zur Lastrichtung entsprechend den Gleichungen 13 und 14 berechnet werden [HK76].

$$E_{cl} = E_m \frac{1 + \frac{2 \cdot L}{D} \cdot \eta_l \cdot V_f}{1 - \eta_l \cdot V_f} \quad (13)$$

$$\eta_l = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \frac{2 \cdot L}{D}} \quad (14)$$

Neben dem Längen-zu-Durchmesserverhältnis sind die E-Module von Faser (E_f) und Matrix (E_m) und der Füllstoffvolumenanteil (V_f) Eingangsgrößen des Modells. Sind die Fasern transversal zur Belastungsrichtung ausgerichtet, kann der entsprechende Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes (E_{ct}) mit den Gleichungen 15 und 16 berechnet werden.

$$E_{ct} = E_m \frac{1+2\eta_t \cdot V_f}{1-\eta_t \cdot V_f} \quad (15)$$

$$\eta_t = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2} \quad (16)$$

Sind alle Fasern parallel zueinander und senkrecht zur Lastrichtung ausgerichtet, spielt das Aspektverhältnis der Fasern entsprechend des Modells keine Rolle für den Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes. Ähnlich wie bei der Mischungsregel für Endlosfasern können Werte für den Elastizitätsmodul bei zufälliger Verteilung der Faser aus den Grenzwerten E_{ct} und E_{cl} berechnet werden. Dazu werden die Werte mit dem Vorfaktor a gewichtet, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann.

$$E_{c,2D/3D} = a \cdot E_{cl} + (1 - a) \cdot E_{ct} \quad (17)$$

Zur Modellierung von Fasern, die zufällig in der Ebene verteilt sind, ist im Halpin Tsai Modell ein Wert von $a = 0,375$ zu nutzen. Bei einer dreidimensionalen zufälligen Orientierung der Fasern beträgt der Wert für $a = 0,184$. [HK76]

2.4.4 Füllstoff-Matrix-Haftung und Haftvermittler

Die entscheidende Bedeutung der Haftung zwischen Füllstoff und Matrixmaterial wurde bereits bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen in Kapitel 2.4.3 deutlich. Nur wenn eine ausreichend hohe Haftung zwischen dem Matrixmaterial und dem Füllstoff besteht, können die Kräfte übertragen und die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Bei unzureichender Haftung wirkt der Füllstoff als Schwachstelle, da er keine Kräfte überträgt und den Matrixquerschnitt verringert. Bei Füllstoffen mit geringen Aspektverhältnis ist die Haftung besonders kritisch, da hier nur wenig Oberfläche zur Verfügung steht, um die Kräfte aus dem Matrixmaterial zu übertragen. Während die Krafteinleitung bei Fasern, die in Richtung einer Zugbelastung ausgerichtet sind, größtenteils über Scherkräfte erfolgt, wirken auf partikelförmige Füllstoffe unter Zugbelastung vor allem Normalspannungen. [Xan05]

Die Ausbildung einer ausreichend hohen Füllstoff-Matrix-Haftung erfordert zum einen eine vollständige Benetzung des Füllstoffes mit Matrixpolymer und zum anderen die Ausbildung einer stabilen Verbindung zwischen beiden Materialien [MS16]. Die Benetzung der Füllstoffoberfläche durch Polymerschmelze kann anhand der Youngschen-Gleichung beschrieben werden.

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_1 - \gamma_{12}}{\gamma_2} \quad (18)$$

Wie in Abbildung 12 dargestellt, ergibt sich der Kontaktwinkel θ eines Polymertropfens auf einer Füllstoffoberfläche aus der Oberflächenenergie des Füllstoffes (γ_1), der Oberflächenenergie der Kunststoffschmelze (γ_2) und der Grenzflächenenergie von Füllstoff und Polymerschmelze (γ_{12}). Im Normalfall ist die Oberflächenenergie eines anorganischen Füllstoffes (γ_1) höher als die Oberflächenenergie der Kunststoffschmelze (γ_2). [Xan05]

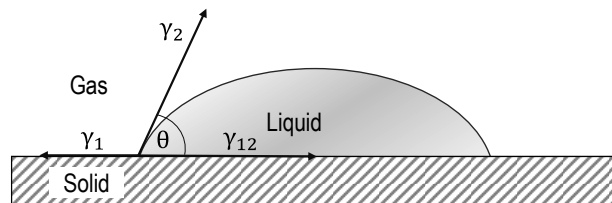


Abbildung 12: Grenzflächenspannungen für einen Tropfen Polymerschmelze auf einer Füllstoffoberfläche

Die Grenzflächenenergie von Polymerschmelze und Füllstoff (γ_{12}) kann beispielsweise mit der Good-Girifalco-Gleichung abgeschätzt werden (siehe Gleichung 19). Dabei ist die Größe ϕ ein Wechselwirkungsparameter der zwischen null und eins liegt. Für Oberflächen mit ähnlicher Polarität ist ϕ groß, bei stark gegensätzlicher Polarität geht ϕ gegen null. Somit ist die Grenzflächenspannungen zwischen Oberflächen ähnlicher Polarität geringer und der Benetzungswinkel wird kleiner. Bei einer optimalen Benetzung beträgt der Kontaktwinkel nahezu 0° . Verunreinigungen der Füllstoffoberfläche können der Benetzung entgegenwirken. [Xan05]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \phi \sqrt{\gamma_1 * \gamma_2} \quad (19)$$

Neben der Benetzung muss der Haftungsmechanismus zwischen Kunststoff und Füllstoff berücksichtigt werden. Zwischen chemisch verschiedenen Materialien wie Polymere (z.B. PA) und Füllstoffe (z.B. Glas) können im Normalfall keine stabilen, kovalenten Bindungen aufgebaut werden. Ohne eine Modifikation des Materials können nur zwischenmolekulare Kräfte wie Van-der-Waals-Kräfte oder Dipolkräfte wirken. Zusätzlich kann es auf rauen Füllstoffoberflächen zu einer mechanischen Verklammerung des Kunststoffes kommen. Um die chemische Anbindung zu verbessern, wird oftmals eine Oberflächenmodifikation des Füllstoffes vorgenommen. Teilweise wird auch das Polymer selbst mit funktionalen Gruppen für die Bindung modifiziert. Als Haftungsverstärker auf anorganischen Füllstoffoberflächen wie Glas oder Mineral werden häufig Silane oder Titanate eingesetzt. [Xan05]

Silane besitzen funktionale Gruppen mit unterschiedlicher chemischer Kompatibilität und können somit z.B. als Bindeglied zwischen einer anorganischen Glasoberfläche und einem organischen Polyamid-Molekül wirken. Die Abgangsgruppen werden bei der Reaktion mit der Glasoberfläche hydrolysiert. Bei den Abgangsgruppen handelt es sich meistens um Alkoxygruppen. Die Reaktion eines Alkoxysilans mit einer Glasoberfläche in wässriger Lösung ist in Abbildung 13 dargestellt.

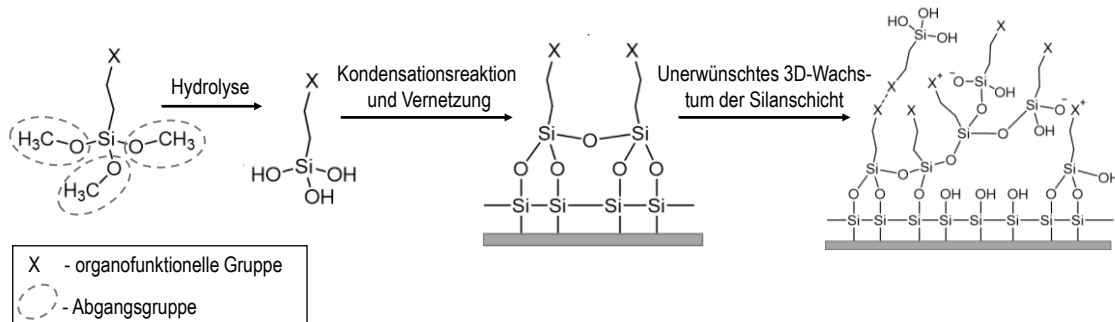


Abbildung 13: Reaktion eines Alkoxysilanes mit einer gereinigten Glasoberfläche in wässriger Lösung nach [BÖI03]

Die organofunktionelle Gruppe kann entsprechend der Kompatibilität zum Polymer gewählt werden. Für Polyamide werden beispielsweise häufig Aminosilane eingesetzt. Die Aminogruppe des Silans kann eine kovalente Bindung mit der Carboxylgruppe am Ende eines Polyamid-Makromoleküls ausbilden. Dementsprechend wird eine stabile, wasser- und chemikalienbeständige, kovalente Bindung aufgebaut. Ohne Verwendung eines Aminosilans als Haftvermittler kann Polyamid über polare Wechselwirkungskräfte zwischen den Carbonsäure-Amidgruppen und den OH-Gruppen der Glasoberfläche eine gute Haftung zu Glasfüllstoffen aufbauen. Es ist jedoch bekannt, dass diese negativ durch die Absorption von Wasser beeinflusst werden kann. Für andere Kunststoffsorten werden beispielsweise Silane mit Methacryl-, Epoxy- oder Vinylgruppen verwendet. Neben einer verbesserten Anbindung können Silane auch die Benetzung verbessern, da die Polarität der Füllstoffoberfläche durch die funktionale Gruppe des Silans verändert werden kann. [Xan05]; [BÖI03]; [ZLC12]; [Tho19]

2.5 Motivation der vorliegenden Arbeit

Wie bereits beschrieben, wird das Lasersinterverfahren immer häufiger für die direkte Fertigung von Funktions- und Endkundenbauteilen genutzt. Dabei wird das Potenzial der werkzeuglosen Fertigung ausgeschöpft, um Vorteile gegenüber konventionellen Fertigungsverfahren zu erzielen. So können individuelle Bauteile, Prototypen, Ersatzteile und Kleinserien mit kurzen Vorlaufzeiten am Einsatzort gefertigt werden. Weitere Vorteile lassen sich durch Funktionsintegration, Reduktion von Montageschritten und durch die Fertigung sehr komplexer Bauteile beispielsweise mit Gitterstrukturen generieren. Bei der Additiven Fertigung von Funktionsbauteilen werden die mechanischen und funktionalen Eigenschaften der verwendeten Materialien im Vergleich zur Herstellung reiner Prototypen immer wichtiger. [3D 21]; [Scu22]

Die beschränkte Auswahl an Materialien für den LS-Prozess (siehe Kapitel 2.3.4) limitiert aktuell das Anwendungsspektrum der Technologie, da nicht alle anwendungsspezifischen Materialanforderungen erfüllt werden können. In einer Umfrage von Sculpteo geben mehr

als 50 % der befragten Teilnehmer an, dass neue Materialien für den 3D-Druck benötigt werden, damit der Markt weiter wachsen kann [Scu21]. Weiterhin identifiziert der 3D-Druckdienstleister Hubs in einer Umfrage die Entwicklung neuer Materialien und Composites als den wichtigsten Trend der 3D-Druck-Industrie in 2022 [3D 22].

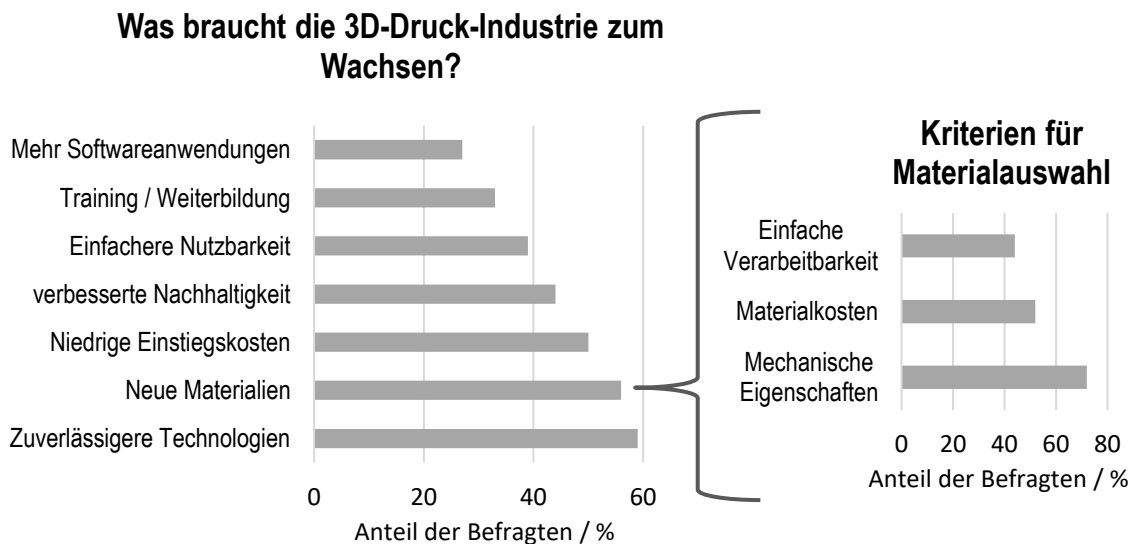


Abbildung 14: Wachstumsfaktoren der 3D-Druck-Industrie und Kriterien für die Materialauswahl additiv gefertigter Bauteile nach [Scu21]

Die sieben wichtigsten Wachstumsfaktoren, die Sculpteo in der Umfrage identifiziert hat, sind in Abbildung 14 aufgelistet. Neben einer verbesserten Zuverlässigkeit nennt Sculpteo die Entwicklung neuer Materialien als einen der wichtigsten Wachstumsfaktoren für die Additive Fertigung. Die Teilnehmer wurden weiterhin befragt, welche Materialeigenschaften ihnen bei der Auswahl eines Materials für die Additive Fertigung wichtig sind. Hierbei zeigte sich, dass die mechanischen Eigenschaften den Befragten am wichtigsten sind, gefolgt von niedrigen Materialkosten und einer einfachen Verarbeitbarkeit. Die Wärmeformbeständigkeit taucht zwar nicht unter den dargestellten Top drei der Auswahlkriterien auf, dennoch gibt ein Fünftel der Befragten an, dass diese eine wichtige Rolle bei der Materialauswahl für sie spielt. [Scu21]

Materialeigenschaften, Kosten und Verarbeitbarkeit von Kunststoffbauteilen lassen sich nicht nur durch die Verwendung eines anderen Polymerwerkstoffes verändern, sie können auch durch Zugabe von Füllstoffen beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.4). Bei Spritzgussanwendungen stellt die Verwendung gefüllter Kunststoffe den Industriestandard dar, wenn erhöhte Anforderungen an die Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit der Bauteile gestellt werden. Aus diesem Grund finden gefüllte Spritzgussbauteile häufig Anwendung in der Automobilindustrie [Mal07a]. Füllstoffe haben das Potenzial, die drei wesentlichen Auswahlkriterien aus der Umfrage von Sculpteo zu beeinflussen. So können potenziell die Bauteilsteifigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Abriebfestigkeit gesteigert werden, während

Kosten und Schwindung reduziert werden können [Xan05]; [TZZ20a]; [Oss06]; [EHE08]; [Kai21]. Weiterhin können funktionale Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Flammenschutz durch die Zugabe von Füllstoffen modifiziert werden [DEE+12]; [JY19]; [LWG+19]. Trotz der genannten Potenziale werden gefüllte Werkstoffe beim Lasersintern im Vergleich zum Spritzguss nur selten genutzt. So sind 74 % der kommerziell verfügbaren LS-Pulversorten der großen Materialhersteller aktuell unverstärkt und zusätzlich haben die ungefüllten PA11- und PA12-Varianten einen größeren Marktanteil [Sch22].

Unabhängig von den vorgestellten Umfrageergebnissen wurde die Notwendigkeit für die Entwicklung neuer LS-Materialien auch im Industriekonsortium des DMRC identifiziert. Für potenzielle Anwendungsfälle von Partnerunternehmen wird vor allem ein Material benötigt, dass eine höhere Wärmeformbeständigkeit und Steifigkeit als kommerziell verbreitete Materialien bietet. Gleichzeitig soll dieses Material auf der verbreiteten LS-Anlagentechnik verarbeitbar sein (z.B. auf einer EOS P3) und keinesfalls einen höheren Materialpreis als das Standardmaterial PA 2200 aufweisen. Damit scheiden Hochtemperaturwerkstoffe wie PEEK oder PEKK aus der Betrachtung aus und der Fokus wird auf die Modifikation von Materialeigenschaften durch die Zugabe von kostengünstigen Füllstoffen gelegt.

Die übergeordnete Motivation für die vorliegende Arbeit ist somit die Erweiterung des LS-Materialportfolios um neue gefüllte Materialien. Dazu muss Wissen über die Herstellung, Verarbeitung und die resultierenden Bauteileigenschaften dieser Materialien generiert und in die Industrie transferiert werden.

3 Stand der Forschung zu gefüllten LS-Werkstoffen

In diesem Kapitel soll der Stand der Forschung zur Herstellung und Verarbeitung von gefüllten Lasersinterwerkstoffen zusammengefasst werden. Besonderer Fokus wird in Übereinstimmung mit der Motivation der Arbeit auf den Einsatz von Füllstoffen zur Modifikation der mechanischen Eigenschaften gelegt. Gefüllte Pulver zur Herstellung metallischer oder keramischer Bauteile in einem zweistufigen Prozess werden nicht berücksichtigt. Bei diesem zweistufigen Prozess wird der Matrixwerkstoff nach dem LS-Prozess entfernt und der Füllstoff versintert. Dabei werden gänzlich andere Anforderungen an die Grünteile gestellt als an Funktionsbauteile aus einem Verbundwerkstoff. In Kapitel 3.1 werden zunächst Herstellungsmethoden und Materialkombinationen für gefüllte Polymerpulver beschrieben, die bislang in entsprechenden Fachzeitschriften publiziert wurden. Wenn zusätzlich Ergebnisse zu den Verarbeitungseigenschaften und zu den resultierenden mechanischen Eigenschaften publiziert wurden, werden diese in Kapitel 3.2 zusammengefasst.

3.1 Herstellungsmethoden

Die Herstellungsverfahren für gefüllte Kunststoffpulver lassen sich in vier Kategorien unterteilen. Während bei der Herstellung einer Mischung die Kunststoff- und Füllstoffpartikel nicht verbunden werden und sichtbar getrennt voneinander im Pulver vorliegen, werden die Füllstoffpartikel bei den anderen Herstellungsmethoden auf unterschiedliche Art in die Kunststoffpartikel eingearbeitet.

3.1.1 Trockenmischen / Nassmischen

Das Herstellen einer Trockenmischung (engl. dry blending / dry mixing) ist die schnellste und einfachste Möglichkeit zur Herstellung eines gefüllten Kunststoffpulvers. Hierbei wird Kunststoffpulver in einem mechanischen Mischer mit Füllstoffpartikeln vermischt. Die Prozesskette für die Herstellung einer Mischung ist in Abbildung 15 dargestellt. Da keine Zerkleinerung stattfindet, müssen Kunststoff und Füllstoff bereits vor dem Vermischen in einer Partikelgrößenverteilung vorliegen, die für den Lasersinterprozess geeignet ist. Wie bereits in Kapitel 2.3.2.1 erläutert, sollte die Größenverteilung zwischen 20 und 80 μm liegen um zum einen eine gute Pulverfließfähigkeit sicherzustellen und zum anderen Schichten mit einer geringen Schichtdicke auftragen zu können [GTH12]; [SZ08]; [KSS+17]. Zu folgenden Trockenmischungen wurden bereits Untersuchungen veröffentlicht:

- Basispolymere:
 - PA12 / PA1212 [YSY+09]; [LWG+19]; [HG03]; [YSY10]; [SPL+11]; [CSR18]; [JHQ+17]; [CYJ+09]; [FMB95]; [WLD16]; [JPR09]; [JP16]; [LWD20]; [AKD10]; [CA20]; [KBN+20]; [CTL+22]; [TWW+19]; [LZZ+19]
 - PA11 [CD06]

- PP [TZZ20b], [KSS+17]
- PLA [ZGB+20],
- PBT [ATY+18]; [ATY+19]
- PEEK / PEK [CBE+18]; [CBD+19]
- Füllstoffe:
 - Carbonfasern [YSY+09]; [JHQ+17]; [JP16]; [CBD+19]; [CA20]; [KBN+20], [LZZ+19]
 - Glasfasern [ATY+18]; [ATY+19]; [FMB95], [KSS+17]; [LWD20]
 - Aramidfasern [CTL+22]
 - Zellulosefasern [ZGB+20],
 - Kaliumtitanat Whisker [YSY10],
 - Wollastonit [KSS+17]
 - Kupferpartikel [LWG+19],
 - Aluminiumkugeln [MMP07]; [TWW+19],
 - Glaskugeln [YSY10]; [CSR18]; [FMB95]; [WLD16] [CD06]; [LZZ+19]
 - Siliziumkarbidpartikel [HG03],
 - Montmorillonit [TZZ20b]; [JPR09],
 - Nanosilica [CYJ+09],
 - Industrieruß [AKD10]
 - Graphen-Nanoplättchen [CBE+18]
 - Carbon-Nanotubes [SPL+11]

Die Herstellung einer homogenen Mischung kann abhängig von den Partikelgrößen, Partikelmorphologien und Dichten von Kunststoffpulver und Füllstoff eine Herausforderung darstellen [SAK+21]; [AKD11]; [CYJ+09]. Verschiedene Autoren nutzen als Mischer unter anderem Rhönradmischer [ATY+19]; [CD06]; [TZZ20b], Rotationsmischer [WLD16]; [JHQ+17]; [AKD11]; [CBE+18] oder Intensivmischer mit hoher Energieeinwirkung auf das Mischgut [JPR09]; [ZGB+20]; [LWD20]. In Rotationsmischern bzw. Rhönradmischern kommen teilweise zusätzlich Mahlkörper zum Einsatz, um die Durchmischung zu verbessern [KSS+17]; [TZZ20a]. In einigen Veröffentlichungen findet sich keine genaue Beschreibung zur Herstellung der Mischung [FMB95]; [MMP07]; [HG03]. Die Mischdauer variiert je nach Autor und verwendetem Mischer zwischen 15 min [ATY+19] und 24 h [CD06], wobei verschiedene Autoren postulieren, bereits nach 30 min Mischdauer eine homogene Mischung zu erzielen [KSS+17]; [ATY+18]. Nach dem Mischprozess sollte das Pulver einige Stunden bei einer relativen Feuchtigkeit zwischen 40 und 60 % gelagert werden, damit sich elektrostatische Ladungen, die sich während des Mischens aufgebaut haben, abbauen können [DIN EN ISO/ASTM 52925]. Hierzu finden sich jedoch keine Angaben in den zitierten Artikeln zur Herstellung einer Trockenmischung.

Die Vorteile von Trockenmischungen liegen in der Einfachheit und der Möglichkeit, schnell neue Verbundwerkstoffe herzustellen. So können Materialeigenschaften individuell auf Produkte angepasst werden oder sogar gradiert Materialeigenschaften in Aufbauichtung erzeugt werden, indem der Füllstoffanteil mit der Bauhöhe variiert wird [CD06]. Ein möglicher Nachteil ist, dass Füllstoffagglomerationen oder Entmischungseffekte auftreten können. Insbesondere bei der Verwendung von Nanofüllstoffen mit großem Aspektverhältnis ist das Trockenmischverfahren meist nicht geeignet, um homogene Mischungen herzustellen [SAK+21]; [CYJ+09]. Darüber hinaus basiert die Benetzung und somit die Haftung zwischen Füllstoff und Polymermatrix ausschließlich auf der drucklosen Koaleszenz im Bauprozess. Einige Autoren berichten von unzureichender Füllstoff-Matrix-Haftung bei der Verwendung von Trockenmischungen [TZZ20a]; [YSC+19].

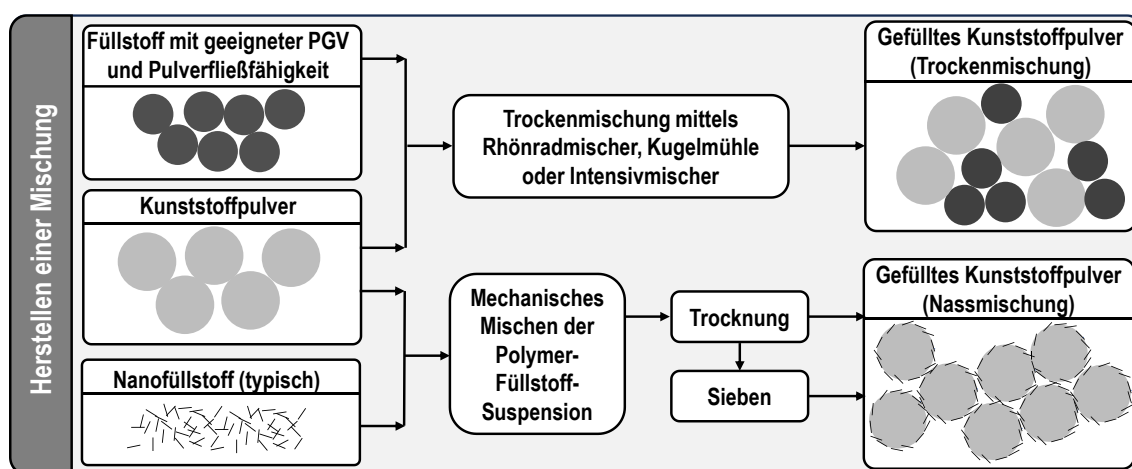


Abbildung 15: Schematischer Herstellungsprozess für trocken oder nass gemischtes, gefülltes Lasersinterpulver [KWS26]

Eine weitere Möglichkeit für die Vermischung von Füllstoffpartikeln und Polymerpartikeln ist das Herstellen einer Nassmischung (siehe Abbildung 15). Dieses Verfahren wird typischerweise für Nanofüllstoffe eingesetzt, da es die Dispergierung dieser auf der Polymerpartikeloberfläche verbessern kann [TZZ20a]; [SAK+21]. Beim Nassmischungsverfahren wird eine Suspension aus Polymerpulver, Füllstoffpartikeln und einer Flüssigkeit hergestellt, in der das Polymer nicht löslich ist. Für eine gute Dispergierung kommen oftmals Tenside und Ultraschallanregung sowie mechanische Rührer zum Einsatz. Nachdem die Bestandteile gleichmäßig in der Suspension verteilt wurden, wird die Flüssigkeit abgezogen oder filtriert und das Pulver getrocknet. Dabei lagern sich die Nanofüllstoffe durch intermolekulare Wechselwirkungen auf der Oberfläche der Kunststoffartikel an.

Das Nassmischverfahren wurde beispielsweise von Yuan et al. angewendet um 3 Ma-% Carbon-Nanotubes auf die Oberfläche von PA12-Pulver von EOS zu beschichten. Dafür wurden die Nanotubes in Wasser mit Natriumcholathydrat durch Ultraschall und mechanischen Rühren bei 1400 1/min dispergiert und dann das PA12-Pulver unter weiterem Rühren

eingemischt. Danach wurde das Wasser abgezogen und das Pulver bei 70°C getrocknet. Das resultierende Pulver wies eine gute Fließfähigkeit auf, da nur eine dünne Schicht Carbon-Nanotubes auf der Partikeloberfläche angelagert wurde und die kartoffelförmige Partikelform beibehalten wurde [YBC+16a]; [YBC+16b]. Mit derselben Methode wurden Nassmischungen aus Carbon-Nanotubes und TPU bzw. PA11 hergestellt [BYS+17]; [YZC+18]. Bai et al. haben ebenfalls PA12-Pulver von EOS mit Carbon-Nanotubes beschichtet, allerdings haben sie einen Füllstoffanteil von 0,1 Ma-% genutzt [BGH+13]. Das Nassmischen wurde desgleichen eingesetzt, um die Oberfläche von Polypropylenpartikeln mit 1 Ma-% Montmorillonit zu beschichten [TZZ20b] und um die Oberfläche von PEEK-Pulver mit einem Massenanteil zwischen 0,1 und 10 % Graphenplättchen zu beschichten [CBE+18].

Chen et al. haben einer Nassmischung von Graphenplättchen und PA12-Pulver mit Wasser zusätzlich wasserlöslichen PVA-Kunststoff hinzugegeben. Durch das Verdampfen von Wasser wurden die Graphenplättchen fest in einer Schicht PVA Kunststoff auf der Oberfläche der PA12 Partikel gebunden [CDL+20].

3.1.2 Compoundieren und Mahlen

Das Verfahrensschema zur Herstellung von gefüllten Polymerpulvern durch Compoundieren und anschließendes Vermahlen ist in Abbildung 16 dargestellt. Als Ausgangsmaterial kann ungefülltes Kunststoffgranulat verwendet werden und es wird nicht, wie bei den Mischprozessen, ein Kunststoffpulver benötigt. Die Weiterverarbeitung zu einem Granulat mit eingearbeiteten Füllstoffen ist ein etablierter industriell genutzter Prozess, um beispielsweise Granulat für die Herstellung von Bauteilen aus Verbundwerkstoffen im Spritzgussprozess bereitzustellen. Hierfür wird meistens ein Doppelschneckenextruder verwendet, da dieser starke Scherung und Dehnströmungen in die Polymerschmelze einbringt und somit für eine gute Dispergierung des Füllstoffes sorgt. Der Füllstoff kann entweder im Extruder selbst hinzudosiert werden oder im Vorfeld mit dem Polymer vermischt werden. Das Granulat mit incompoundiertem Füllstoff wird anschließend zu Pulver vermahlen, wie bereits in Kapitel 2.3.3 für ungefüllte Kunststoffe beschrieben wurde. Je nach Art des Füllstoffes wird dieser im Mahlprozess ebenfalls zerkleinert und beeinflusst damit das Mahlergebnis. Um das Material zu verspröden, wird es im Normalfall vor der Zerkleinerung stark heruntergekühlt. Die Partikelgrößenverteilung des resultierenden Pulvers ist meist zu breit und das Pulver hat, bedingt durch die unregelmäßige Partikelform aus dem Mahlprozess, eine mäßige Fließfähigkeit. Im Anschluss an den Mahlprozess erfolgt deshalb ein Klassierprozess und teilweise wird eine Nachverrundung der Partikel vorgenommen, oder es wird Fließhilfsmittel zugemischt, um die Fließfähigkeit zu verbessern. Vorteilhaft ist die universelle Anwendbarkeit des Mahlverfahrens und die gute zu erwartende Dispersion. Durch die Einarbeitung des Füllstoffes in die Partikel wird die Möglichkeit einer Segregation unterbunden und die Gesundheitsbedenken gegenüber ungebundenen Fasern oder Nanofüllstoffen werden reduziert. [TZZ20a]; [SAK+21]; [Sch19]; [SSB+15]

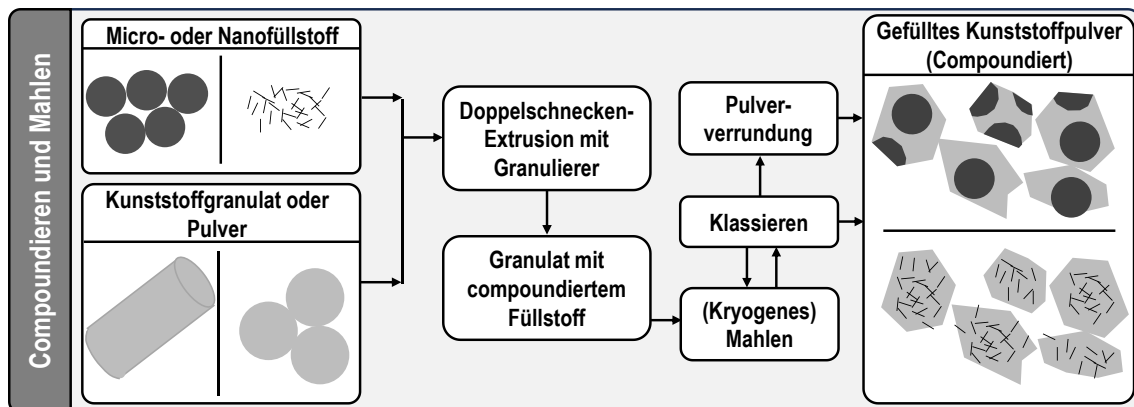


Abbildung 16: Schematischer Herstellungsprozess für compoundiertes und gemahlenes gefülltes Lasersinterpulver [KWS26]

Die Herstellung von gefüllten Lasersinterpulvern durch Compoundieren und Mahlen wurde bereits von verschiedenen Autoren beschrieben. Beispielsweise haben Chen et al. kommerziell verfügbares, vorcompoundiertes PEK-Granulat mit 30 % Carbonfaser und PEEK mit Industrieruß zu Pulver vermahlen. Es wurden zwei unterschiedliche Mahlverfahren untersucht. Zum einen kam eine Scheibenmühle mit einem Mahlspace von 127 μm zum Einsatz und zum anderen eine Prallmühle. Während die Scheibenmühle mit Flüssigstickstoff gekühlt wurde, wurde die Prallmühle bei Raumtemperatur betrieben. Das Pulver, das mit der Scheibenmühle zerkleinert wurde, hatte eine sehr unregelmäßige Partikelform und erschien nicht als geeignet für die Weiterverarbeitung im Lasersinterprozess. Das mit der Prallmühle hergestellte Pulver wies eine bessere Sphärität auf. Bei dem carbonfasergefüllten PEK hat sich im Mahlprozess ein signifikanter Anteil an Carbonfasern aus dem Kunststoff gelöst und lag anschließend lose im Pulver vor [CWB+17]; [CBD+19].

Goodridge et al. haben durch Schmelzmischen von PA12 mit 3 Ma-% Carbon-Nanofasern und anschließendes kryogenes Vermahlen ein gefülltes Lasersinterpulver hergestellt. Es konnte zwar eine gute Dispergierung der Carbon-Nanofasern erreicht werden, allerdings hat die unregelmäßige Partikelform die Verarbeitbarkeit eingeschränkt [GSH+11].

Qi et al. und Jin et al. haben Bariumnitratnanopartikel und Graphen in PA11 eincompoundiert, um Bauteile mit piezoelektrischen Eigenschaften herzustellen. Vor dem Schritt des Compoundierens im Doppelschneckenextruder wurde die Trockenmischung aus PA11 Granulat und Füllstoffen mechanisch gemahlen, um die Dispergierung der Nanopartikel zu verbessern [QCW17]; [JCL+20].

Tan et al. haben 1 Ma-% Montmorillonit in Polypropylen mittels Doppelschneckenextruder eincompoundiert und dann kryogen zu Pulver vermahlen [TZZ20b]. Bai et al. haben mit der gleichen Methode ein Pulver aus PLA mit 5 Ma-% Montmorillonit hergestellt. Weitere untersuchte Materialkombinationen waren PA11 mit Nanofüllstoffen in Kombination mit Flammschutzadditiven [KOO+17] und PA6 mit Nanoclay [KC04].

3.1.3 Einarbeiten im Fällungsprozess

Für die Herstellung von Polyamidpulver ohne Füllstoffe ist der Fällungsprozess sehr etabliert, da das resultierende Pulver eine gute Fließfähigkeit aufweist und durch das langsame Abkühlen im Fällungsreaktor vorteilhafte thermische Eigenschaften für den LS-Prozess aufweist (siehe Kapitel 2.3.3). Die Einarbeitung von Füllstoffen im Fällungsprozess erfolgt nach einem sehr ähnlichen Verfahrensschema und ist in Abbildung 17 dargestellt. Als Ausgangsmaterial kann Kunststoffgranulat oder Kunststoffpulver verwendet werden. Der Füllstoff wird im Prozess nicht zerkleinert und muss deshalb kleiner sein als die gewünschte resultierende Partikelgröße. Zunächst wird der Kunststoff unter Druck und Temperatureinwirkung vollständig in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. In dieser Lösung wird der Füllstoff unter Rühren oder Ultraschalleinwirkung homogen dispergiert, sodass eine Suspension entsteht. Durch kontrolliertes Abkühlen der Suspension sinkt die Löslichkeit des Kunststoffes und gleichzeitig kann Lösungsmittel abgezogen werden, sodass eine übersättigte Lösung entsteht, aus der der Kunststoff ausfällt. Die Füllstoffpartikel wirken dabei als heterogene Keimbildner und werden von Kunststoff ummantelt. Die Morphologie des Mikrofüllstoffes hat einen direkten Einfluss auf die Morphologie des entstehenden Pulvers. Die Partikelgröße und -form wird zusätzlich durch die Rührgeschwindigkeit, die Abkühlrate und die Anteile von Kunststoff und Füllstoff in der Lösung beeinflusst. [TZZ20a]; [SAK+21]; [YSC+19]; [DLW+19a]; [DLW+19b]

Die Einarbeitung des Füllstoffes in die Partikel bietet dieselben prinzipiellen Vorteile wie beim Compoundieren und Mahlen. Segregation wird verhindert und es liegen keine ungebundenen Fasern oder Nanofüllstoffe vor. Zusätzlich weisen die Partikel meist eine rundere Form und besser Fließfähigkeit auf. Nachteilig ist jedoch die große Menge an notwendigem Lösungsmittel und die Tatsache, dass ein entsprechendes Lösungsmittel nicht für alle Kunststoffsorten verfügbar ist. Die Herstellung von Lasersinterpulver in diesem Prozess erfordert eine genaue Kontrolle der Prozessparameter und entsprechend viel Know-How. [TZZ20a]; [SAK+21]; [YSC+19]; [Sch22]

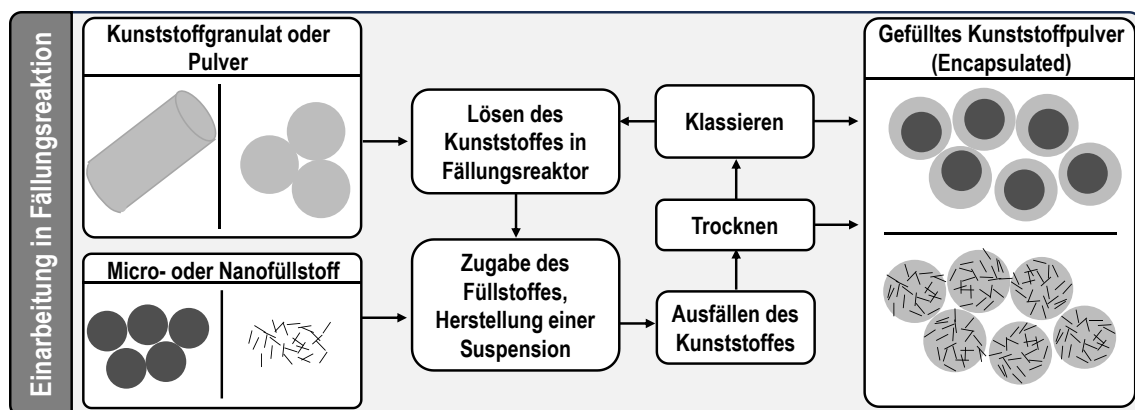


Abbildung 17: Schematischer Herstellungsprozess für gefälltes Kunststoffpulver mit einge-arbeitetem Füllstoff

Chunze et al. haben 3 Ma-% Nanosilica mit Oberflächenmodifikation zur Adhäsionsverbesserung in PA12-Pulver eingefällt. PA12-Granulat wurde dafür zusammen mit Nanosilicapartikeln und Ethanol auf 145°C erhitzt und nach dem Auflösen des PAs unter Rühren auf 105°C abgekühlt. Durch das Abkühlen wurde die Fällung des Polyamids initiiert und das Ethanol nach Abschluss der Fällung durch Destillation abgezogen [CYJ+09]. Wang et al. haben ebenfalls Nanosilica mit einem Massenanteil zwischen 2,6 und 9,1 % in PA12-Pulver eingefällt. PA12-Granulat wurde dabei zusammen mit den Nanosilicapartikeln und Ethanol unter Rühren auf 165°C erhitzt und anschließend wurde durch Abkühlen ausgefällt. Das Pulver wurde im Anschluss vakuumgetrocknet, allerdings nicht im Lasersinterprozess verarbeitet [WJG+19].

Dechet et al. haben sowohl PA11 mit eingefällten Glasfasern [DLW+19a] als auch mit eingefällten Nanopartikeln hergestellt [DLW+19b]. PA11 und Füllstoff wurden dafür in Ethanol unter Rühren in einem Autoklav auf 190 °C erhitzt, und für 15 min bei dieser Temperatur gehalten, bis sich das PA11 vollständig gelöst hatte. Das System wurde danach unter Rühren auf 130 °C abgekühlt und für 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Das Ethanol wurde nach dem vollständigen abkühlen abgefiltert und die Partikel im Ofen getrocknet und danach mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 160 µm gesiebt.

Mit derselben Methode haben Yang et al. PA12-Pulver mit 10 – 30 Ma-% eingefälligtem Kaliumtitanat Whisker hergestellt [YSY10] und Yan et al. PA12-Pulver mit 30 – 50 Ma-% eingefällten Carbonfasern. Nach dem Trocknen haben Yan et al. das Pulver zusätzlich einem Kugelmahlprozess unterzogen um Agglomerate aufzulösen [YHX+11]. Tan et al. haben Polypropylen als Matrixpolymer verwendet und 1 Ma-% im Fällungsreaktor eingearbeitet. Als Lösungsmittel haben sie dafür P-Xylene genutzt. [TZZ20b].

Zhu et al. schlagen einen zweistufigen Prozess zur Herstellung faserverstärkter Bauteile im Lasersinterverfahren vor. Zunächst haben sie Carbonfasern mit einer dünnen Schicht PA12 beschichtet, indem sie 78 Ma-% Carbonfasern mit 22 Ma-% PA12 in einem Fällungsreaktor unter Druck in Ethanol erhitzt haben, bis sich das PA12 aufgelöst hat. Beim Abkühlen hat sich das Polyamid durch den Keimbildungseffekt der Fasern auf diesen angelagert. Die versinterten Bauteile wiesen eine extrem hohe Porosität auf. Zhu et al. bezeichnen diese porösen Strukturen als Grünteile, die anschließend mit Epoxidharz infiltriert werden, um dichte Bauteile herzustellen. [ZYS+16]

3.1.4 Einarbeitung während der Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation werden Monomere als Ausgangsmaterial verwendet und die Polymerisation erfolgt anders als in den bisher vorgestellten Prozessen zusammen mit der Partikelsynthese. Durch Zugabe von Füllstoffen lassen sich mit diesem Verfahren auch Kunststoffpulver mit eingearbeiteten Füllstoffpartikeln herstellen (siehe Abbildung 18). Dafür wird zuerst eine Emulsion aus Monomeren und einer weiteren Flüssigkeit hergestellt

und dann werden Micro- oder Nanofüllstoffe in der Emulsion dispergiert. Anschließend werden die Monomere zur Reaktion gebracht, sodass Kunststoffpartikel mit eingeschlossenen Füllstoffpartikeln entstehen. Wie schon für den Fällungsprozess beschrieben, beeinflussen die Füllstoffpartikel die resultierende Partikelform des Pulvers und müssen kleiner sein als die gewünschte resultierende Partikelgröße des Pulvers. Die Einarbeitung während der Emulsionspolymerisation bietet den Vorteil, dass die Füllstoffpartikel gut dispergiert werden können und Segregation verhindert werden kann und weiterhin kaum ungebundene Fasern oder Nanofüllstoffe im Pulver vorhanden sein sollten. Die Prozesskontrolle ist jedoch sehr schwierig, da gleichzeitig die Polymerisationsreaktion, die Partikelgröße und die Dispergierung des Füllstoffes kontrolliert werden müssen. [TZZ20a]; [SAK+21]

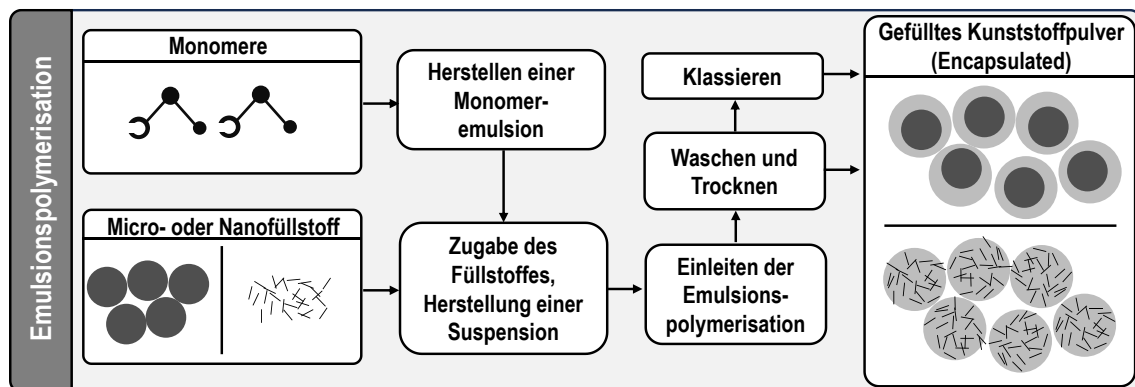


Abbildung 18 Schematischer Herstellungsprozess für gefülltes Kunststoffpulver im Emulsionspolymerisationsverfahren

Über die Nutzung der Emulsionspolymerisation zur Herstellung gefüllter Polymerpulver finden sich nur wenige Veröffentlichungen. Das Verfahren zur Herstellung von PA12-Pulver aus Laurinlactam mit einem Anteil an Füllstoffpartikeln von maximal 0,9 Ma-% ist beispielsweise in einem Patent beschrieben, das von Arkema gehalten wird [LSP05]. Mit einer ähnlichen Methode haben Pan et al. z.B. ein PA6-Graphite-Nanocomposite hergestellt. Das Material wurde jedoch nicht mit dem Ziel der Weiterverarbeitung im Lasersinterprozess hergestellt und wäre für diese aufgrund der deutlich zu hohen resultierenden Partikelgröße ungeeignet [PYO+00].

Ein leicht abgewandelter Ansatz wurde von Zheng et al verfolgt. Sie haben Nano- Al_2O_3 -Partikel mit einer nur wenige Nanometer dicken Schicht aus Polystyrol überzogen und haben diese Partikel anschließend mit 95 Ma-% Polystyrolpulver vermischt. Die Beschichtung der Nanopartikel vor der Herstellung einer Trockenmischung konnte die mechanischen Eigenschaften des Bauteils verbessern [DZL+04]; [ZZL+06]. Mit der gleichen Methode haben Wang et al. Silicapartikel mit einem Durchmesser von 20 μm mit PA12 beschichtet und anschließend mit 90 Ma-% kommerziellen PA12-Pulver vermischt [WBZ+10].

3.2 Verarbeitung im LS-Prozess und resultierende mechanische Eigenschaften

Arai et al. haben weitreichende Untersuchungen zu Trockenmischungen von Glasfasern mit einer mittleren Länge von 99 μm und einem PBT Copolymer durchgeführt. Mit steigendem Anteil an Glasfasern hat sich die Pulverfließfähigkeit verschlechtert und die Bauteilporosität stark erhöht. Es wurde keine Beeinflussung der Rekristallisationstemperatur von PBT durch die Zugabe von Glasfasern festgestellt. Arai et al. haben beobachtet, dass sich die Glasfasern vorzugsmäßig in Beschichtungsrichtung ausrichten und kaum Fasern in Z-Richtung liegen. Im Einklang dazu wurde die größte Versteifungswirkung durch die Fasern in X-Richtung erzielt und die mechanischen Eigenschaften in Y- und Z-Richtung haben jeweils abgenommen. Gegenüber ungefülltem PBT wurde die Zugfestigkeit in X-Richtung mit 30 Ma-% Glasfasern um 18 % gesteigert, während sie in Z-Richtung um 7 % abnahm. Ebenso erzielt das Material in X-Richtung mit 150 °C die höchste Wärmeformbeständigkeit, während diese in Z-Richtung nur 95 °C beträgt. Es wird keine Angabe zum Konditionierungszustand der Proben vor der mechanischen Prüfung gemacht [ATY+18]; [ATY+19].

Auch Kleijnen et al. haben Trockenmischungen mit Glasfasern untersucht, allerdings wurde dabei PP als Basispolymer verwendet. Um die Pulverfließfähigkeit zu verbessern, wurde im Vergleich zu ungefülltem Pulver mit einer reduzierten Pulverbetttemperatur gearbeitet. Mit 30 Ma-% Glasfasern mit einer Länge von 50 μm wurden die besten Ergebnisse erzielt. Die Steifigkeit in X-Richtung konnte um 59 % gesteigert werden, während die Zugfestigkeit um 21 % abnahm. In Y-Richtung betrug die Steigerung des Elastizitätsmoduls nur 25 % und in Z-Richtung liegen keine Werte vor. Kleijnen et al. begründen die geringe Steigerung des Elastizitätsmoduls und die Abnahme der Bauteilfestigkeit selbst in Orientierungsrichtung der Fasern mit einer schlechten Faser-Matrix-Haftung trotz Verwendung eines Haftvermittlers. Zusätzlich haben Kleijnen et al. Wollastonitfasern untersucht, mit denen jedoch keine Steigerung der Bauteilsteifigkeit erzielt werden konnte [KSS+17]. Eine Trockenmischung mit Glasfasern mit einer mittleren Länge von 50 μm wurde von Lanzl et al. untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Glasfasern die Absorption des Lasers mit einer Wellenlänge von 10,6 μm vergrößern und somit die Energieaufnahme in tieferen Schichten verändern. Mit steigendem Anteil an Glasfasern stieg deshalb die notwendige Laserleistung für die Herstellung möglichst dichter Bauteile. Weiterhin wurde festgestellt, dass die isotherme Rekristallisationsgeschwindigkeit mit steigendem Anteil an Glasfasern deutlich zunimmt und sich das Prozessfenster somit verkleinert. Mit steigendem Anteil an Glasfasern reduziert sich die Pulverfließfähigkeit und die Bauteilporosität nimmt deutlich zu. Mit mehr als 30 Vol-% Fasern wurden die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aufgrund der hohen Porosität stark reduziert. Die besten Eigenschaften wurden mit 30 Vol-% Fasern erzielt, wobei die Zugfestigkeit im Vergleich zu ungefüllten PA12 gleich geblieben ist und die Steifigkeit um ca. 300 % gesteigert werden konnte. Die Proben wurden

vermutlich im trockenen Zustand geprüft und es werden keine Angaben zur Probenorientierung gemacht [LWD20]; [LD21].

Jing et al. haben eine Modifikation der Oberflächenchemie an Carbonfasern vorgenommen und anschließend Trockenmischungen mit PA12 hergestellt und diese im LS-Prozess verarbeitet. Mit 30 Ma-% Carbonfasern ohne Oberflächenbehandlung konnte die Zugfestigkeit um 60 % gesteigert werden und der Elastizitätsmodul um 307 %, mit vorausgehender Oberflächenbehandlung der Carbonfasern um 78 % respektive 353 %. Die Verbesserung führen Jing et al. auf eine bessere Faser-Matrix-Haftung zurück [JHQ+17]. Jansson et al. haben ebenfalls eine Trockenmischung aus PA12 und Carbonfasern untersucht. Während Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in X-Richtung um 28 % bzw. 280 % gesteigert wurden, sank die Bruchdehnung um 80 %. Bei einer Neigung der Baurichtung um 45° sank die Zugfestigkeit im Vergleich zu ungefülltem PA12 um 35 % ab und die Steifigkeit konnte nur um 24 % gesteigert werden. Dieses Ergebnis begründen Jansson et al. mit einer Ausrichtung der Fasern in Beschichtungsrichtung und einer hohen Porosität des lasergesinterten Verbundwerkstoffes von ca. 15 % [JP16]. Khudikova et al. haben den Einfluss der Fertigungsrichtung auf die resultierenden Bauteileigenschaften einer Trockenmischung aus PA12 mit 12 Ma-% Carbonfasern untersucht. Übereinstimmend mit den Ergebnissen für Glasfasern von Arai et al. berichten sie über eine Ausrichtung der Carbonfasern in Beschichtungsrichtung und stellen fest, dass kaum Fasern entlang der Z-Richtung orientiert sind. Trotz des geringen Anteils an Carbonfasern stellen Khudikova et al eine Steigerung der Steifigkeit in X-Richtung um 204 % und in Z-Richtung um 30% fest [KBN+20]. Chen et al. haben ebenfalls die Orientierung von Carbonfasern in einer Trockenmischung mit PA12 analysiert. Mit Hilfe von CT-Scans haben sie ein Modell zur Ausrichtung der Fasern erstellt. Sie haben festgestellt, dass die Ausrichtung der Fasern in Beschichtungsrichtung durch eine geringe Schichthöhe verstärkt wird [CZT+21]. Auch Yan et al. haben carbonfasergefülltes PA12 untersucht. Es wurde ebenfalls eine Oberflächenmodifikation der Carbonfasern vorgenommen, jedoch wurden die Carbonfasern im Fällungsprozess in die Kunststoffpartikel eingearbeitet. Bei der thermischen Analyse des Materials wurde eine Erhöhung der Rekristallisationstemperatur festgestellt, die mit dem Keimbildungseffekt der Fasern begründet wird. Es wurden nur Biegeeigenschaften bestimmt. Bei einem Carbonfaseranteil von 30 Ma-% wurde die Biegefestigkeit um 41 % und die Biegesteifigkeit um 67 % gesteigert [YHX+11]. Nur Jansson et al. und Khudikova et al. geben an mit welcher Orientierung die Proben hergestellt wurden und keiner der Autoren gibt an, ob eine Konditionierung vor der mechanischen Prüfung erfolgt ist.

Zhang et al. haben einen biologisch abbaubaren Verbundwerkstoff in Form einer Trockenmischung aus Zellulosefasern und PLA-Pulver untersucht. Das kryogen gemahlene PLA-Pulver wies jedoch bereits ohne Füllstoff eine schlechte Verarbeitbarkeit auf. Während die Genauigkeit der Bauteile durch die Zugabe der Zellulosefasern verbessert werden konnte, reduzierte sich die Zugfestigkeit bei der Zugabe von 20 Ma-% um fast 90 % [ZGB+20].

Hon et al. haben PA12-Pulver 50 Ma-% Siliziumkarbidpartikel zugemischt. Sie konnten den Elastizitätsmodul um 57% steigern, während die Zugfestigkeit um 33 % reduziert wurde. In der Veröffentlichung findet sich keine Angabe zum Konditionierungszustand [HG03].

Yang et al. haben Kaliumtitanat Whisker sowohl trocken zu PA12-Pulver zugemischt als auch eingefällt und im Anschluss beide Mischungen im Lasersinterprozess verarbeitet. Es konnte nur das Pulver mit dem eingefällten Kaliumtitanat erfolgreich verarbeitet werden. Das trocken gemischte Pulver hat eine hohe Porosität verursacht, die laut Yang et. al zum Prozessabbruch führte. Das Material mit dem eingefällten Kaliumtitanat wies das gleiche Temperaturfenster für die Verarbeitung wie ungefülltes PA12 auf. Yang et al. ziehen zusätzlich den Vergleich zu einer Trockenmischung aus PA12 mit 40 % Glaskugeln und postulieren, dass die Glaskugeln das thermische Prozessfenster für die Verarbeitung vergrößern. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften haben Yang et al eine Verbesserung der Zugfestigkeit des Materials mit 20 Ma-% eingefälltem Kaliumtitanat um 55 % gegenüber dem ungefüllten PA12 beobachtet. Mit trocken zugemischten Glaskugeln mit einer Größe von 50 – 75 µm postulieren Yang et al. ebenfalls eine Steigerung der Festigkeit um 19 %. Es findet sich keine Angabe zur Orientierung der Zugstäbe im Bauraum und zum Konditionierungszustand. Da Kaliumtitanat Whisker als kanzerogen nach CLP Klasse 1B eingestuft sind, sind bei der Handhabung besondere Schutzmaßnahmen zu treffen. [YSY10]

Cano et al. haben kommerziell verfügbares PA12-Pulver von EOS mit kommerziell verfügbarem glaskugelgefülltem PA12-Pulver von EOS verglichen. Die mittlere Partikelgröße der Glaskugeln lag bei 60 µm und der Füllstoffvolumenanteil bei 40 Ma-%. Bei dem Pulver handelt es sich um eine Trockenmischung. Es wurden Zugprüfungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Während der Elastizitätsmodul durch die Glaskugeln bei Raumtemperatur um 50 % gesteigert wurde, sank die Zugfestigkeit um 38 % ab [CSR18]. Liu et al haben eine Trockenmischung aus 35 Vol-% Glaskugeln mit PA12-Pulver untersucht und festgestellt, dass sowohl Zugfestigkeit, wie auch Steifigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zu ungefülltem PA12-Pulver reduziert wurden [LZZ+19]. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu denen von Yang et al, die eine Steigerung der Festigkeit durch Glaskugeln festgestellt haben. Forderhase et al. haben ebenfalls glaskugelgefülltes PA12-Material untersucht. Es kamen verschiedene Glaskugeln mit einem Durchmesser zwischen 4 und 114 µm zum Einsatz. Aufgrund schlechter Pulverfließfähigkeit mit kleinen Kugeln konnten nur die Pulver mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 35, 49 und 114 µm verarbeitet werden. Die besten Ergebnisse wurden mit 49 Ma-% Glaskugeln mit 35 µm erzielt. Für diese Kombination wurde eine Steigerung der Zugfestigkeit um 36 % und des Elastizitätsmoduls um 100 % festgestellt. Für alle untersuchten Größen von Glaskugeln haben Forderhase et. al eine Steigerung der Zugfestigkeit beobachtet, was abermals einen Widerspruch zu den vorher genannten Untersuchungen darstellt [FMB95]. Wudy et al. haben keine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften vorgenommen, aber für eine Trockenmischung aus Glaskugeln und PA12-Pulver festgestellt, dass die

Rekristallisationstemperatur durch die Glaskugeln angehoben wird und die Absorption von Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von $10,6\text{ }\mu\text{m}$ vergrößert wird, da durch die Glaskugeln die diffuse Reflektion leicht verringert wird [WLD16]. Chung et al haben PA11-Pulver trocken mit Glaskugeln mit einer Partikelgröße von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ gemischt. Sie haben festgestellt, dass die optimalen Verarbeitungsparameter für PA11 ohne Füllstoff auch für glasgefülltes PA11 unabhängig vom Füllstoffanteil optimal sind [CD06].

Tarasova et al. haben Aluminiumkugeln in einer Trockenmischung mit PA12 anstelle von Glaskugeln untersucht. Während die Bauteilsteifigkeit gegenüber ungefülltem PA12 um 160 % gesteigert werden konnte, sanken Zugfestigkeit und Bruchdehnung ab, woraus Tarasova et al. folgerten, dass eine schlechte Füllstoff-Matrix-Haftung vorliegt. [TWW+19]

Salmorea et al. haben 0,5 Ma-% Carbon-Nanotubes trocken mit PA12-Pulver vermischt und konnten eine Steigerung der Biegefestigkeit um 9 % erzielen. Es wurden keine Informationen zur Orientierung oder Konditionierung angegeben [SPL+11]. Goodridge et al. haben 3 Ma-% Carbonnanofasern per Schmelzmischung in PA12 eingearbeitet und anschließend mittels kryogenen Mahlens Pulver hergestellt. Es konnte zwar eine gute Dispergierung der Carbon-Nanofasern erzielt werden, aber die mechanischen Eigenschaften des lasergesinterten Verbundwerkstoffes waren schlechter als die des kommerziellen PA12-Pulvers, das als Matrixpolymer genutzt wurde. Goodridge et al. begründen dies mit der ungleichmäßigen Partikelform des kryogen gemahlten Pulvers, die nicht gut für den LS-Prozess geeignet ist [GSH+11]. Yuan et al. haben die Oberfläche von EOS PA12-Pulver mit 3 Ma-% Carbon-Nanotubes im Nassmischverfahren beschichtet. Das Pulver wies eine gute Fließfähigkeit auf und hatte durch den nukleierenden Effekt der Nanotubes eine erhöhte Rekristallisationstemperatur. Yuan et al haben festgestellt, dass sich die Nanotubes nicht homogen in der Schmelze verteilen, sondern zusammenhängende Netzwerke entlang der Oberflächen der verschmolzenen Partikel bilden. Probekörper, die im Heißpressverfahren gefertigt wurden, wiesen durch dieses Netzwerk eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Lasergesinterte Zugproben wiesen zwar keinen erhöhten Elastizitätsmodul auf, jedoch geben Yuan et al. eine Steigerung der Zugfestigkeit um 31 % und eine Steigerung der Bruchdehnung um 37 % an. Die Vergleichswerte, die Yuan et al. dabei für ungefülltes PA12 von EOS verwenden, liegen allerdings unter den Angaben im Materialdatenblatt [YBC+16a]; [YBC+16b]. Bai et al. haben ebenfalls EOS PA12-Pulver untersucht und 0,1 Ma-% Carbon-Nanotubes auf die Oberfläche der Kunststoffpartikel beschichtet. Anders als Yuan haben Sie eine Steigerung des Elastizitätsmoduls um 53 % gemessen, während die Bruchdehnung gleich blieb und die Zugfestigkeit um ca. 5 % gesteigert wurde [BGH+13]. Chen et al. haben eine Nassmischung aus EOS PA12 und 0,1 Ma-% Graphennanoplättchen untersucht, die zusätzlich mit PVA auf der Oberfläche der PA12 Partikel angebunden waren. Es wurden keine signifikanten Änderungen des Elastizitätsmoduls und der Bruchdehnung festgestellt. Die Zugfestigkeit stieg durch die Zugabe der Graphenplättchen jedoch um 6 % [CDL+20].

Athreya et al. haben eine Trockenmischung von PA12 mit Industrieruß sowohl im Lasersinterprozess verarbeitet als auch im Spritzgussprozess. Während die Bauteilsteifigkeit des Lasersinterbauteils durch die Zugabe des Industrierußes gesenkt wurde, stieg die Steifigkeit des Spritzgussbauteils im Vergleich zum ungefüllten Material. Athreya et al. begründen dies mit einer schlechten Dispergierung des Rußes im Lasersinterteil. [AKD11]

Chunze et al. haben PA12-Pulver sowohl mit trocken zugemischtem wie auch mit eingefälltem Nanosilica mit einem Massenanteil von 3 % untersucht. Das Nanosilica hat im Fällungsprozess durch heterogene Nukleation dazu geführt, dass die resultierende Partikelgröße geringer war. Im LS-Prozess wirkt es sich ebenfalls durch einen Nukleationseffekt aus und erhöht die Rekristallisationstemperatur des PA12 deutlich. Während die Zugfestigkeit durch das trocken eingemischte Nanosilica nicht gesteigert wurde, wurde eine Steigerung der Zugfestigkeit um 20 % mit eingefälltem Füllstoff erzielt. Dieser Unterschied wird mit der Bildung von Agglomeraten des Nanosilica in der Trockenmischung begründet [CYJ+09]. Wang et al. haben Silicapartikel mit einem Durchmesser von 20 µm einmal trocken mit PA12 vermischt und einmal zunächst mit einer dünnen Schicht aus PA12 im Emulsionspolymerisationsprozess überzogen und dann mit 90 Ma-% kommerziellen PA12-Pulver vermischt. Während die Zugfestigkeit durch das Zumischen der unbehandelten Partikel um 15 % auf ca. 30 MPa sank, konnte die Zugfestigkeit mit den beschichteten Partikeln auf 44 MPa gesteigert werden [WBZ+10].

Tan et al. haben vier verschiedene Herstellungsmethoden für Polypropylenpulver mit einem Massenanteil von 1% Montmorillonit genutzt. Pulver wurden mittels Nass- und Trockenmischung, compoundieren und Mahlen und einer Einarbeitung im Fällungsprozess hergestellt. Die Pulver wurden nicht mittels Lasersintern weiterverarbeitet, sondern es wurden nur Spritzgussproben hergestellt, sodass sich keine Aussage über tatsächliche Unterschiede bezüglich der Verarbeitbarkeit und den mechanischen Eigenschaften von LS Bauteilen treffen lassen [TZZ20b]. Panday et al. haben ebenfalls Montmorillonit untersucht und Trockenmischungen aus PA12-Pulver mit 2 und 5 Ma-% Montmorillonit hergestellt. Verglichen mit dem ungefüllten PA12 haben sich Zugfestigkeit und Bruchdehnung deutlich verringert und der Elastizitätsmodul ist ungefähr gleich geblieben. Panday et al. begründen das schlechte Ergebnis mit einer schlechten Dispergierung des Montmorillonit in der PA12-Matrix [JPR09]. Chen et al. haben ebenfalls Nanofüllstoffe eingesetzt und PEEK-Pulver mit Graphen-Nanoplättchen nass- und trocken gemischt, aber die Pulver nicht im LS-Prozess verarbeitet [CBE+18].

4 Abgrenzung, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die Literaturrecherche zeigt, dass es zahlreiche Untersuchungen zu gefüllten Lasersintermaterialien gibt und bereits einige kommerzielle Pulver auf dem Markt verfügbar sind. Diese Materialien finden bislang jedoch nur begrenzt Anwendung. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen behandelt einzelne Trockenmischungen eines Polymerpulvers mit einem Füllstoff. In der überwiegenden Mehrheit der Untersuchungen wird PA12 als Basispolymer eingesetzt. Die mechanische Untersuchung beschränkt sich meist auf quasistatische Zugeigenschaften in einer Raumrichtung. Die Proben für die mechanischen Untersuchungen wurden nicht immer im Lasersinterverfahren hergestellt, sondern teilweise wurde das Pulver mit anderen Prozessen wie beispielsweise dem Heißpressen oder Spritzgießen verarbeitet. Die mechanischen Eigenschaften von Spritzgussbauteilen können jedoch schwerlich mit denen von Lasersinterbauteilen verglichen werden.

Auch im Vergleich lasergesinterter Proben untereinander werden stark unterschiedliche Ergebnisse für scheinbar ähnliche Materialzusammensetzungen postuliert. Die Untersuchungen können kaum verglichen werden, da wichtige Einflussgrößen wie Prozessparameter, Füllstoffanteil und -art sowie das Matrixpolymer und die Prüfmethode gleichzeitig variieren und die Effekte des Füllstoffes somit nicht getrennt betrachtet werden können. Weiterhin berücksichtigen diese Veröffentlichungen nicht den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die mechanischen Eigenschaften und es werden keine Angaben zur Konditionierung gemacht. Zu alternativen Pulverherstellungsmethoden, bei denen der Füllstoff in die Polymerpartikel eingebracht wird, existieren weniger Veröffentlichungen als zu Trockenmischungen. Es finden sich zwar Beschreibungen zu den Herstellungsmethoden und Untersuchungen zu einzelnen Pulvern, die mit diesen Methoden hergestellt wurden, allerdings fehlt hier zumeist die Vergleichbarkeit zu ungefülltem Matrixmaterial oder einer Trockenmischung mit gleicher Zusammensetzung.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine isolierte Bewertung der Auswirkung unterschiedlicher Microfüllstoffe und Füllgrade auf den LS-Prozess zu ermöglichen. Dazu werden verschiedene sphärische und faserige Füllstoffe verarbeitet und andere Einflussgrößen möglichst konstant gehalten. Es wird eine Methodik zur Entwicklung von LS-Parametern für gefüllte Werkstoffe erarbeitet und gleichermaßen auf alle untersuchten Werkstoffe angewendet. Nach der Verarbeitung wird der Einfluss der unterschiedlichen Füllstoffe auf die Materialeigenschaften des lasergesinterten Verbundwerkstoffes untersucht. Anders als in bisherigen Untersuchungen sollen dabei Einflüsse einer Probenkonditionierung und von richtungs- und temperaturabhängigen Effekten berücksichtigt werden.

Weiterhin soll ein direkter Vergleich unterschiedlicher Herstellungsmethoden für gefüllte Lasersinterpulver ermöglicht werden. Dafür werden die gleichen Materialformulierungen mittels Dry-Blending und Compoundieren bzw. Dry Blending und Einarbeitung im Fällungsprozess hergestellt, verarbeitet und verglichen.

Zusätzlich soll das Materialverhalten von LS-Verbundwerkstoffen modelliert und mit der Realität abgeglichen werden. Damit wird ein verbessertes Verständnis für die Materialeigenschaften und Einflussgrößen erzeugt und eine Basis für die Bauteilauslegung von Funktionsbauteilen aus den neuentwickelten Verbundwerkstoffen geschaffen.

Insgesamt soll eine Kombination aus Pulverherstellungsmethode, Füllstoffart und Füllstoffanteil identifiziert werden, die besonders geeignet ist, um im Anschluss eine ökonomisch sinnvolle Fertigung von Funktionsbauteilen mit erhöhter Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit zu ermöglichen. Diese Eigenschaften sollen auch nach längerem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit erhalten bleiben. Anders als in bisherigen Untersuchungen wird deshalb ein besonderer Fokus auf die Auswirkung einer Bauteilkonditionierung gelegt. Als Basispolymere werden Polyamid 613 und Polypropylen untersucht. PA613 ist insbesondere interessant, da es bereits im ungefüllten Zustand eine etwas höhere Steifigkeit, Schmelztemperatur und Wärmeformbeständigkeit aufweist als PA12 aber sich dennoch auf einer Standardanlage wie einer EOS P3 verarbeiten lässt. Polypropylen erscheint vielversprechend, da es eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit bietet und nahezu kein Wasser aufnimmt. Es wird daher vermutet, dass eine Bauteilkonditionierung deutlich geringere Auswirkungen auf lasergesinterte Verbundwerkstoffe aus PP im Vergleich zu Polyamiden haben wird. Bisher existieren noch keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu Verbundwerkstoffen aus lasergesintertem PA613 und nur wenige zu PP. Zu Vergleichszwecken werden die kommerziell verfügbaren, gefüllten Lasersinterpulver PA 3200 GF und HP 11-30 von EOS verarbeitet und untersucht.

Gemäß dieser Zielsetzung wird die Arbeit in mehreren Abschnitten aufgebaut. Zunächst werden gefüllte Lasersinterpulver hergestellt. Dazu werden die Methoden Trockenmischen, Compoundieren und Mahlen und die Einarbeitung im Fällungsprozess verwendet. Die Pulver werden anschließend hinsichtlich ihrer Schüttguteigenschaften und ihrer rheologischen und thermischen Eigenschaften verglichen. Durch den Vergleich unterschiedlicher Pulver mit ungefüllten Materialien wird der Einfluss der verwendeten Füllstoffe und der Pulverherstellungsmethode quantifiziert. Die Pulveranalyse bildet gleichzeitig die Basis für die methodische Anpassung der Verarbeitungsparameter. Diese wird für alle untersuchten Pulver durchgeführt. Dabei wird zusätzlich eine qualitative Bewertung der Verarbeitungseignung und Prozessstabilität vorgenommen.

Nach der Auswahl geeigneter Verarbeitungsparameter werden Probekörper zur mechanischen Charakterisierung im Lasersinterverfahren hergestellt und geprüft. Anders als in bisherigen Arbeiten wird hierbei insbesondere der Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die mechanischen Eigenschaften berücksichtigt. Um ein besseres Verständnis zu dem Verhalten lasergesintertem Verbundwerkstoffe zu entwickeln und die zukünftige Entwicklung neuer LS-Verbundwerkstoffe zu vereinfachen, wird ein Modell für die mechanischen Eigenschaften aufgestellt und mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen abgeglichen.

Abschließend werden die Erkenntnisse der Arbeit genutzt, um, bezogen auf einen konkreten Anwendungsfall, eine günstige Kombination von Pulverherstellungsmethode und Füllstoff auszuwählen. Dieses Material wird genutzt um ein komplexes, kühlmittelführendes Bauteil mit erhöhten Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit und die Steifigkeit zu fertigen.

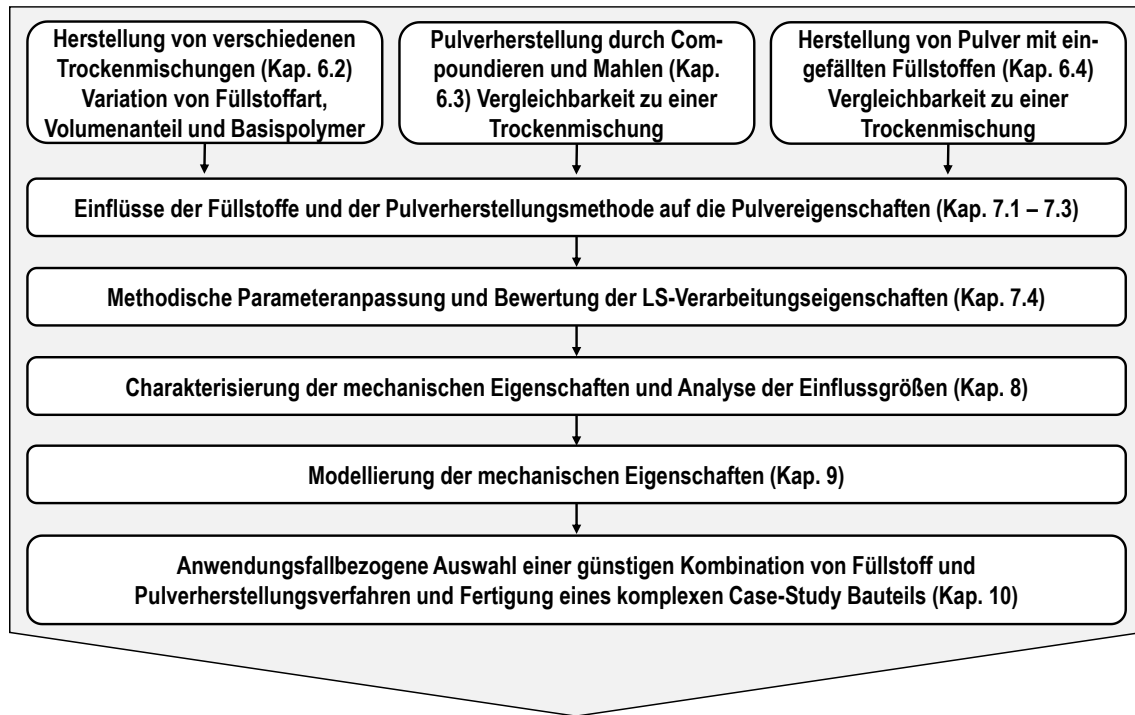


Abbildung 19: Methodischer Aufbau der vorliegenden Arbeit

5 Methoden und Equipment

Im Rahmen dieses Kapitels werden die verwendeten Prüfmethoden und die Randbedingungen der Materialverarbeitung im Lasersinterprozess beschrieben. Entsprechend des in Kapitel 4 vorgestellten methodischen Aufbaus der Arbeit gliedern sich die Methoden in den Bereich der Pulvercharakterisierung (Kap. 5.1), der Pulververarbeitung im LS-Prozess (Kap. 5.2) und der Bauteilcharakterisierung (Kap. 5.3).

5.1 Pulvercharakterisierung

Zunächst werden die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der untersuchten Pulverwerkstoffe beschrieben. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse werden jeweils die genauen Messmethoden zusammen mit den verwendeten Parametern und Prüfgeräten genannt.

5.1.1 Partikelgröße und Morphologie

Die Partikelgrößenverteilungen von Pulver mit geringem Aspektverhältnis wird, wenn nicht anders gekennzeichnet, mittels dynamischer Bildanalyse für bewegte Partikel gemäß ISO 13322-2 ermittelt. Als Messgerät wird dafür das QICPIC-System der Firma Sympatec verwendet, das mit einer RODOS-Trockendispergiereinheit und einem VIBRI-Pulverdosierer ausgestattet ist. Die Bildanalyse basiert auf einer 2D-Hintergrundlichtprojektion, aus der die Partikelgrößenverteilung und ebenfalls Angaben zur Partikelform, z.B. der Sphärizität, abgeleitet werden können. Es wird mit dem Messbereich M5 gearbeitet, sodass Partikel mit einer Größe zwischen 1,8 und 3755 μm erfasst werden können. Zur Bildauswertung wird die EQPC-Methode verwendet. Diese berechnet aus der gemessenen Projektionsfläche den Durchmesser eines Kreises mit äquivalenter Fläche. [Sym23]; [ISO 13322-2]

Für kleine Partikel, die nahe an der unteren Auflösungsgrenze des QICPIC-Systems liegen, wird ein Malvern Mastersizer 2000 zusammen mit einer Nassdispergierung der Partikel verwendet. Die Nassdispergierung ist hilfreich, um der Agglomerationsneigung bei kleinerer Partikelgröße entgegenzuwirken. Die Messung erfolgt nach der Methode der Laserbeugung entsprechend der Mie-Theorie. [Mal07b]

Die Auswertung von Länge und Durchmesser faseriger Füllstoffe erfolgt durch statisch Bildanalyse mittels händischer Vermessung von mindestens 100 Fasern am Rasterelektronenmikroskop oder einem Lichtmikroskop. Damit wird sichergestellt, dass keine Messfehler, bedingt durch eine nicht-parallele Ausrichtung der Fasern zur Betrachtungsebene im QICPIC, entstehen. Zusätzlich werden auch von sphärischen Füllstoffen REM-Bilder aufgenommen, um Form und Oberfläche der Partikel genauer zu charakterisieren. Für die Herstellung der notwendigen Leitfähigkeit werden nichtleitende Probekörper vor der REM-Untersuchung in einem Sputter mit einer Gold-Palladium-Sicht überzogen.

5.1.2 Pulverfließfähigkeit

Zur Bestimmung der Pulverfließfähigkeit wird, wie in ISO/ASTM 52925 für Lasersinterpulver beschrieben, der Hausnersversuch verwendet und gleichzeitig werden Änderungen in der Schütt- und Stampfdichte separat ausgewertet. Die Hausnerzahl ist definiert als der Quotient aus Stampfdichte und Schüttdichte [ISO 60]. Für die Messung der Schüttdichte wird das zu messende Pulver zunächst in einen Plastikbeutel eingefüllt und gut aufgelockert. Anschließend wird das aufgelockerte Pulver in einen Messzylinder mit einem Volumen von 250 ml eingefüllt. Das Pulver wird verdichtet, indem der Messzylinder wiederholt mit einer Frequenz von ca. 0,5 Hz ca. 10 cm tief auf eine feste Oberfläche fallen gelassen wird. Seitlich wird der Messzylinder dabei mit der Hand geführt. Mit dieser Methode wird das Pulver so lange verdichtet, bis sich das Volumen nicht weiter reduzieren lässt. Das Volumen am Ende des Versuchs wird am Messzylinder abgelesen und zur Berechnung der Stampfdichte verwendet. Bei einer schlechteren Pulverfließfähigkeit erhält man eine höhere Hausnerzahl. Überschreitet die Hausnerzahl einen Wert von 1,25 hat das Pulver eine reduzierte Fließfähigkeit, darunter spricht man von einem frei fließenden Pulver. Für jedes Pulver wird die Messung drei Mal wiederholt und es werden Mittelwert und Standardabweichung der Ergebnisse angegeben. [VDI 3405 Blatt 1.1]; [DIN EN ISO/ASTM 52925]

5.1.3 Thermisches Materialverhalten

Die thermischen Eigenschaften unterschiedlicher Kunststoffe und Verbundwerkstoffe werden mittels dynamischer Differenz-Thermoanalyse (engl. Differential Scanning Calorimetry kurz DSC) entsprechend DIN EN ISO 11357-3 untersucht. Als Messgerät wird ein DSC 214 Polyma von Netzsch genutzt. Es wird eine Probemasse von 5 ± 0.3 mg in Kombination mit Aluminiumtiegeln verwendet. Die Proben werden unter Stickstoffatmosphäre von 20°C auf eine Temperatur aufgeheizt, die ca. 50 °C oberhalb ihrer Umwandlungstemperatur liegt, 5 min auf dieser Temperatur gehalten und dann wieder abgekühlt. Dabei wird mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min gearbeitet. Es werden zwei Temperaturzyklen durchlaufen, um verschiedene Materialien unabhängig von Ihrer Temperaturhistorie vergleichen zu können. [DIN EN ISO 11357-3]

5.1.4 Fließfähigkeit der Schmelze

Zur Beurteilung der Fließfähigkeit der Schmelze wird im Rahmen dieser Arbeit keine direkte Messung der Schmelzviskosität sondern eine Messung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) durchgeführt. Die Angabe der Schmelze-Volumenfließrate hat sich als Maß für die Schmelzviskosität von Lasersinterpulver etabliert, da es sich um ein einfaches Prüfverfahren handelt, das direkt am Pulver durchgeführt werden kann und insbesondere bei Messungen am selben Gerät wiederholgenaue Ergebnisse liefert. Bei Messungen in unterschiedlichen Laborn muss mit Abweichungen von bis zu ± 10 % gerechnet werden, die

durch Fertigungstoleranzen der Geräte bedingt werden. [VDI 3405 Blatt 1.1]; [DIN EN ISO/ASTM 52925]. Der MVR-Wert gibt nur Aufschluss über die Viskosität bei der Scherrate, die sich im Versuch abhängig von Prüfgewicht und Prüftemperatur einstellt. Vor der Prüfung wird das Pulver zunächst für 30 min bei 105 °C getrocknet und dann direkt in die Kapillare des MVR-Messgerätes Typ Mflow vom Hersteller Zwick Roell eingefüllt. Die Prüfung erfolgt nach DIN EN ISO 1133-1. Das Pulver wird nach dem Einfüllen in die Kapillare durch den Stempel mit dem entsprechenden Prüfgewicht belastet und 5 min lang bei geschlossener Düse aufgeschmolzen. Danach wird die Düse geöffnet und der Volumenstrom der Schmelze durch die Düse gemessen. Wenn nicht anders angegeben, beträgt das Prüfgewicht 5 kg und die Temperatur für PA613 basierte Werkstoffe 240 °C bzw. 220 °C für PP basierte Werkstoffe. Für jedes Material werden drei Wiederholungsmessungen durchgeführt, von denen jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung angegeben werden. [DIN EN ISO 1133]

5.2 Verarbeitung

Nach der Herstellung und Charakterisierung der gefüllten Pulverwerkstoffe werden diese im Lasersinterprozess verarbeitet. Dazu werden verschiedene Anlagen des Herstellers EOS verwendet (Kapitel 5.2.1). Zunächst erfolgt eine systematische Anpassung der Verarbeitungsparameter an das gefüllte Material. Dazu wird ein methodisches Vorgehen entwickelt, das die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung und die Kenntnisse über das ungefüllte Material als Basis verwendet. Verglichen mit einer vollumfänglichen Parameterentwicklung für ein gänzlich unbekanntes Material, wie diese beispielsweise von Lohn vorgeschlagen wird, ist der notwendige Versuchsumfang deutlich reduziert [Loh19]. Die Methode zur Parameteranpassung für gefülltes Material wird in Kapitel 7.4 beschrieben. Im Anschluss an die Parameterentwicklung werden Prüfkörper zur mechanischen Charakterisierung in unterschiedlichen Ausrichtungen gefertigt und wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben nachbearbeitet. Die Angabe der Orientierung von Prüfkörpern im Baujob erfolgt in Anlehnung an DIN ISO 17295 nach dem nachfolgend dargestellten Schema [DIN EN ISO 17295].

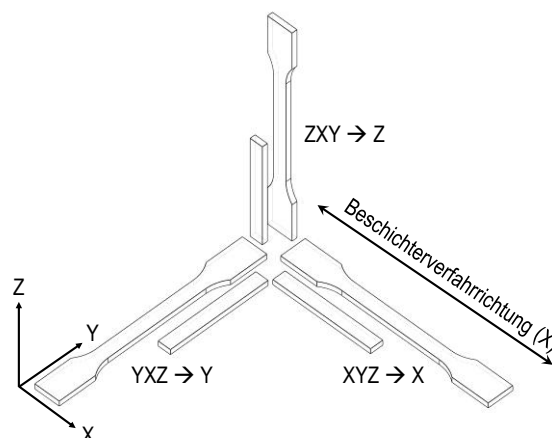


Abbildung 20: Schema zur Angabe der Orientierung von Prüfkörpern im LS-Baujob

Zur Angabe der Orientierung von Bauteilen nach DIN ISO 17295 werden die Abmessungen der Begrenzungsbox des Bauteils genutzt, wenn die Hauptabmessungen der Begrenzungsbox parallel zu den Achsen des Maschinenkoordinatensystems liegen. Nach Norm wird zunächst die Achse der Begrenzungsbox mit der größten Ausdehnung genannt, danach die zweitgrößte und zuletzt die drittgrößte. Im Rahmen der Arbeit wird nur die Orientierung der längsten Hauptabmessung variiert. Die drei verwendeten Orientierungen von Prüfkörpern sind in Abbildung 20 dargestellt. Zur Vereinfachung wird deshalb nur die Orientierung der größten Hauptabmessung des Prüfkörpers angegeben.

5.2.1 LS-Anlagen

Zur Verarbeitung der unterschiedlichen Pulvermaterialien werden zwei industrielle Lasersinteranlagen vom Typ P395 und P396 vom Hersteller EOS verwendet und zusätzlich eine Sonderbauanlage von AMCM. Die P396 ist der Nachfolger der P395 und bietet eine verbesserte Produktivität, die durch die Verwendung eines Punktpyrometers und eine angehobene maximale Laserleistung erzielt wird. Ansonsten sind sich diese Anlagen sehr ähnlich. Für beide Anlagen besteht zum Zeitpunkt der Arbeit ein aktiver Wartungsvertrag bei EOS, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Laser korrekt kalibriert sind und die Anlagen zur Herstellung von Bauteilen mit industriellen Qualitätsansprüchen geeignet sind. Auf der P396 am DMRC wurde ein Software-Patch zur Verarbeitung des Werkstoffes PA613 installiert, der eine maximale Bauraumtemperatur von 210 °C ermöglicht.

Tabelle 5-1: Technische Daten der verwendeten Lasersinteranlagen

	EOS P396	EOS P395	Sonderbau von AMCM basierend auf EOS P395
Bauraumvolumen (X x Y x Z)	340 x 340 x 600 mm	340 x 340 x 600 mm	100 x 100 x 90 mm
Max. Prozesskammer- temperatur	210 °C	200 °C	300 °C
Messmethode Pulverbett- oberflächentemperatur	Punktpyrometer	Flächenpyrometer	Wärmebildkamera
Beschichtersystem	Doppelklingenkassette	Doppelklingenkassette	Gegenläufige Rolle
Laser	70 W CO ₂ -Laser	50 W CO ₂ -Laser	50 W CO ₂ -Laser

Neben den beiden serienmäßigen Anlagen von EOS kommt eine von AMCM stark modifizierte EOS P395 zum Einsatz, die speziell für die Entwicklung neuer Materialien ausgelegt ist. Der Bauraum dieser Anlage ist auf 100 x 100 x 90 mm verkleinert, sodass mit einer geringen Menge an Pulver kleine Zugproben vom Typ 1BA gefertigt werden können, um die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Weiterhin ist die Heizung der Anlage so modifiziert, dass eine maximale Temperatur von 300 °C im Bauraum erreicht werden kann und es wurde ein Rollenbeschichter verbaut. Rollenbeschichter sind im Allgemeinen besser für das Auftragen von Pulvern mit geringer Fließfähigkeit geeignet als die

Doppelklingenbeschichter, die in der Standardanlage eingesetzt werden. Die Temperaturmesswerte der Wärmebildkamera der AMCM-Anlage weichen etwas von den Pyrometermesswerten der Serienmäßigen P3-Anlagen ab. Laser, Laserstrahlführung und die PSW-Steuerungssoftware wurden nicht gegenüber der standardmäßigen P395 verändert.

5.2.2 Post-Processing

Nach der Fertigstellung des Baujobs wird dieser noch mindestens 10 h unter Schutzgasatmosphäre in der LS-Anlage abgekühlt. Bei der Nutzung der EOS P395 oder P396 wird danach der Wechselrahmen entnommen. Die Bauteile werden jedoch frühestens aus dem Pulverkuchen ausgepackt, wenn die Kerntemperatur unter 55 °C liegt. In der AMCM-Anlage mit Bauraumverkleinerung gibt es keinen Wechselrahmen, der entnommen werden kann. Der Baujob wird dementsprechend vollständig in der Anlage abgekühlt.

Nachdem die Bauteile händisch aus dem Pulverkuchen entnommen wurden, werden diese durch Glaskugelstrahlen von anhaftendem Pulver befreit. Dafür wird eine Strahlkabine von Normfinish mit Glaskugeln von 70 – 110 µm und einem Druck von 5 bar verwendet. Die Strahlpistole wird händisch mit einem Abstand zu den Bauteilen von 10 – 15 cm geführt. Es wird darauf geachtet, jede Fläche gleichmäßig mit Strahlmedium zu bearbeiten.

5.3 Bauteilcharakterisierung

Nach der Fertigung der Bauteile werden diese mit den nachfolgend aufgezählten Methoden charakterisiert. Vor mechanischen Bauteiluntersuchungen werden diese entweder wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben konditioniert oder trocken gelagert und geprüft. Bei allen Untersuchungen wird angestrebt nach den Vorgaben der jeweiligen Normen zu arbeiten.

5.3.1 Dichtemessung und Porositätsanalyse

Die Bauteildichte wird an lasergesinterten Probekörpern im Tauchwägungsverfahren mit einer Laborwage vom Typ CPA224S von Sartorius bestimmt. Von jeder Probe wird zunächst das Gewicht in Luft (W_L) und danach in einem Ethanolbad (W_{FI}) gemessen. Mit der tabellierten Dichte für Ethanol (ρ_{FI}) bei der Prüftemperatur wird im Anschluss die Dichte der Probe berechnet. Zusätzlich zu den Vorgaben der ISO 1183-1 werden der Auftrieb durch die Dichte der Luft unter Normbedingungen und ein Korrekturfaktor für die Änderung der Eintauchtiefe berücksichtigt. Der Korrekturfaktor wird entsprechend der Vorgabe von Sartorius gewählt [Sar01]. Mit dem verwendeten Aufbau zur Dichtebestimmung ergibt sich somit folgender Formelzusammenhang für die Dichteberechnung des Probekörpers ρ_P :

$$\rho_P = \frac{W_L \cdot \left(\rho_{FI} - 0,0012 \frac{g}{cm^3} \right)}{0,99983 \cdot (W_L - W_{FI})} + 0,0012 \frac{g}{cm^3} \quad (20)$$

Zur Berechnung der Bauteilporosität aus den Dichtemessungen werden diese mit Literaturwerten für das entsprechende Material verglichen. Für gefüllte Materialien wird die theoretische Dichte für ein dichtes Bauteil ohne Poren aus den Dichtewerten von Kunststoff und Füllstoff und dem Füllstoffvolumenanteil (V_f) berechnet. Wenn nicht anders angegeben, werden für jeden Datenpunkt fünf Probekörper vermessen, von denen der Mittelwert und die Standardabweichung aufgeführt werden. [DIN EN ISO 1183-1]

$$\rho_{c,theoretisch} = \rho_f * V_f + \rho_m * (1 - V_f) \quad (21)$$

Zusätzlich zur Messung der Dichte mittels Tauchwägungsverfahren werden teilweise Porositätsanalysen mittels Computertomografie (CT) durchgeführt. Dazu wird ein Nanotom Phoenix s 180 von General Electric in Kombination mit der Software VG Studio zur Datenauswertung verwendet. Die Scans werden mit einer Voxelgröße von ca. 7 μm aufgenommen. Kleinere Poren können dementsprechend nicht erkannt werden. Bei gefüllten Bauteilen kann im CT zusätzlich zur Porosität auch die Verteilung und Ausrichtung der Füllstoffpartikel analysiert werden, wenn diese Größer als 7 μm sind und eine ausreichend große Dichtedifferenz zum Matrixpolymer aufweisen. Für die Bestimmung der Bauteilporosität oder des Füllstoffanteils muss in der Software VG-Studio ein Grenzwert für die Graustufe für die Füllstoff- bzw. Porenerkennung festgelegt werden. Die Festlegung dieses Grenzwerts durch den Anwender beeinflusst signifikant das Analyseergebnis, sodass CT-Aufnahmen besser geeignet sind, um Aussagen für Füllstoff- oder Porenverteilung und Größe zu treffen, als für die Bestimmung von Absolutwerten hinsichtlich Füllstoffanteil oder Porosität.

5.3.2 Bestimmung des tatsächlichen Füllstoffanteils in Bauteilen

Zur Bestimmung des tatsächlichen Füllstoffanteils in lasergesinterten Bauteilen werden Glührückstandsanalysen durchgeführt. Dazu werden Proben mit einer Masse von 2 – 4 g entsprechend DIN EN ISO 3451-1 Verfahren A verascht, sodass sich die organischen Bestandteile zersetzen und nur die anorganischen Füllstoffpartikel zurückbleiben. Die Proben werden in trockenen Keramiktiegeln mit bekannter Masse verascht, sodass die Masse des Glührückstandes direkt auf einer Feinwaage AG204 der Firma METTLER TOLEDO gemessen werden kann. Für die Veraschung werden die Proben 90 min auf 625 °C in einem Muffelofen Phoenix der Firma CEM gehalten. Bei carbonfasergefülltem Material wird mit einer niedrigeren Temperatur von 550 °C und einer Dauer von 2 h gearbeitet, um eine mögliche Zersetzung der Carbonfasern zu verhindern. Die ungefüllten Lasersintermaterialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, weisen alle einen Glührückstand von weniger als 0,7 Ma-% auf. Für die Auswertung des Füllstoffmassenanteils wird angenommen, dass dieser der Masse des Glührückstandes entspricht. Pro Datenpunkt werden zwei Proben verascht von denen der Mittelwert angegeben wird. Mittels Glührückstandsanalyse wird ebenfalls untersucht, ob der Füllstoffanteil in Bauteilen über die Bauhöhe variiert. Somit

kann eine Aussage über die Segregation der Bestandteile in den Vorratsbehältern der LS-Anlage getroffen werden. [DIN EN ISO 3451-1]

Zusätzlich zu Glührückstandsuntersuchungen werden, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, CT-Messungen mit einem Nanotom Phoenix s 180 von General Electric durchgeführt. Mit diesen CT-Scans kann neben Füllstoffverteilung und Orientierung auch der Füllstoffvolumenanteil ermittelt werden. Das Ergebnis hängt jedoch stark von der Auswertungsmethodik in VG-Studio und den gewählten Grauwerten für die Abgrenzung von Polymer und Füllstoff ab. Die Bestimmung des Füllstoffanteils mittels Messung des Glührückstands hat sich in der Arbeit bewährt und CT-Messungen werden hauptsächlich zur Analyse der Füllstoffverteilung und Orientierung herangezogen.

5.3.3 Probenkonditionierung

Die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft kann eine signifikante Änderung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen verursachen. Aufgrund ihrer polaren Eigenschaften können insbesondere Polyamide relevante Mengen von Wasser absorbieren. Durch die Wasseraufnahme sinken E-Modul und Zugfestigkeit von Polyamiden, während die Duktilität steigt (siehe Kapitel 2.3.1). Vor der mechanischen Prüfung muss deshalb ein definiertes Feuchtigkeitsniveau im Prüfkörper eingestellt werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. In der Werkstoffnorm für Polyamid [DIN EN ISO 16392-2] ist angegeben, dass mechanische Prüfungen sowohl im trockenen Zustand wie auch im feuchten Zustand erfolgen sollen und die Werte für beide angegeben werden müssen. Trockener Zustand bedeutet dabei, dass die Proben zwischen Verarbeitung und Prüfung nicht mit Feuchtigkeit in Kontakt kommen und somit auch keine Luftfeuchtigkeit in signifikanter Menge absorbieren können. Um das zu gewährleisten, werden die Proben im Rahmen dieser Arbeit nach dem Auspacken des Baujobs zusammen mit einem Silica-Pad in luftdichte Plastikbeutel verpackt. Im Gegensatz dazu bedeutet feuchter Zustand, dass die Probekörper im Normklima von 23°C und 50 % relativer Feuchtigkeit so lange gelagert werden müssen, bis sich ein Gleichgewicht einstellt und ihre Masse nicht weiter durch die Aufnahme von Feuchtigkeit zunimmt [DIN EN ISO 291]. Die Dauer, nach der sich bei dieser Methode ein Feuchtigkeitsgleichgewicht einstellt, kann jedoch selbst bei einem kleinen Probekörper mit einer Wanddicke von 4 mm bei mehr als einem Jahr liegen. Aus Zeitgründen wird für Polyamide deshalb meistens eine Schnellkonditionierung bei 70°C und 62 % relativer Feuchtigkeit durchgeführt, die das Ziel hat, die Gleichgewichtsfeuchtigkeit für eine Lagerung im Normklima schneller einzustellen [DIN EN ISO 1110]. Nach Norm soll dabei in vorgegebenen Intervallen die Masse des Probekörpers kontrolliert werden. Die Schnellkonditionierung kann laut Norm beendet werden, wenn die Masse innerhalb von drei aufeinanderfolgenden Wägungen nicht mehr als 0,1 % auseinanderliegt. Danach muss der Probekörper mindestens eine Stunde bei Normklima gelagert werden und kann dann geprüft werden. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, dass die Probekörper dabei

tendenziell mehr Feuchtigkeit aufnehmen als bei Gleichgewichtszustand im Normklima. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Schnellkonditionierung bei 70 °C und 62 % relativer Luftfeuchtigkeit deshalb für 168 h in einem Klimaschrank WK3-180/70 der Firma Weiss durchgeführt. Anschließend werden die Proben für mindestens 72 h bei Normklima gelagert, um einen möglichst homogenen Feuchtigkeitszustand zu erzielen.

Der Vergleich einer Schnellkonditionierung nach dieser Methode mit einer Konditionierung im Normklima hat für lasergesinterte 1A Zugstäbe aus ungefülltem PA613 ergeben, dass die Wasseraufnahme gemäß dem beschriebenen Schnellkonditionierungsverfahren 0,95 % beträgt während nach einem Jahr im Normklima eine Wasseraufnahme von ca. 0,8 % erreicht wurde. Die Proben im Normklima hatten nach einem Jahr jedoch noch immer nicht ganz den Gleichgewichtszustand erreicht, was die praktische Notwendigkeit einer Schnellkonditionierung unterstreicht, um innerhalb eines akzeptablen Zeitrahmens mechanische Eigenschaften im konditionierten Zustand ermitteln zu können.

Die Werkstoffnorm von Polypropylen sieht keine besondere Prozedur für die Konditionierung vor, da PP im Normalfall nahezu kein Wasser aufnimmt [DIN EN ISO 19069-2]. Um die Vergleichbarkeit zu den Proben aus Polyamid zu gewährleisten und eventuelle Effekte der Feuchtigkeit zu untersuchen, werden die PP-Proben ebenfalls trocken und konditioniert geprüft. Dazu kommt das gleiche Schnellkonditionierungsverfahren bei 70°C und 62 % relativer Feuchtigkeit für 168 h mit anschließender Lagerung für mindestens 72 h im Normklima zum Einsatz.

5.3.4 Quasistatische Zugversuche

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften gefüllter und ungefüllter Materialien werden Zugversuche nach DIN 527 durchgeführt. Die Geometrie der Prüfkörper wird direkt im Lasersinterprozess hergestellt. Es erfolgt keine spanende Nachbearbeitung. Vor der Prüfung werden die Prüfkörper wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben konditioniert und der Querschnitt im Mesbereich wird mittels eines Digitalmessschiebers ermittelt. Die Prüfungen werden auf einer Zwick Roell Z010 mit einer 10 kN Kraftmessdose und einer Instron 5569 Universalprüfmaschine mit 5 kN Kraftmessdose durchgeführt. Wenn nicht anderes gekennzeichnet, wird die Prüfkörpergeometrie Typ 1A eingesetzt. Teilweise steht jedoch nicht genug Material zur Verfügung, um damit große Probekörper vom Typ 1A fertigen zu können. In diesem Fall wird die kleine Probekörpergeometrie 1BA verwendet.

Entsprechend der Angaben in den Werkstoffnormen von Polyamid [DIN EN ISO 16392-2] und Polypropylen [DIN EN ISO 19069-2] wird während der Messung des Elastizitätsmoduls an Prüfkörpern vom Typ 1A mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min gearbeitet. Die Dehnrates wird nach dem Messbereich des Elastizitätsmoduls zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung erhöht. Entsprechend der Werkstoffnorm werden ungefüllte Polyamidprobekörper Typ 1A und Polypropylenprobekörper Typ 1A mit einer Bruchdehnung über 10 % mit einer

Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min geprüft. Polyamidprobekörper Typ 1A mit Füllstoffen bzw. Polypropylenprobekörper Typ 1A mit einer Bruchdehnung unter 10 % werden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min geprüft. Für die Prüfgeschwindigkeit von Probekörpern des Typs 1BA wird in den Werkstoffnormen keine Angabe gemacht, weshalb mit den allgemeinen Vorgaben der DIN EN ISO 527 gearbeitet wird. Im Bereich der Prüfung des Elastizitätsmoduls beträgt die Prüfgeschwindigkeit dementsprechend 0,25 mm/min. Nach 0,27 % Dehnung wird die Prüfgeschwindigkeit auf 5 mm/min für gefülltes Material bzw. 25 mm/min für ungefülltes Material angehoben. Für eine Prüfung bei erhöhter Umgebungstemperatur wird die Instron 5569 in Kombination mit einer Temperatorkammer verwendet. Zusätzlich zur Temperierung des Messbereichs werden die Proben 1 h vor Beginn der Prüfung in einer Klimakammer auf Prüftemperatur gebracht. Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden für jeden Datenpunkt fünf Proben geprüft, von denen der Mittelwert und die Standardabweichung genannt werden. [DIN EN ISO 527]

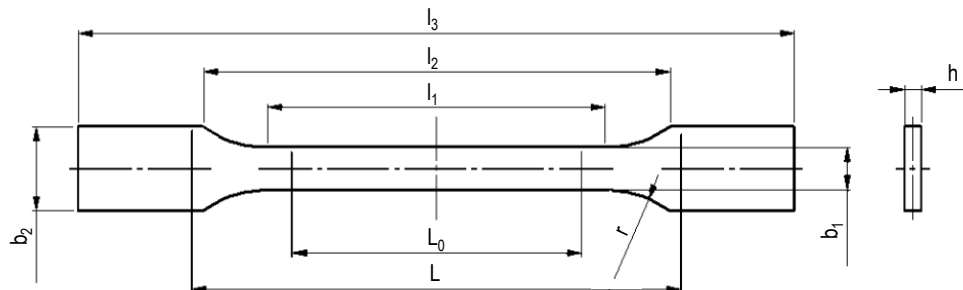


Abbildung 21: Geometrie Zugprüfkörper nach [DIN EN ISO 527]

Tabelle 5-2: Geometrie und Prüfparameter für die Durchführung von Zugversuchen [DIN EN ISO 527]; [DIN EN ISO 16392-2]; [DIN EN ISO 19069-2]

Formelzeichen	Geometrische Größe / Prüfparameter	Typ 1A	Typ 1A	Typ 1BA ungefüllt	Typ 1BA gefüllt
		PA ungefüllt PP $\epsilon_b > 10 \%$	PA gefüllt PP $\epsilon_b \leq 10 \%$		
l_3	Gesamtlänge	170 mm	170 mm	75 mm	75 mm
l_1	Länge des engen parallelen Teils	80 mm	80 mm	30 mm	30 mm
r	Radius	24 mm	24 mm	30 mm	30 mm
l_2	Entfernung breite Seiten	109,3 mm	109,3 mm	58 mm	58 mm
b_2	Breite im Einspannbereich	20 mm	20 mm	10 mm	10 mm
b_1	Breite im Messbereich	10 mm	10 mm	5 mm	5 mm
h	Dicke	4 mm	4 mm	2 mm	2 mm
L_0	Messlänge	50 mm	50 mm	25 mm	25 mm
L	Einspannlänge	115 mm	115 mm	58 mm	58 mm
v_E	Prüfgeschwindigkeit E-Modul	1 mm/min	1 mm/min	0,25 mm/min	0,25 mm/min
v_B	Prüfgeschwindigkeit nach E-Modulmessung bis Bruch	50 mm/min	5 mm/min	25 mm/min	5 mm/min

5.3.5 Wärmeformbeständigkeit

Zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Füllstoffe auf die Wärmeformbeständigkeit (engl. Heat Deflection Temperature, kurz HDT) werden Prüfungen nach DIN EN ISO 75 bei einer Biegespannung von 1,8 MPa (Verfahren A) durchgeführt. Für die Prüfung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur werden Probekörper unter konstanter Biegespannung in einem Dreipunktbiegeversuch erwärmt, bis die auftretende Durchbiegung einen Grenzwert überschreitet. Dieser Grenzwert wird für jeden Prüfling individuell gemäß der tatsächlichen Probendicke berechnet, sodass er einer Erhöhung der Biegedehnung um 0,2 % in der Randfaser während der Erwärmung entspricht. [DIN EN ISO 75-1]; [DIN EN ISO 75-2]

Es wird ein Prüfgerät vom Typ Compact 3 der Firma Coesfeld GmbH & Co. KG verwendet. Das Prüfgerät ermöglicht die zeitgleiche Prüfung von drei unterschiedlichen Proben, die in einem Ölbad temperiert werden. Das Ölbad wird, beginnend bei Raumtemperatur mit einer Heizrate von 120 °C pro Stunde aufgeheizt, bis die Durchbiegung aller Proben den Grenzwert überschreitet. Die Abmessungen der Probekörper betragen 80 x 10 x 4 mm. Die Probekörper werden in der flach liegenden Position geprüft. Für jeden Datenpunkt werden drei Proben geprüft, von denen der Mittelwert und die Standardabweichung angegeben werden. [DIN EN ISO 75-1]; [DIN EN ISO 75-2]

5.3.6 Dauerschwingversuche

Zusätzlich zu den quasistatischen Zugversuchen werden Dauerschwingversuche im Zugschwellbereich durchgeführt. Diese dienen zur Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Füllstoffe auf das Materialversagen bei zyklischer Belastung. Wie auch bei den quasistatischen Zugversuchen wird die Prüfkörpergeometrie 1A gemäß Norm [DIN EN ISO 527] genutzt. Es wird mit einem Verhältnis der Unterspannung zur Oberspannung von 0,1 gearbeitet. Die Messungen werden an einer ZwickRoell HC10 Universalprüfmaschine mit einer 25 kN Kraftmessdose durchgeführt. Die Prüffrequenz wird auf 1,5 Hz limitiert, um ein Erwärmen der Proben zu verhindern. Wenn eine Probe innerhalb von 2,5 Mio. Lastzyklen nicht versagt, wird sie als Durchläufer deklariert.

Die Prüfungsergebnisse werden nach zwei unterschiedlichen Kriterien ausgewertet. Einerseits wird erfasst, nach wie vielen Lastzyklen die Proben bei einer vorgegebenen Oberspannung versagen. Andererseits wird aufgezeichnet nach wie vielen Lastzyklen es zu einer Dehnung der Probe um mehr als 2 % bei der Unterspannung kommt. Diese Größe ist ein Maß dafür, wie stark die plastische Deformation mit zunehmender Anzahl an Lastzyklen zunimmt. Für die Auslegung von Funktionsbauteilen ist nicht nur relevant, nach wie vielen Zyklen das Bauteil final versagt, sondern es kann ebenfalls dazu kommen, dass eine unzulässig starke Verformung des Bauteils zum Verlust der Bauteilfunktion führt. Daher werden beide Kriterien betrachtet.

6 Herstellung von gefülltem LS-Pulver

In diesem Kapitel wird die Herstellung der gefüllten Lasersinterpulver beschrieben, welche im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht werden. Zusätzlich werden die Eigenschaften der als Ausgangswerkstoff verwendeten Füllstoffe und Matrixpolymere dargelegt.

6.1 Ausgangsmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit werden schwerpunktmäßig Verbundwerkstoffe auf Basis von PA613 mit sphärischen Mikrofüllstoffen oder Glasfasern betrachtet. Darüber hinaus werden auch Verbundwerkstoffe auf Basis von Polypropylen untersucht, um den Einfluss eines anderen Matrixwerkstoffes zu analysieren. Die selbst hergestellten gefüllten Lasersinterpulver werden mit zwei kommerziellen Pulvern von EOS verglichen. Tabelle 6-1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Materialien. REM-Aufnahmen der einzelnen Werkstoffe und die mittels dynamischer Bildanalyse bzw. Laserbeugung ermittelten Partikelgrößenverteilung finden sich in den nachfolgenden Unterkapiteln.

Tabelle 6-1: Übersicht über die untersuchten Pulverwerkstoffe. Gemessene Partikelgrößen und Dichte der Werkstoffe

		d ₁₀ bzw. l ₁₀ für Fasern	d ₅₀ bzw. l ₅₀ für Fasern	d ₉₀ bzw. l ₉₀ für Fasern	Dichte / g/cm ³
Name	Art	/ µm	/ µm	/ µm	
Matrixpolymere					
Evonik INFINAM® PA 6005 P	Polyamid 613 Pulver	34,48	64,57	82,87	1,04
BASF Ultrasint PP nat 01	Polypropylenpulver	28,9	63,42	95,44	0,89
Füllstoffe					
Silibeads 40 - 70	A-Glaskugeln	35,76	57,99	80,04	2,50
Silibeads 0 - 50	A-Glaskugeln	16,85	38,17	65,15	2,50
Spherglass 3000E	E-Glaskugeln	14,51	30,12	57,60	2,57
Spherglass 5000	A-Glaskugeln	6,70	13,00	38,00	2,50
Omicron NP2 P0	A-Glaskugeln	1,25	3,30	6,98	2,50
3M iM16k	E-Glashohlkugeln	10,01	18,40	29,51	0,46
Poraver 0,04 - 0.125 (gesiebt)	A-Blähglaspartikel	29,81	79,69	126,15	1,40
Cerabeads (gesiebt)	Keramikkugeln	58,41	80,57	104,47	2,90
Keramikkugeln Evonik	Keramikkugeln	15,88	29,31	55,66	3,70
Lanxess MF 7982 (19/346)	E-Glasfasern	63,50	139,00	262,50	2,57
Benchmark Materialien					
EOS PA 3200 GF	PA12 mit Glaskugeln	38,73	55,41	77,94	
EOS ALM HP 11-30	PA11 mit Carbonfasern	22,5	70,72	121,3	

Für die Glasfüllstoffe ist in Tabelle 6-1 jeweils angegeben, ob es sich um Kalk-Natronglas also A-Glas oder Borosilikatglas, auch E-Glas genannt, handelt. Verglichen mit Kalk-Natronglas weist Borosilikatglas (E-Glas) eine höhere Temperaturbeständigkeit auf und eine höhere Beständigkeit gegen Säuren und hydrolytische Beanspruchung [JB11].

6.1.1 Matrixpolymere

6.1.1.1 Polyamid 613 – Evonik INFINAM® PA 6005 P

Polyamid 613 wurde von Evonik speziell für den Lasersinterprozess entwickelt und ist in Pulverform erhältlich. Es soll die Lücke zwischen PA12 und PA6 schließen und die guten Eigenschaften beider Werkstoffe miteinander verbinden. Laut Datenblatt ist der Schmelzpunkt mit 215 °C deutlich höher als der von PA12. In vorausgehenden Arbeiten am DMRC konnte bereits gezeigt werden, dass das Material sich dennoch auf einer EOS P3-Anlage verarbeiten lässt und somit keine speziellen Hochtemperatur Lasersinteranlagen benötigt werden, die bislang nur wenigen Anwendern zur Verfügung stehen [Kum22]. Laut Datenblatt besitzt das Material im trockenen Zustand ein isotropes E-Modul von 2000 MPa und eine Zugfestigkeit von 57 MPa in X-Richtung und 55 MPa in Z-Richtung. Steifigkeit und Festigkeit sind also höher als von lasergesintertem PA12. [Evo24b]; [Evo22]

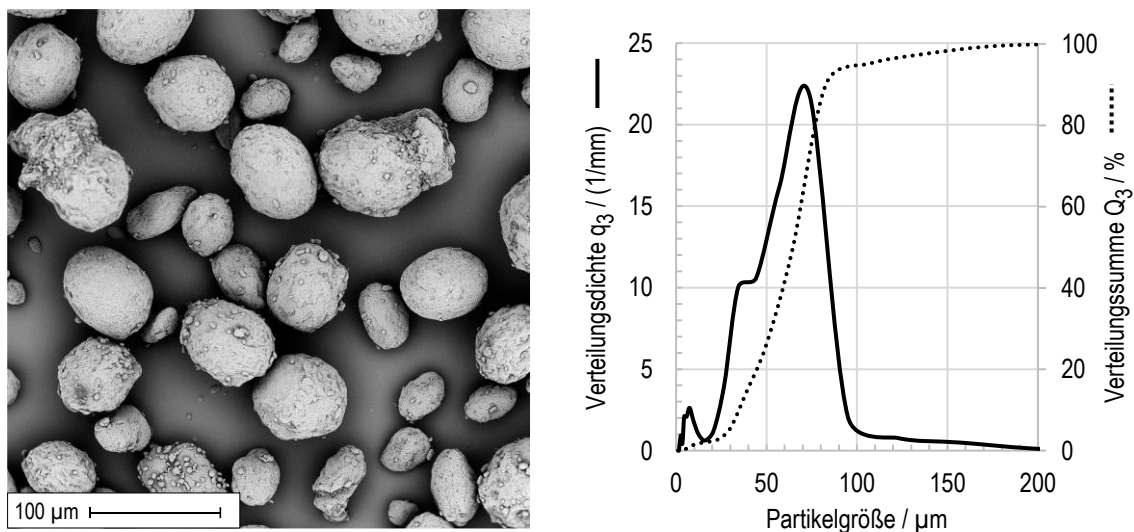


Abbildung 22: Polyamid-613-Pulver – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

Das PA613-Pulver weist die für den Fällungsprozess typische kartoffelförmige Partikelform auf, die sehr ähnlich zum Standardwerkstoff PA2200 ist. Die d_{10} - und d_{90} -Werte des Pulvers betragen 34,5 µm und 82,87 µm und sind somit ebenfalls ähnlich zum PA2200, wobei der d_{90} -Wert etwas größer ist. Zusätzlich liegt ein größerer Anteil feiner Partikel vor, die auf den REM-Bildern als Anhaftung an den größeren Partikeln erkennbar ist. Auf Basis der

Partikelform und Größenverteilung erscheint das Pulver gut für die Verarbeitung im LS-Prozess mit einer Schichtdicke von 120 μm geeignet. Der Hausnerfaktor des PA613-Pulvers ohne Füllstoff liegt bei 1,18, womit es als frei fließfähig klassifiziert wird.

6.1.1.2 Polypropylen – BASF Ultrasint PP nat 01

Das Polypropylenpulver von BASF bietet die bekannten Vorteile von Polypropylen. Es besitzt eine gute Chemikalienbeständigkeit und hat eine sehr geringe Wasseraufnahme sowie eine hohe Bruchdehnung von 30 % für Bauteile, die in X-Richtung orientiert gebaut wurden. Der Schmelzpunkt des Materials liegt laut Datenblatt bei 140 °C. Nach Datenblatt hat das Material bezüglich Festigkeit und Steifigkeit isotrope Eigenschaften. Der E-Modul liegt bei 1400 MPa und die Zugfestigkeit bei 28 MPa.

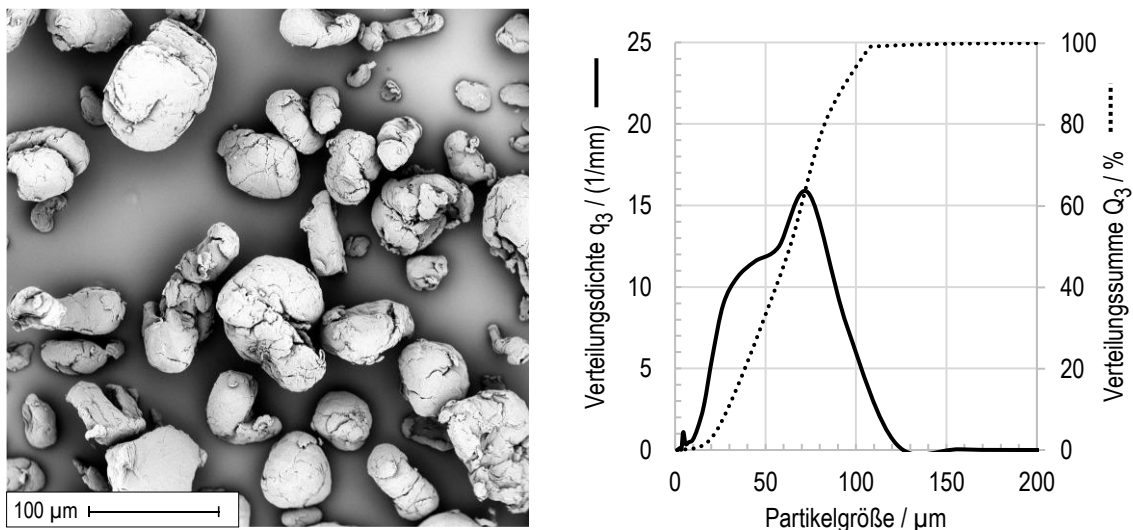


Abbildung 23: Polypropylenpulver – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

Aufgrund der Herstellung durch ein kryogenes Mahlverfahren weist das Polypropylenpulver von BASF eine unregelmäßigere und zerklüftete Partikelform auf. Die d_{10} - und d_{90} -Werte des Pulvers betragen 28,9 μm und 95,44 μm . Die Verteilung ist somit etwas breiter als die des PA613-Materials, liegt aber immer noch innerhalb der Grenzen, die eine gute Verarbeitbarkeit zulassen sollten. Wie aufgrund der unregelmäßigen Partikelform und der breiteren Partikelgrößenverteilung zu erwarten ist, weist das Pulver mit einem Hausnerfaktor von 1,33 eine eingeschränkte Fließfähigkeit auf. BASF empfiehlt das Pulver nur eingeschränkt für die Verwendung in LS-Anlagen mit einem Klingenbeschichter und empfiehlt stattdessen die Verwendung eines Rollenbeschichters.

6.1.2 Sphärische Mikrofüllstoffe

6.1.2.1 Silibeads 40 – 70

Bei dem Material Silibeads 40 – 70 handelt es sich um Glaskugeln der Herstellers Sigmund Lindner, die laut Herstellerangabe eine Partikelgröße zwischen 40 und 70 μm aufweisen sollen. Die Glaskugeln werden aus recyceltem Kalk-Natronglas (A-Glas) hergestellt und sind entweder ohne Beschichtung oder mit unterschiedlichen Haftvermittlern verfügbar. Neben der vom Hersteller für PA und PP empfohlenen Gamma-Aminopropyltriethoxysilan-Beschichtung (Si3) werden auch Glaskugeln mit einer selbst aufgetragenen Silanbeschichtung und Glaskugeln ohne Beschichtung untersucht. Die Glaskugeln haben eine überwiegend sphärische Partikelform, wobei einige unregelmäßige Partikel und Bruchstücke enthalten sind. Die Größenverteilung liegt zwischen 35 μm und 80 μm , wobei die Silanbeschichtung keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße hat. Bei den Glaskugeln mit Silanbeschichtung sind in den REM-Aufnahmen nadelförmige Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen, die bei den unbeschichteten Glaskugeln nicht vorhanden sind. [Sig22]

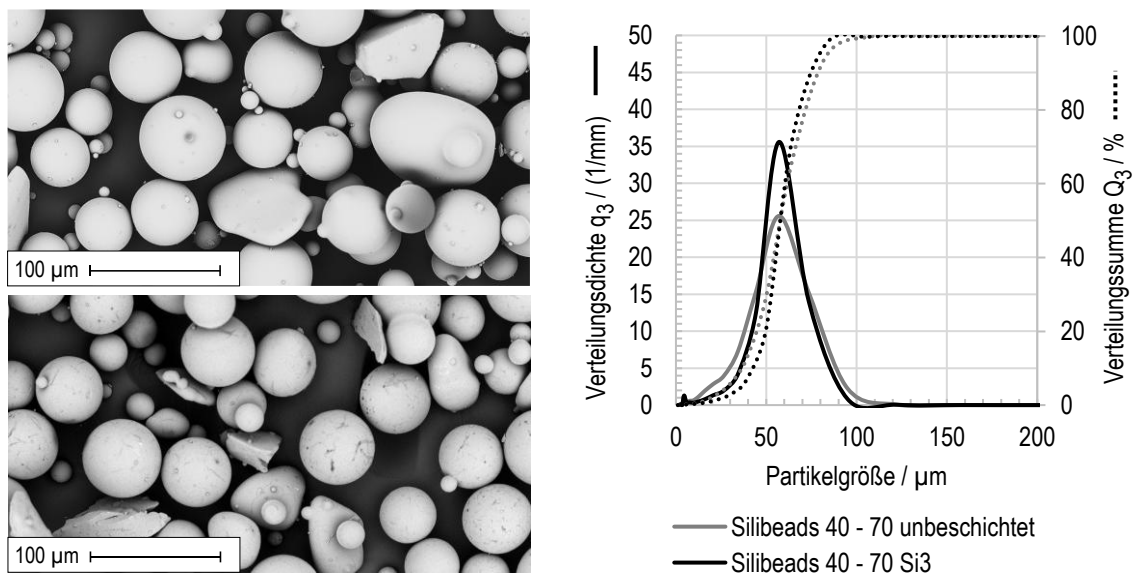


Abbildung 24: Glaskugeln Silibeads 40 – 70 – REM-Aufnahme ohne Beschichtung (links oben), mit Gamma-Aminopropyltriethoxysilane (Si3) vom Hersteller (links unten) und volumengewichtete PGV (rechts) [KGS22]

6.1.2.2 Silibeads 0 – 50

Bei den Silibeads 0 – 50 handelt es sich grundsätzlich um die gleiche Sorte von Glaskugeln wie bei den Silibeads 40 – 70. Die Materialien unterscheiden sich nur darin, dass der Hersteller Sigmund Lindner durch Sieben eine kleinere Größenfraktion von nominal 0 bis 50 μm liefert. Die Silibeads 0 – 50 werden mit der vom Hersteller aufgetragenen Gamma-Aminopropyltriethoxysilan-Beschichtung (Si3) untersucht. [Sig22]

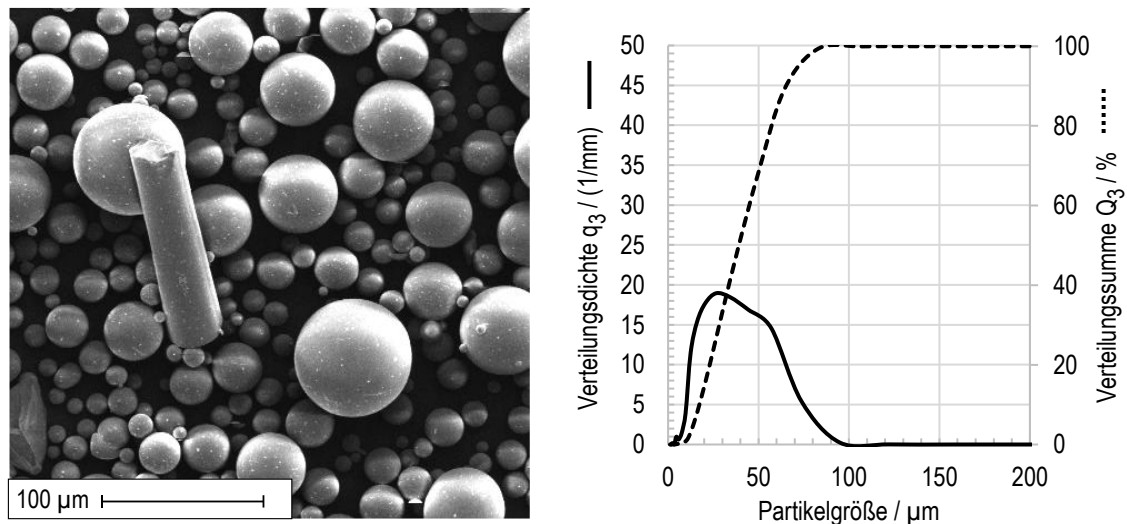


Abbildung 25 Silibeads 0 – 50 Si3 – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

6.1.2.3 Spherglass 3000E

Die Glaskugeln mit dem Namen Spherglass 3000E von Potters Industries bestehen aus Borosilikatglas (E-Glas). Laut Herstellerangabe liegt der d_{10} -Wert bei 10 μm und der d_{90} -Wert bei 70 μm . Die Kugeln werden sowohl mit einer vom Hersteller für PA empfohlenen, nicht näher spezifizierten, Silanbeschichtung (CP03) als auch ohne Haftvermittler untersucht. Über XPS-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass Stickstoffverbindungen in der Haftvermittlerschicht enthalten sind. In den REM-Aufnahmen ist ein größerer Anteil an unregelmäßigen Partikeln zu erkennen als in den Silibeads. [Pot20]; [Pot22]

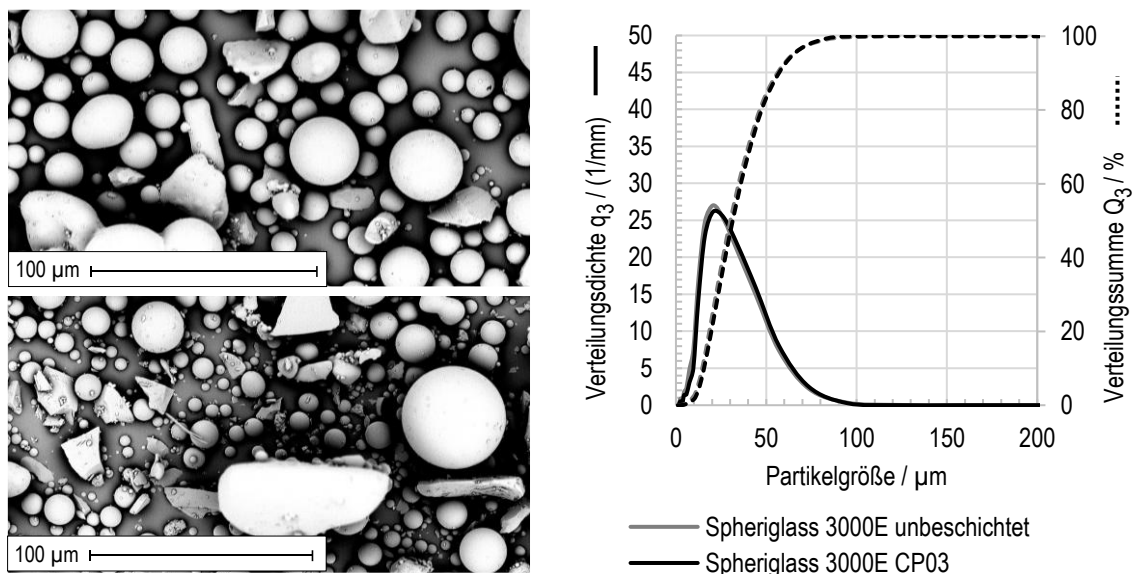


Abbildung 26: Spherglass 3000E – REM-Aufnahme ohne Beschichtung (links oben), mit CP03 Silanbeschichtung (links unten) und volumengewichtete PGV (rechts)

6.1.2.4 Spheriglass 5000

Bei dem Spheriglass 5000 Material handelt es sich um Glaskugeln aus Kalk-Natronglas (A-Glas) vom Hersteller Potters Industries. Die Glaskugeln wurden ohne Haftvermittler untersucht (Herstellerbezeichnung CP00). Laut Datenblatt beträgt der d_{10} -Wert $3\text{ }\mu\text{m}$ und der d_{90} -Wert $15\text{ }\mu\text{m}$. Die Messung der Partikelgrößenverteilung mittels Cam-Sizer und Trockendispersierung zeigt eine etwas größere Partikelgrößenverteilung als im Datenblatt angegeben. In den REM-Bildern ist zu erkennen, dass das Material viele unregelmäßige Partikel enthält und in Agglomeraten vorliegt, was die Abweichung der gemessenen Partikelgrößenverteilung zum Datenblatt erklären kann. [Pot22]

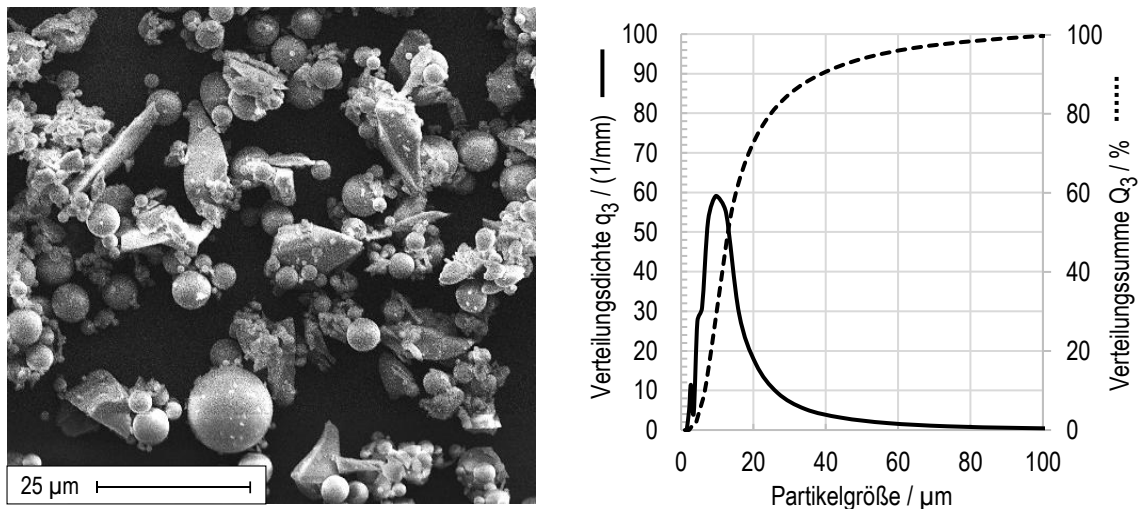


Abbildung 27: Spheriglass 5000 CP00 – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

6.1.2.5 Omicron NP2 P0

Die Glaskugeln mit der Bezeichnung Omicron NP2 P0 weisen eine sehr feine Korngröße auf und bestehen aus Kalk-Natronglas. Das Material befindet sich aktuell noch im Entwicklungsstadium bei Potters Industries. Der Hersteller gibt an, dass die Glaskugeln mit einem für Polyamid optimierten Haftvermittler ausgestattet sind. Nähere Angaben zum Haftvermittler können bzw. dürfen nicht gemacht werden, da es sich um ein Vorserienprodukt handelt. Mittels Laserbeugung wurde ermittelt, dass der Median der Partikelgröße bei $3,3\text{ }\mu\text{m}$ liegt. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Glaskugeln sehr regelmäßig und sphärisch sind. Wegen der geringen Partikelgröße dominieren jedoch die Haftkräfte und die Glaskugeln liegen in Agglomeraten geclustert vor.

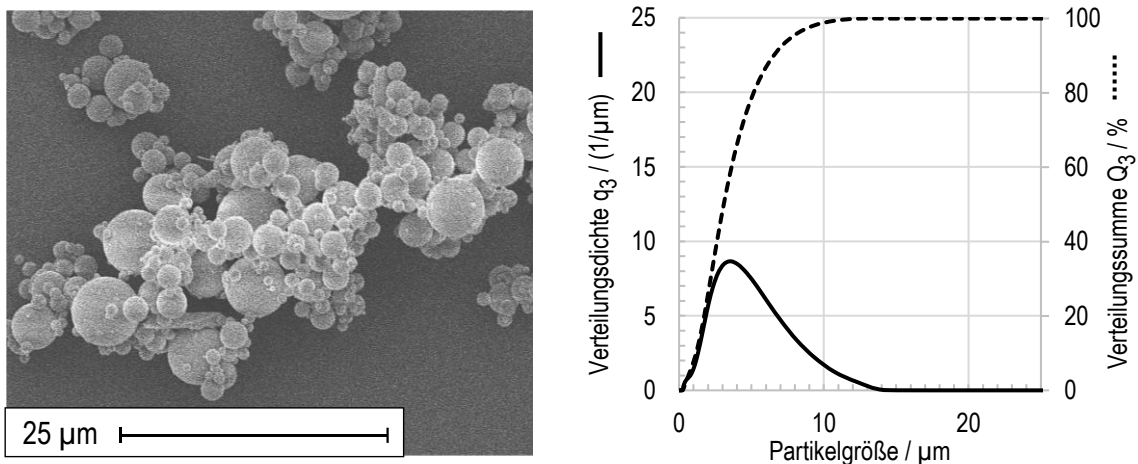


Abbildung 28: Omicron NP2 P0 – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

6.1.2.6 3M iM16k

Die Glashohlkugeln vom Typ iM16k des Herstellers 3M bestehen aus Borosilikatglas und weisen eine sphärische Form auf. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass einzelne zerbrochene Glashohlkugeln vorhanden sind. An diesen lässt sich die dünne Wandstärke erkennen, die zu einer niedrigen scheinbaren Dichte von nur $0,46 \text{ g/cm}^3$ für intakte Glaskugeln führt. 3M gibt eine isostatische Druckfestigkeit der Glashohlkugeln von 110 MPa an, wodurch diese auch für Spritzgussanwendungen geeignet sind. Der volumenbezogene d_{50} -Wert liegt bei $18,4 \mu\text{m}$. Die Glashohlkugeln werden sowohl unbeschichtet wie auch mit einer Aminofunktionalisierung von Hoffmann Minaral untersucht. [Hof22]; [3M 22]

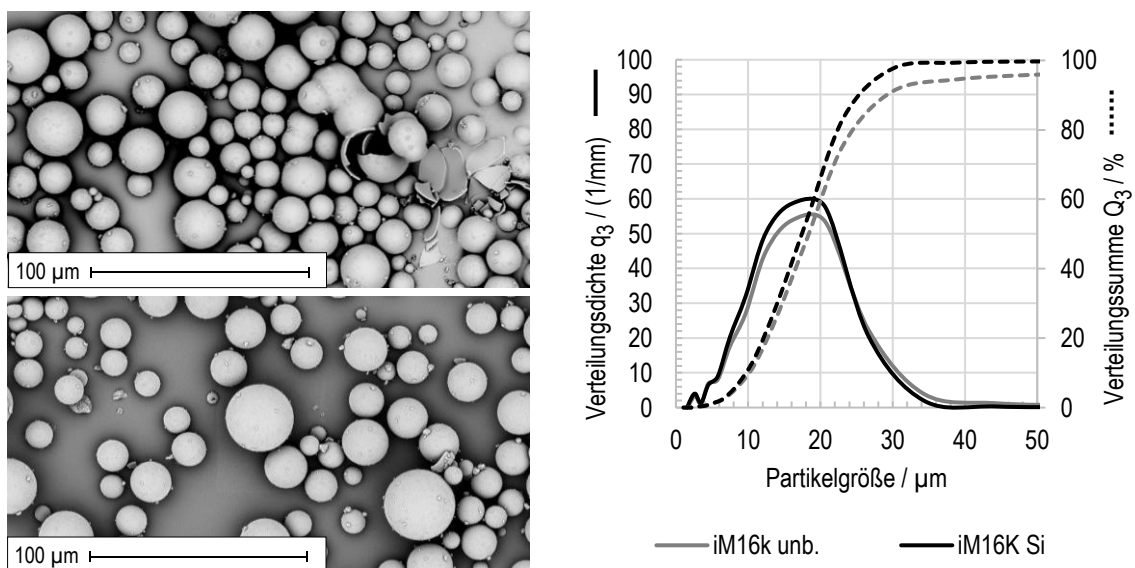


Abbildung 29: Glashohlkugeln iM16k – REM-Aufnahme ohne Beschichtung (links oben), mit Amino-Silanbeschichtung (links unten) und volumengewichtete PGV (rechts) [KGS22]

6.1.2.7 Poraver 0,04 - 0,125

Bei dem Material Poraver 0,04 – 0,125 handelt es sich um ein Blähglas des Herstellers Poraver, welches laut Datenblatt eine Korngröße zwischen 40 und 125 μm aufweisen soll. Es besteht aus recyceltem Kalk-Natronglas (A-Glas). Die PGV-Messung mittels dynamischer Bildanalyse hat ergeben, dass in dem Material deutlich größere Partikel bis zu 400 μm vorhanden sind. Dieses Grobgut wird mittels Sieben in einem Luftstrahlsieb mit einer Maschenweite von 120 μm vor der weiteren Untersuchung und Verarbeitung entfernt, um eine für den LS-Prozess geeignete PGV zu erhalten. Der Hersteller gibt eine Kornrohdichte von 1,4 g/cm^3 an. Nach dem Sieben liegt der volumenbezogene d_{50} -Wert bei 79,69 μm und der d_{90} -Wert bei 126,15 μm . Die Blähglaskugeln haben eine geschlossene Oberfläche. An den teilweise vorhandenen Bruchstücken ist die poröse Struktur im Inneren zu erkennen. Das Material wurde ohne eine Oberflächenbeschichtung untersucht. [Por24]

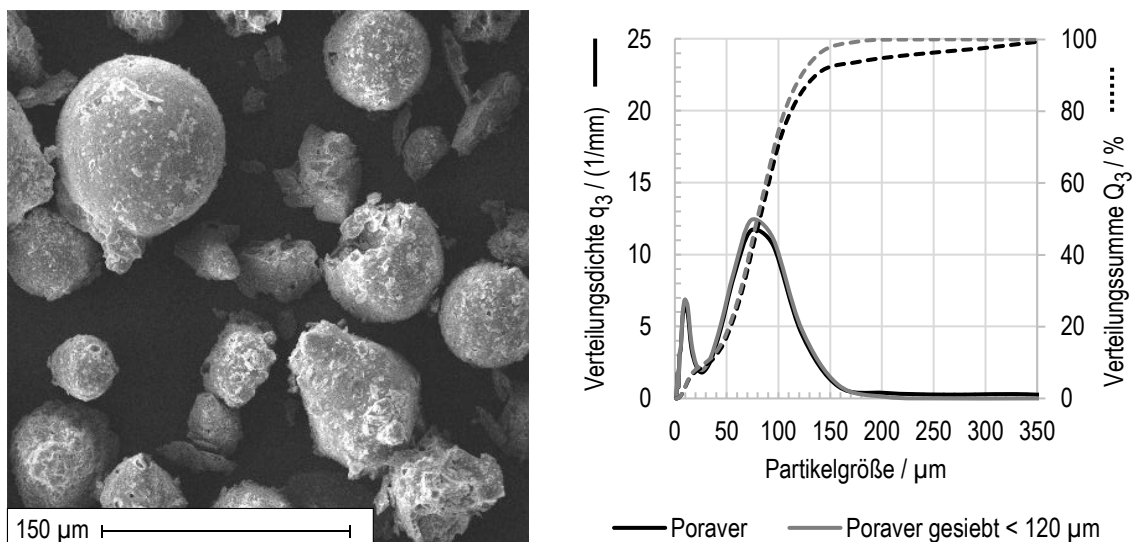


Abbildung 30: Poraver 0,04 - 0,125 – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

6.1.2.8 Cerabeads

Bei dem Werkstoff Cerabeads handelt es sich um Keramikugeln aus künstlich hergestellten Mullitkristallen von der Itochu Ceratech Corporation. Die Anteile von Al_2O_3 zu SiO_2 in der Kristallstruktur liegen bei 61 % zu 36 %. Die theoretische Dichte von Mullit-Keramik liegt bei 3,15 g/cm^3 , die mit dem Gaspyknometer gemessene Dichte der Cerabeads beträgt 2,9 g/cm^3 . Der Elastizitätsmodul von Mullit-Keramik wird in der Literatur mit 227,5 GPa angegeben. Cerabeads werden von der Itochu Ceratech Corporation bisher nur als Gießereisand vermarktet und nicht als Füllstoff für Kunststoffe. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass es sich um Partikel mit einer rauen Oberflächenstruktur handelt, von denen ein Großteil relativ sphärisch ist. Es sind jedoch auch einige unregelmäßige Partikel

vorhanden. Bei den Cerabeads #1700 handelt es sich um die feinste aktuell kommerziell verfügbare Version der Keramikugeln. Der volumenbezogene d_{90} -Wert der Partikelgröße fällt mit $125\text{ }\mu\text{m}$ relativ groß für den Lasersinterprozess aus. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zu der kommerziell verfügbaren Korngrößenfraktion eine Fraktion untersucht, aus der mittels eines Luftstrahlsiebes mit einer Maschenweite von $100\text{ }\mu\text{m}$ das Grobgut entfernt wurde. Die gesiebte Fraktion weist einen volumenbezogenen d_{90} -Wert von $104,5\text{ }\mu\text{m}$ auf. Das Material wird ohne Oberflächenbeschichtungen untersucht. [ITO21]; [Sch05]

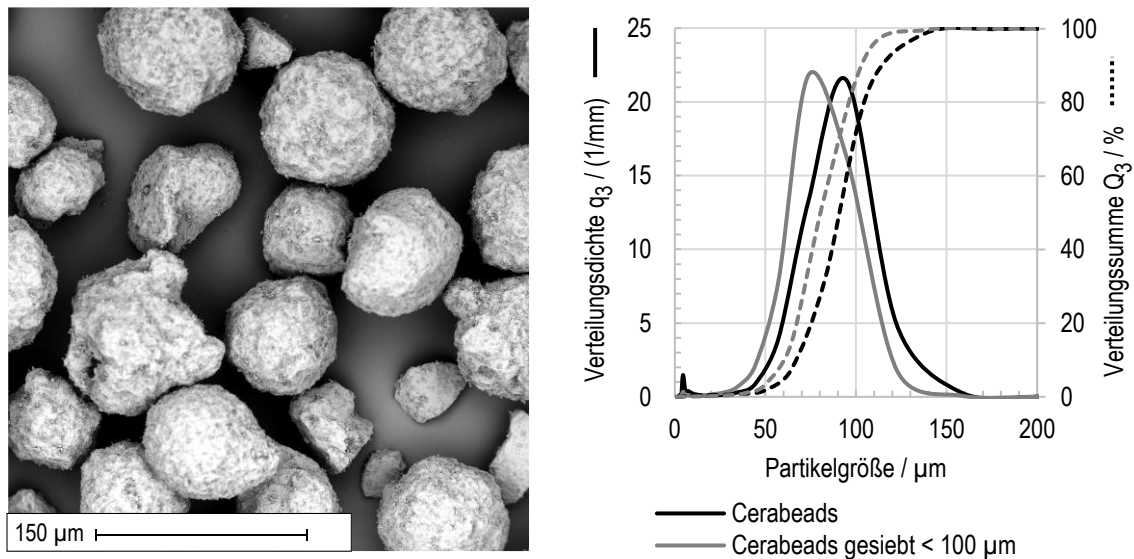


Abbildung 31: Cerabeads #1700 – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts) [KGS22]

6.1.2.9 Keramikugeln Evonik

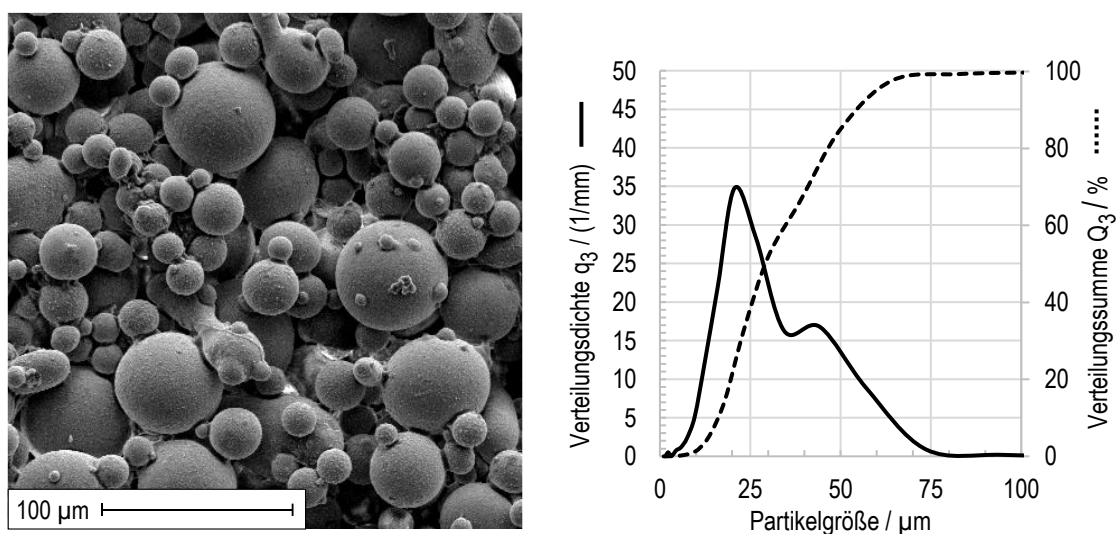


Abbildung 32: Keramikugeln Evonik – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

Der Vergleich von Trockenmischung und Kunststoffpulver mit im Fällungsprozess eingearbeiteten Partikeln wird mit Keramikugeln als Füllstoff durchgeführt. Die genaue Bezeichnung der Keramikugeln ist ein Geschäftsgeheimnis von Evonik. Der d_{50} -Wert der Keramikugeln liegt bei $29,31\text{ }\mu\text{m}$. Die Kugeln weisen eine sphärische Partikelform und eine glatte Partikeloberfläche auf.

6.1.3 Faserige Mikrofüllstoffe

6.1.3.1 Lanxess MF 7982 (19/346)

Neben einer Vielzahl von sphärischen Füllstoffen werden auch Glasfasern untersucht, um den Einfluss eines größeren Aspektverhältnisses zu analysieren. Untersucht werden gemahlene Glasfasern vom Typ MF 7982 (19/346) mit einem silanbasierten Haftvermittler vom Hersteller Lanxess. Der Haftvermittler ist für den Einsatz der Fasern in einer Polyamid- bzw. Polypropylenmatrix geeignet. Die Fasern bestehen aus E-Glas und haben einen Durchmesser von $14\text{ }\mu\text{m}$. Die volumenbezogene Längenverteilung der Fasern wurde bestimmt, indem 250 zufällig ausgewählte Fasern unter einem Lichtmikroskop vermessen wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 dargestellt. Der l_{50} -Wert der volumenbezogenen Längenverteilung beträgt $139\text{ }\mu\text{m}$ und der l_{90} -Wert $262,5\text{ }\mu\text{m}$. Das Aspektverhältnis hat somit einen Medianwert von ca. 10. Die Fasern haben eine glatte Oberfläche. [LAN22]

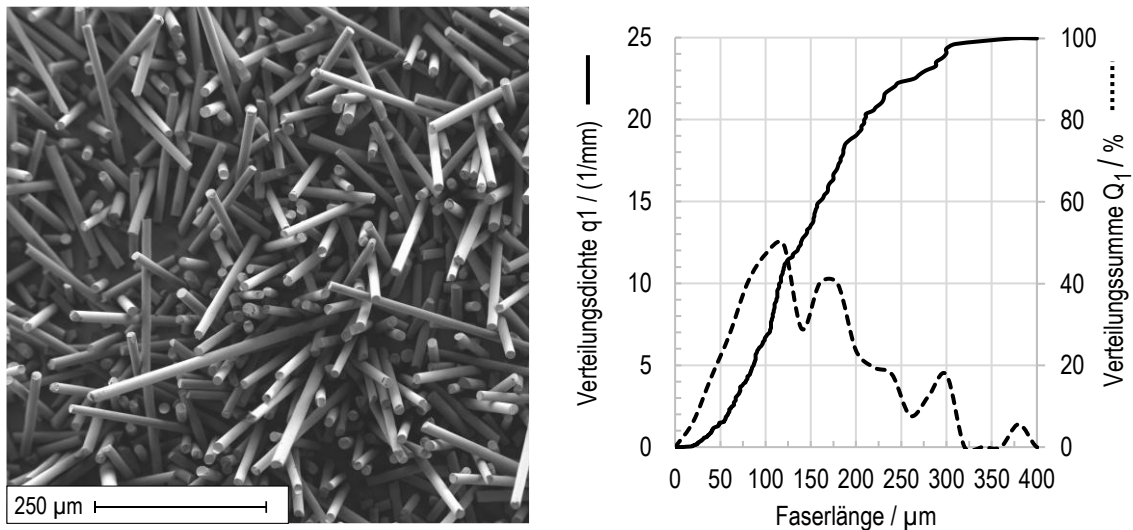


Abbildung 33: Lanxess MF 7982 (19/346) mit silanbasiertem Haftvermittler vom Hersteller – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete Faserlängenverteilung (rechts)

6.1.4 Kommerzielle gefüllte Kunststoffpulver – Benchmarkmaterialien

Um die Ergebnisse der selbst hergestellten gefüllten Lasersinterpulvern in Relation setzen zu können, werden diese mit den kommerziell verfügbaren gefüllten Materialien von EOS verglichen. EOS bietet diese Materialien zusammen mit bereits optimierten Parametersätzen zur Verarbeitung auf der EOS P396 an.

6.1.4.1 EOS PA 3200 GF

EOS empfiehlt das PA 3200 GF-Material für Maschinenkomponenten, die eine höhere Steifigkeit benötigen oder stark beanspruchte Bauteile mit einer erhöhten Anforderung an die Abriebfestigkeit. Bei dem Material handelt es sich um eine Trockenmischung aus Glaskugeln und Polyamid 12. Die Glaskugeln und die PA12-Partikel sind auf REM-Aufnahmen des Pulvers gut zu unterscheiden (siehe Abbildung 34 links). Die Glaskugeln sind sphärisch und weisen eine glatte Oberfläche auf, während das PA12-Pulver die bekannte kartoffelförmige Partikelform aufweist, die aus dem Fällungsprozess zur Partikelherstellung resultiert. Durch Ausbrennen des Polymeranteils wurde ermittelt, dass der Füllstoffmassenanteil bei 40,8 % liegt. Der Füllstoffvolumenanteil beträgt somit ca. 22 %. Die verwendeten Glaskugeln haben mit einem d_{50} von 54,28 μm eine sehr ähnliche Partikelgröße wie das PA12-Pulver (siehe Abbildung 34 rechts). Die technischen Daten des PA 3200 GF-Material sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. EOS gibt jedoch nur Werte für den trockenen Zustand und nicht für den konditionierten Zustand an. [EOS24]

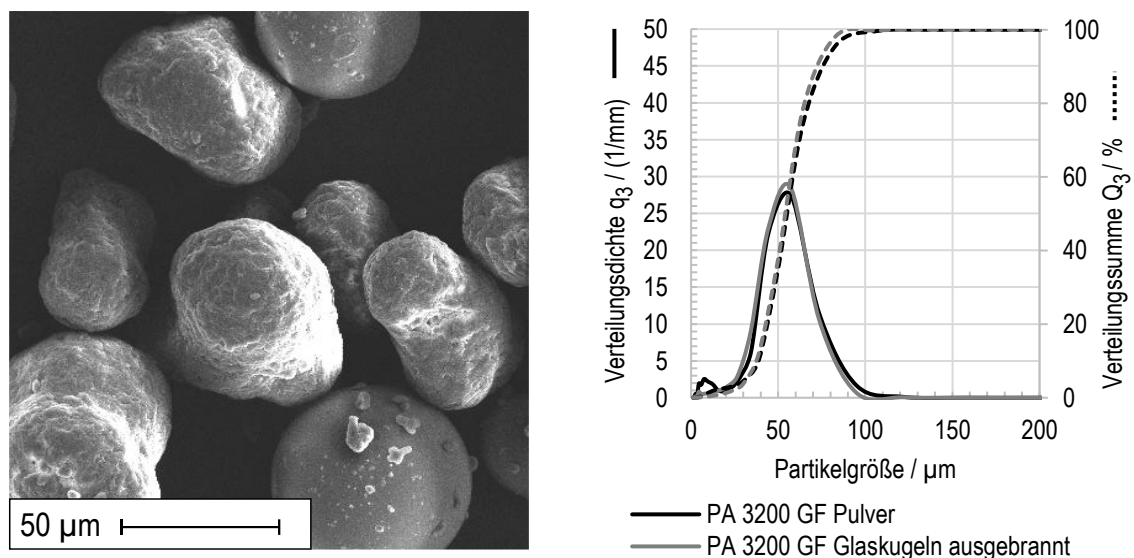


Abbildung 34: EOS PA 3200 GF-Pulver – REM Aufnahme (links) und volumengewichtete PGV (rechts)

Tabelle 6-2: Technische Daten EOS PA 3200 GF nach Herstellerangabe [EOS24]

		x		y		z	
		trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.
Zugmodul	/ MPa	3200	-	3200	-	2500	-
Zugfestigkeit	/ MPa	51	-	51	-	47	-
Bruchdehnung	/ %	9	-	9	-	5,5	-
HDT A	/ °C	96	-	-	-	-	-

6.1.4.2 EOS ALM HP 11-30

Das HP 11-30 Material wird von EOS für Anwendungen empfohlen, bei denen isotrope Eigenschaften und maximale Performance und Temperaturstabilität erforderlich sind, beispielsweise für Bauteile unter der Motorhaube im Automobil. Bei dem Material handelt es sich um ein Carbonfaserverstärktes PA11. Die Fasern sind jedoch nicht trocken zugemischt, sondern werden durch Compoundieren in den Kunststoff eingearbeitet. Der Compound wird anschließend Vermahlen, um Partikel zu erzeugen. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 35 links) ist zu erkennen, dass die Kohlenstofffasern teilweise in die Kunststoffpartikel eingearbeitet sind. Offensichtlich haben sich die Fasern jedoch im Mahlprozess teilweise aus dem Matrixmaterial herausgelöst, da einige ungebunden vorliegen. Die Pulverpartikel sind sehr unregelmäßig geformt und weisen eine breite Größenverteilung auf.

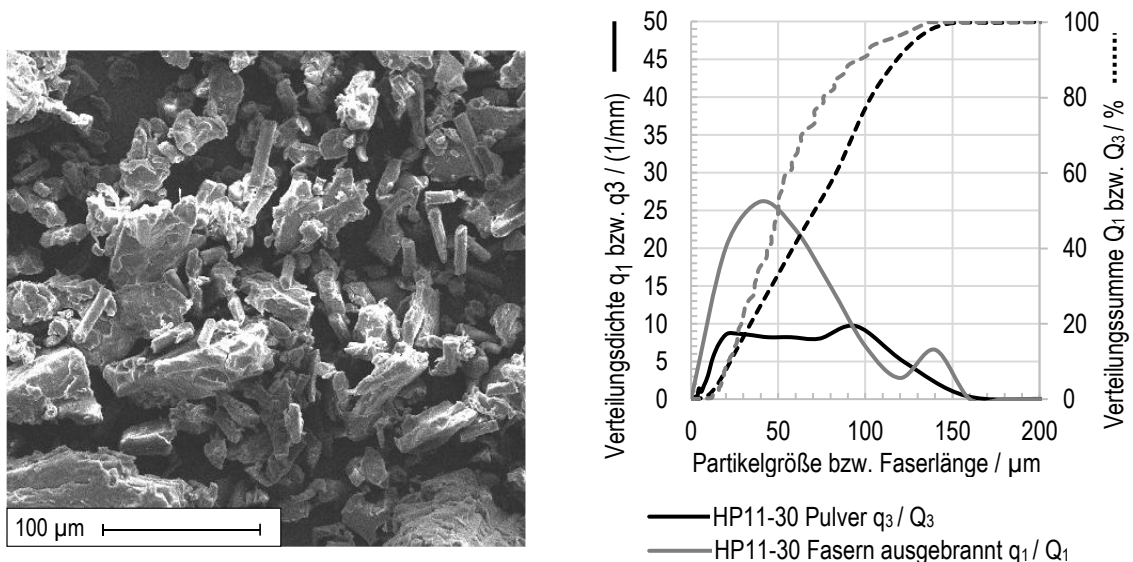


Abbildung 35: EOS ALM HP 11-30-Pulver – REM-Aufnahme (links) und volumengewichtete Partikelgrößenverteilung (rechts)

Durch Ausbrennen des Polymers und anschließende Untersuchung unter dem Lichtmikroskop wurde ermittelt, dass die Carbonfasern einen Durchmesser von 7,4 µm aufweisen

und der I_{50} -Wert der volumenbezogenen Längenverteilung 50 μm beträgt. Die volumenbezogene Längenverteilung der ausgebrannten Fasern ist zusätzlich zur Partikelgrößenverteilung des compoundierten Pulvers in Abbildung 35 rechts angegeben. Der Massenanteil der Carbonfasern nach dem Ausbrennen lag bei 24 %, womit der Füllstoffvolumenanteil ca. 15,4 % beträgt. [ALM21]

Im Materialdatenblatt findet sich keine Angabe darüber, ob die Werte im konditionierten oder trockenen Zustand ermittelt wurden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese für den trockenen Zustand gelten. Es werden keine Angaben zur Wärmeformbeständigkeitstemperatur gemacht. Die Werte sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Technische Daten EOS ALM HP 11-30 nach Herstellerangabe [ALM21]

		x		y		z	
		trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.
Zugmodul	/ MPa	3300	-	3300	-	2600	-
Zugfestigkeit	/ MPa	56	-	56	-	46	-
Bruchdehnung	/ %	8 - 9	-	-	-	-	-
HDT A	/ °C	-	-	-	-	-	-

6.2 Aufbringen von silanbasierten Haftvermittlern auf Glaskugeln

Zusätzlich zu den von den Herstellern beschichteten Füllstoffen werden Glaskugeln untersucht, die im Labor selbst mit Silan-Beschichtungen versehen werden. So kann genau kontrolliert werden, welcher Haftvermittler in welcher Menge auf der Glasoberfläche vorhanden ist. Die entsprechenden Untersuchungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Maren Kosanke [Kos22] durchgeführt und teilweise bereits veröffentlicht [KKM+23].

Im Rahmen der Untersuchung werden (3-Aminopropyl)triethoxysilan, (3-Aminopropyl)trimethoxysilan und Dodecyltriethoxysilan von Sigma-Aldrich in einer wässrigen Lösung auf Silibeads 40 – 70 und auf Spherglass 3000E aufgebracht. Dafür werden die Glaskugeln zunächst in einer verdünnten Piranha-Lösung (ein Teil Schwefelsäure, ein Teil Wasserstoffperoxid, fünf Teile destilliertes Wasser) gereinigt, gespült und anschließend in einer 0,5 %igen Silanlösung in destilliertem Wasser bei einem pH-Wert von 4 und Raumtemperatur unter Rühren eine Stunde lang beschichtet. Danach werden die Glaskugeln erneut gespült und getrocknet. Reaktionszeit und Temperatur werden begrenzt, um unkontrolliertes Wachstum der Silanschicht zu verhindern. [KKM+23]

Anschließend werden Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Messungen (XPS) mit einem Omicron ESCA+ System durchgeführt, um die Oberfläche der Glaskugeln vor und nach dem Silanisierungsprozess zu analysieren. Dafür werden die Glaskugeln in Ethanol

dispergiert und auf goldbeschichtete Siliziumwafer aufgetragen. Es wird mit einer monochromatische Al K α (1486,3 eV) Röntgenquelle mit einem Spotdurchmesser von 0,6 mm gearbeitet. Die Spektren werden intern auf den C1s-Peak (285,0 eV) kalibriert. Die Datenanalyse erfolgte mit einer Shirley-Hintergrundkorrektur. [KKM+23]

Die XPS-Messungen zeigen, dass nach der (3-Aminopropyl)triethoxysilan-Beschichtung in Wasser Stickstoff an der Glasoberfläche vorhanden ist, bei der unbeschichteten Referenzoberfläche jedoch nicht. Eine Analyse der N1s- und C1s-Peak-Region bestätigt das Vorhandensein von Aminogruppen. Somit ist sichergestellt, dass die Organosilanbeschichtung korrekt auf die Glaskugeloberfläche aufgebracht wurde. Die XPS-Daten finden sich in Abbildung 104 im Anhang. [KKM+23]

6.3 Herstellung von Trockenmischungen

Für das Mischen von Polymerpulver und Füllstoffen wird ein Rhönradmischer vom Typ ELTE 650 des Herstellers Engelsmann AG verwendet. Vor dem Mischen werden Polymerpulver und Füllstoff einzeln auf einer Siebstation von EOS gesiebt, um Agglomerate und Fremdkörper zu entfernen. Das angestrebte volumetrische Mischungsverhältnis wird anhand der Dichte von Füllstoff und Matrixwerkstoff in ein Massenverhältnis umgerechnet. Für das Anmischen größerer Pulvermengen von 10 kg oder mehr zur Verarbeitung auf den industriellen Lasersinteranlagen werden die Bestandteile auf einer Bodenwaage von Kern mit einer Auflösung von 20 g eingewogen und in einem Edelstahlfass auf den Rhönradmischer gespannt. Polymerpulver und Füllstoff werden bei einer Drehzahl von 30 Umdrehungen pro Minute für eine Stunde im Rhönradmischer vermischt. Bei sphärischen Füllstoffen mit einem d_{50} -Wert < 30 μm und faserigen Füllstoffen werden zusätzlich einige Mahlkörper aus Stahl mit einem Durchmesser von ca. 20 mm mit in das Edelstahlfass gegeben, um die Dispergierung und Durchmischung zu verbessern. Nach dem Vermischen wird die Trockenmischung nicht mehr gesiebt, um keine Trennung der Bestandteile zu verursachen, sondern direkt in die Vorlagebehälter der LS-Anlage eingefüllt. Vor der Verarbeitung wird das Pulver mindesten 24 h bei Normklima in den Vorlagebehältern gelagert, damit elektrostatische Ladungen abgebaut werden können.

6.4 Compoundieren und kryogenes Mahlen

Zur Herstellung von Pulver mit eincompoundiertem Füllstoff wird im ersten Schritt eine Trockenmischung aus Füllstoff und Kunststoffpulver hergestellt, entsprechend der Methode, die in Kapitel 6.3 beschrieben ist. Diese Mischung wird anschließend mit einem Vibrationsförderer in einen Doppelschneckenextruder von Fischer Scientific vom Typ „Paralleler Doppelschnecken-Extruder Process 11“ dosiert und verarbeitet [The24]. Compoundiertes und gemahlenes Pulver wird im Rahmen dieser Arbeit nur mit dem Matrixwerkstoff PA613 hergestellt. Dabei wird mit einer Temperatur von 195 °C im Einzugsbereich gearbeitet, die in

mehreren Zonen auf 235 °C am Werkzeug gesteigert wird. Der Extruder wird mit einer Drehzahl von 55 Umdrehungen pro Minute betrieben. Als Werkzeug wird eine Düse mit 2 mm Durchmesser verwendet. Der extrudierte Strang wird an der Luft abgekühlt und nach einer Kühlstrecke zu Granulat gehäckselt.

Dieses Granulat wird im zweiten Prozessschritt auf einer Kaltmahanlage der Firma Hosokawa Alpine zu Pulver zerkleinert. Das Mahlgut wird dafür mit Flüssigstickstoff heruntergekühlt und anschließend von einer Prallmühle zerkleinert. Im ersten Mahlgang wird ein Fächerschläger mit einer Drehzahl von 16.000 Umdrehungen pro Minute zur Zerkleinerung des Granulats eingesetzt. Danach werden vier weitere Mahlgänge mit einem Stiftmühleneinsatz bei einer Drehzahl von 22.000 Umdrehungen pro Minute in der Mühle durchlaufen, um die gewünschte Partikelgröße zu erzielen. Abschließend wird verbleibendes Grobgut mithilfe eines Luftstrahlsiebes mit einer Maschenweite von 125 µm aus dem Pulver entfernt. Teilweise wird in das gemahlene Pulver zusätzlich hydrophile, pyrogene Kieselsäure vom Typ Aerosil 200 [Evo24a] von Evonik eingemischt, um die Fließfähigkeit des Pulvers zu verbessern. Dazu wird das gemahlene Pulver mit 0,075 Ma-% Aerosil für 60 min im Rhönradmischer vermischt. Diese Prozesskette wurde in der studentischen Arbeit von Robert Wiebe unter meiner Betreuung entwickelt [Wie23] und die Ergebnisse wurden bereits teilweise veröffentlicht [KWS26].



Abbildung 36: Unterschiedliche Mahlwerkeinsätze der Kaltmahanlage - Fächerschläger und Stiftmühle [Wie23]

6.5 Einarbeiten im Fällungsprozess

Die Untersuchung von Pulver mit im Fällungsprozess eingearbeiteten Füllstoffpartikeln wurde im Rahmen eines DMRC-Projektes in enger Zusammenarbeit mit Evonik durchgeführt. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, werden die Füllstoffpartikel als Nukleationskeime im Fällungsprozess genutzt, sodass sie von einer Polymerschicht ummantelt werden. Die

Pulverherstellung erfolgte im Technikum von Evonik. Bei den Prozessparametern des Fällungsprozesses handelt es sich um geschütztes Knowhow, das an dieser Stelle nicht näher erläutert werden darf. Es wurden zwei unterschiedliche Pulverchargen auf Basis von PA613 hergestellt, wobei bei der zweiten Charge die Parameter im Fällungsprozess angepasst wurden, um die thermischen Eigenschaften des Pulvers für den LS-Prozess zu optimieren. Dieses Pulver wird als Version 2 (Evonik V2) bezeichnet, während das Pulver der ersten Charge mit Evonik V1 gekennzeichnet wird. Der Füllstoffvolumenanteil des Pulvers mit eingefällten Keramikugeln V1 beträgt 14,57 Vol-%, der der V2-Version 22,82 Vol-%. Als Vergleich zu diesen beiden Pulvern werden Trockenmischungen mit dem gleichen Keramikfüllstoff untersucht. Der Füllstoffanteil der V1-Trockenmischung beträgt 13,73 Vol-% und der Füllstoffanteil der V2-Version 18,20 Vol-%.

6.6 Übersicht über untersuchte gefüllte LS-Pulver

Die Matrixwerkstoffe und Füllstoffe, die in Kapitel 6.1 vorgestellt wurden, werden entsprechend der erläuterten Pulverherstellungsmethoden zu gefülltem Lasersinterpulver verarbeitet. Die untersuchten Pulver sind inklusive der analysierten Füllstoffvolumenanteile und der Pulverherstellungsmethode in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Wenn Füllstoffe sowohl mit einem Silanhaftvermittler (Si) und unbeschichtet (unb.) untersucht werden, ist eine entsprechende Kennzeichnung vorhanden.

Tabelle 6-4: Übersicht über untersuchte gefüllte Lasersinterpulver

Matrix	Füllstoff	Untersuchte Herstellungsmethoden	Untersuchte Füllstoffvolumenanteile
PA613 / PP	Glaskugeln Silibeads 40 – 70 Si / unb.	Trockenmischung	20 % / 40 %
PA613	Glaskugeln Silibeads 0 – 50 Si	Trockenmischung	10 % / 20 % / 40 %
PA613	Glaskugeln Spherglass 3000E Si / unb.	Trockenmischung	20 % / 40 %
PA613	Glaskugeln Spherglass 5000 unb.	Trockenmischung	20 %
PA613	Glaskugeln Omicron NP2 P0 Si	Trockenmischung / Compoundiert und Gemahlen	20 %
PA613 / PP	Glashohlkugeln 3M iM16K Si / unb.	Trockenmischung	20 % / 40 %
PA613	Blähglas Poraver 0,04 – 0,125 unb.	Trockenmischung	20 %
PA613 / PP	Keramikkugeln Cerabeads # 1700 unb.	Trockenmischung	20 % / 25 % / 40 %
PA613	Keramikkugeln Evonik	Trockenmischung / Einarbeitung im Fällungsprozess	≈ 14 % / ≈ 20 %
PA613	Glasfaser Lanxess MF 7982 (19/346) Si	Trockenmischung / Compoundiert und Gemahlen	10 % / 20 % / 40 %
PA12	Glaskugeln (EOS PA 3200 GF)	Kommerzielles Pulver, Trockenmischung	22 %
PA11	Carbonfasern (EOS ALM HP 11-30)	Kommerzielles Pulver, Compoundiert und Gemahlen	15,31 %

7 Einfluss von Füllstoff und Pulverherstellungsverfahren auf die Verarbeitungseigenschaften

Die Verarbeitung im Lasersinterprozess stellt spezifische Anforderungen an die Eigenschaften des Pulverwerkstoffes. Diese wurden zuvor in Kapitel 2.3.2 dargelegt. Nachfolgend sollen die Auswirkungen der unterschiedlichen Füllstoffe und Füllstoffeinarbeitungsmethoden auf die Eigenschaften des resultierenden Pulverwerkstoffes diskutiert werden. Die Ergebnisse stellen die Basis für die Parameterentwicklung und die Bewertung der Prozessfähigkeit der gefüllten Werkstoffe dar.

7.1 Schüttguteigenschaften

Zunächst wird untersucht, wie sich die unterschiedlichen Füllstoffe und Füllstoffeinarbeitungsmethoden auf die Schüttguteigenschaften des resultierenden Pulvers auswirken. Dazu werden Partikelgrößenverteilungen und Morphologie sowie die Schütt- und Stampfdichten der unterschiedlichen Pulver herangezogen.

Die Partikelgrößenverteilung von Trockenmischungen kann durch die gewichtete Addition der jeweiligen volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen der Ausgangspulver berechnet werden. Weiterhin ändert sich auch die Morphologie der einzelnen Partikel nicht, da diese nur vermischt werden. In Abhängigkeit der Partikelgröße und Form der Ausgangswerkstoffe, kann die Herstellung einer homogenen Mischung jedoch schwierig sein.

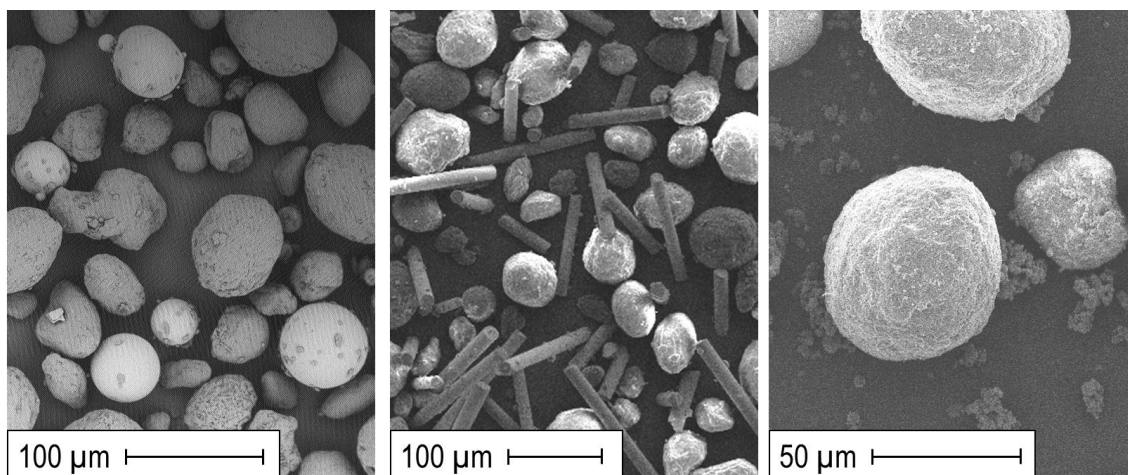


Abbildung 37: PA613 Trockenmischungen mit 20 Vol-% Füllstoffanteil. Füllstoffe: Glaskugeln Silibeads 40 – 70 unbeschichtet (links), Glasfaser Lanxess MF 7982 (19/346) (Mitte), Glaskugeln Omicron NP2 P0 (rechts)

Abbildung 37 zeigt REM-Aufnahmen von unterschiedlichen Trockenmischungen mit gleichem Füllstoffvolumenanteil. Die Glaskugeln Silibeads 40-70 haben sich homogen im Kunststoffpulver verteilt. Sie weisen eine ähnliche Partikelgrößenverteilung ($d_{50} = 58 \mu\text{m}$) auf, wie das PA613-Kunststoffpulver, in welches sie eingemischt wurden. Es ist zu

erkennen, dass sich der Feinanteil des PA613-Pulvers teilweise auf der Oberfläche der Glaskugeln angelagert hat. Im Gegensatz dazu haben sich die kleinen Glaskugeln Omicron NP2 P0 mit einem d_{50} von $3,3\text{ }\mu\text{m}$ nur unzureichend im PA613-Pulver verteilt. Es ist deutlich sichtbar, dass die Glaskugeln in Agglomeraten vorliegen. Die Glasfasern haben sich zwar besser mit den PA613-Pulverpartikeln vermischt als die kleinen Glaskugeln, dennoch wurden in den REM-Aufnahmen teilweise Bereiche mit Ansammlungen von Glasfasern gefunden, in denen weniger PA613 Partikel vorliegen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dieses Phänomen durch die Präparation der REM-Probenträger verursacht wurde. Dafür wurde die Pulvermischung auf ein leitendes Klebepad aufgerieselt und dann abgeklopft, um loses Pulver zu entfernen. Für die Weiterverarbeitung im Lasersinterprozess sollte eine möglichst homogene Mischung erzielt werden, da im Verarbeitungsprozess keine Scherkräfte auf die Schmelze wirken und deshalb nicht von einer weiteren Vermischung von Füllstoff und Matrix auszugehen ist.

Bei gefülltem Pulver, welches durch Compoundieren und Mahlen hergestellt wird, hängt die Partikelgröße und Form nicht primär von den Ausgangsmaterialien ab, sondern ergibt sich aus dem Mahlverfahren. Abbildung 38 zeigt Aufnahmen von zwei gefüllten PA613-Pulvern, die durch Compoundieren und Mahlen hergestellt wurden. Bei der Untersuchung des mit Glasfasern gefüllten Pulver wurde festgestellt, dass ein Großteil der Fasern bereits im ersten Mahlgang aus der Kunststoffmatrix herausgelöst wird und nach dem Mahlen ungebunden vorliegt. Die Granulatkörner brechen bei der Zerkleinerung bevorzugt an der Grenzfläche von Glasfasern und Kunststoff auf. Dieses Phänomen konnte bei der verwendeten Kaltmahanlage der Firma Hosokawa Alpine nicht vermieden werden. Durch das Herauslösen der Fasern kann das Pulver keine Vorteile gegenüber der Trockenmischung bieten, die die aufwändigere Prozesskette des Compoundieren und kryogenen Mahlens rechtfertigen würde. Aus diesem Grund wurde dieses Pulver nachfolgend nicht weiter untersucht.

Das Granulat mit den kleinen Glaskugeln vom Typ Omicron NP2 P0 verhält sich beim Mahlen anders. Nach vier Mahlgängen in der Stiftmühle erreicht das Pulver eine Partikelgrößenverteilung, die durch zusätzliches Sieben für den Lasersinterprozess nutzbar gemacht werden kann. Dabei lösen sich nur vereinzelte Glaskugeln aus dem Kunststoff heraus. Durch Messungen des Füllstoffgehaltes des Granulats und des gemahlten Pulvers konnte bestätigt werden, dass keine Glaskugeln im Mahlprozess verloren gehen. Der Füllstoffgehalt bleibt konstant [Wie23]. Verglichen mit ungefülltem gefülltem PA613 weist das gemahlene Pulver eine etwas unregelmäßigere Partikelform auf, die typisch für den kryogenen Mahlprozess ist. Beim Mahlen eines gefüllten Kunststoffes ist es entscheiden, ob der Füllstoff aus dem Kunststoff herausgelöst wird und ob der Füllstoff selbst auch zerkleinert wird, oder ob die Zerkleinerung nur auf einer Rissbildung im Kunststoff beruht. Dafür spielt zum einen die Haftung zwischen Füllstoff und Matrix eine Rolle, zum anderen jedoch auch die Größe und Form der Füllstoffpartikel.

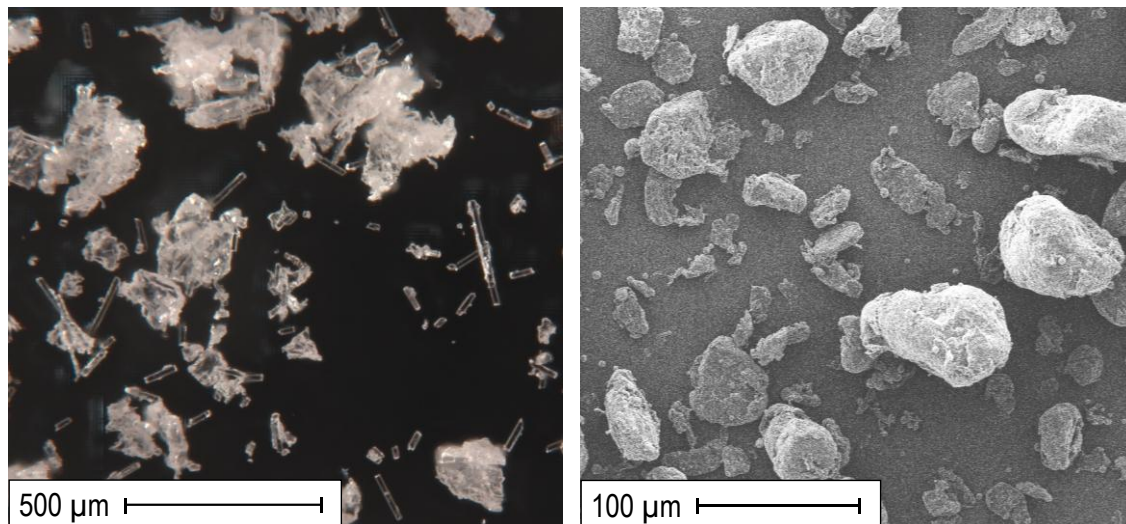


Abbildung 38: Compoundiertes und kryogen gemahlenes Pulver. PA613 mit 20 Vol-% Lanxess MF 7982 (19/346) Glasfasern nach dem ersten Mahlgang (links), PA613 mit 20 Vol-% Glaskugeln Omicron NP2 P0 nach dem fünften Mahlgang (rechts)

In der Partikelgrößenverteilung von trocken gemischtem PA613-Pulver mit kleinen Omicron NP2 P0 Glaskugeln kann man beide Bestandteile als klar getrennte Peaks erkennen (siehe Abbildung 39), da sich die Größenverteilungen der Ausgangsmaterialien nahezu nicht überschneiden. Die Größenverteilung des gemahlenen Pulvers ist deutlich breiter. Um eine Größenfraktion zu erhalten, die für den Lasersinterprozess geeignet ist, wird das Grobgut mit einem Luftstrahlsieb mit einer Maschenweite von 125 µm aus dem Pulver entfernt. Da die kleinen Glaskugeln Omicron NP2 P0 zum Großteil nicht einzeln vorliegen, sondern innerhalb der Kunststoffpartikel, weist das gemahlene Pulver deutlich weniger Feinanteil auf als die Trockenmischung.

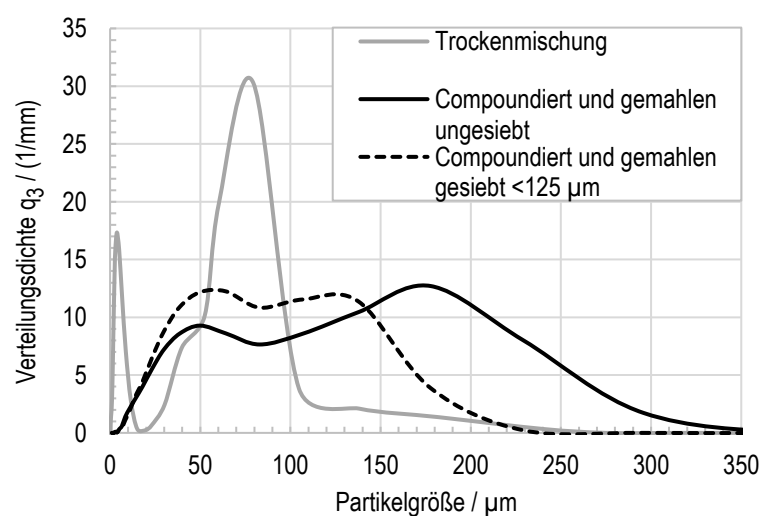


Abbildung 39: Partikelgrößenverteilung PA613 + 20 Vol-% Omicron NP2 P0 Pulver. Vergleich zwischen Trockenmischung und compoundiertem Füllstoff.

Abbildung 40 zeigt den Vergleich einer Trockenmischung und einem Pulver mit im Fällungsprozess eingearbeiteten Füllstoffpartikeln mit der gleichen Zusammensetzung. Die Keramikugeln sind ähnlich wie Glaskugeln gut erkennbar an ihrer sphärischen Partikelform und der glatten Oberfläche. In dem Pulver, in dem die Keramikugeln während der Fällungsreaktion hinzugegeben wurden, sind im Rasterelektronenmikroskop keine frei liegenden Füllstoffpartikel zu erkennen. Alle Füllstoffpartikel wurden demnach vollständig mit Kunststoff ummantelt. Die Partikelform des gefällten Pulvers ist etwas weniger sphärisch verglichen mit dem kommerziellen PA613-Pulver. Es sind einige Partikel vorhanden, die so klein sind, dass in ihnen augenscheinlich keine Keramikpartikel eingeschlossen sind.

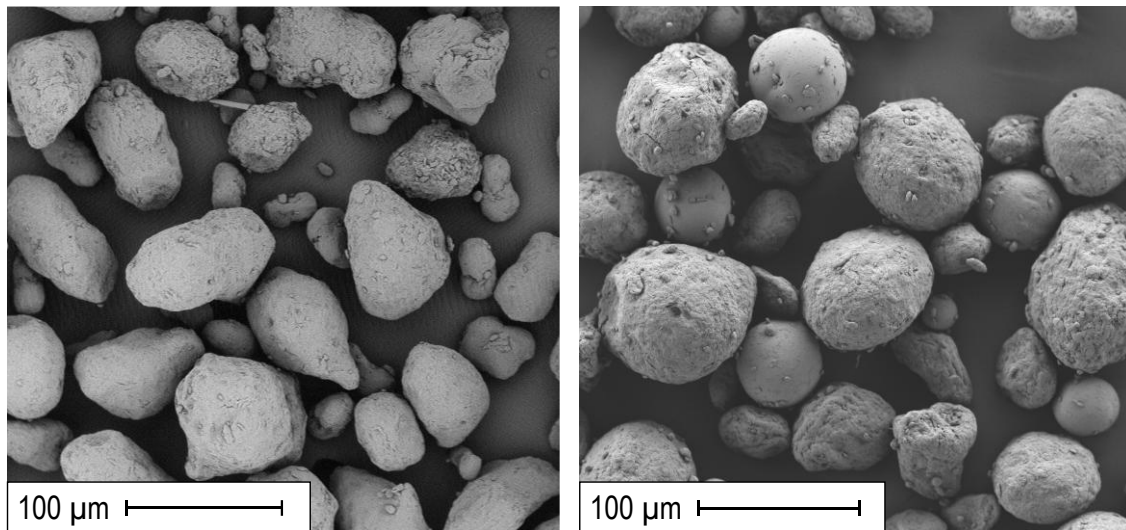


Abbildung 40: Vergleich einer Trockenmischung aus PA613-Pulver mit Keramikugeln (rechts) und einem Pulver gleicher Zusammensetzung mit eingefällten Keramikugeln (links) [KNS23]

Die Partikelgröße und Form des Füllstoffes nimmt direkten Einfluss auf die Größe und Form der Partikel mit eingefälltem Füllstoff. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln, die alle aus einem Füllstoffpartikel umgeben von Kunststoff bestehen und die zusätzlich alle zu gleichen Anteilen aus Füllstoff und Kunststoff bestehen (Füllstoffvolumenanteil V_f), gilt der Zusammenhang aus Formel 21 zwischen dem Radius eines Füllstoffpartikels (r_f) und dem Radius des resultierenden Partikels mit eingeschlossenem Füllstoff (r_c). Ein Keramikpartikel mit einem Durchmesser von 30 µm hat dementsprechend nach der Ummantelung mit Kunststoff einen Durchmesser von 51,3 µm bei einem Füllstoffanteil von 20 Vol-%.

$$r_c = r_f * \sqrt[3]{\frac{1}{V_f}} \quad (22)$$

Die Trockenmischung mit Keramikugeln hat einen kleineren d_{10} -Wert als das reine PA613, da die Partikelgrößenverteilung der Keramikugeln kleiner ist als die des Ausgangswerkstoffes. Bei dem Pulver mit eingefälltem Füllstoff liegt der D_{10} -Wert entsprechend höher, da

die Keramikugeln hier von einer Kunststoffschicht umschlossen werden. Entsprechend der Formel 21 wäre zu erwarten, dass die Partikelgröße des Pulvers mit eingefällten Keramikugeln bei steigendem Füllstoffanteil sinkt, da die Kunststoffschicht auf den Keramikpartikeln dünner wird. Die Messung der Partikelgröße des Pulvers mit eingefällten Keramikugeln der Version 2 mit einem Füllstoffanteil von 22,8 Vol-% zeigt jedoch eine Zunahme der Partikelgröße gegenüber dem Pulver der ersten Version mit einem Füllstoffanteil von 14,6 Vol-% (siehe Abbildung 41). Bei dem Pulver der Version 2 wurden die Parameter im Fällungsprozess zusätzlich zum Füllstoffgehalt angepasst, um die thermischen Eigenschaften stärker auf den LS-Prozess zu optimieren. Diese veränderten Parameter haben dazu geführt, dass teilweise Partikel entstanden sind, in denen mehrere Keramikpartikel enthalten und im Kunststoff eingeschlossen sind. Weiterhin ist der Anteil an feinen Partikeln geringer, in denen kein Keramikpartikel eingeschlossen ist.

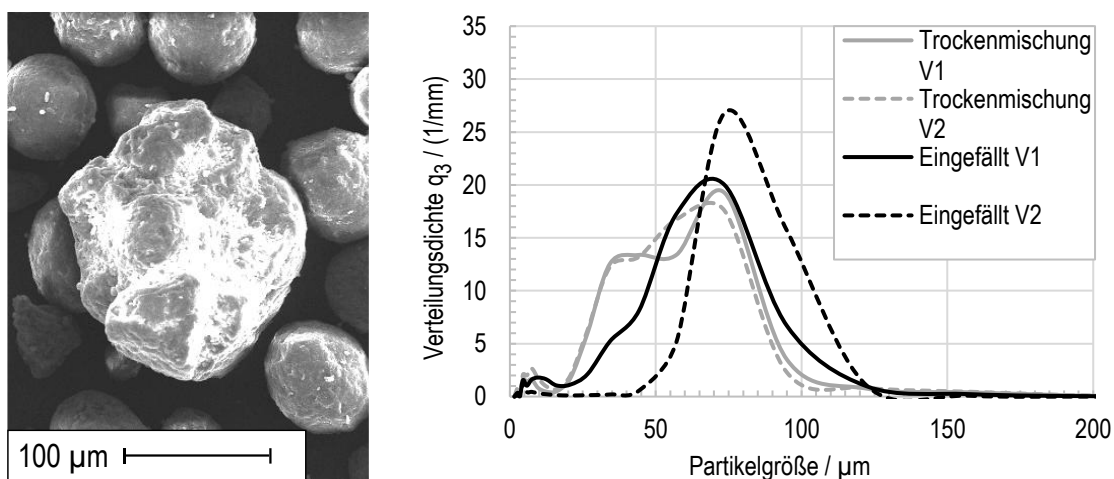


Abbildung 41: Zusammenschluss mehrerer Keramikugeln zu einem Pulverpartikel im Pulver mit eingefällten Keramikpartikeln V2 (links) und Vergleich der Partikelgrößen von Trockenmischungen und Pulver mit eingefällten Keramikpartikeln gleicher Zusammensetzung (rechts)

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.3.2.1 ist eine gute Pulverfließfähigkeit kombiniert mit einer hohen Pulverbettdichte wichtig, um im Lasersinterprozess fehlerfreie Bauteile mit guten Materialeigenschaften herstellen zu können. Nachfolgend sollen die Auswirkungen von Füllstoffen und der unterschiedlichen Pulverherstellungsmethoden auf diese Eigenschaften anhand der Messung der relativen Schütt- und Stampfdichte und anhand des Hausnerfaktors analysiert und beurteilt werden. Es wird mit relativen Pulverdichten gearbeitet, um trotz der Verwendung von Füllstoffen mit unterschiedlichen Dichten einen direkten Vergleich zwischen den unterschiedlichen Materialien ziehen zu können. Dafür werden die Absolutwerte der Pulverdichte durch die tatsächliche mittlere Materialdichte geteilt. Die so erhaltene relative Pulverdichte entspricht dem Feststoffvolumenanteil im Pulver.

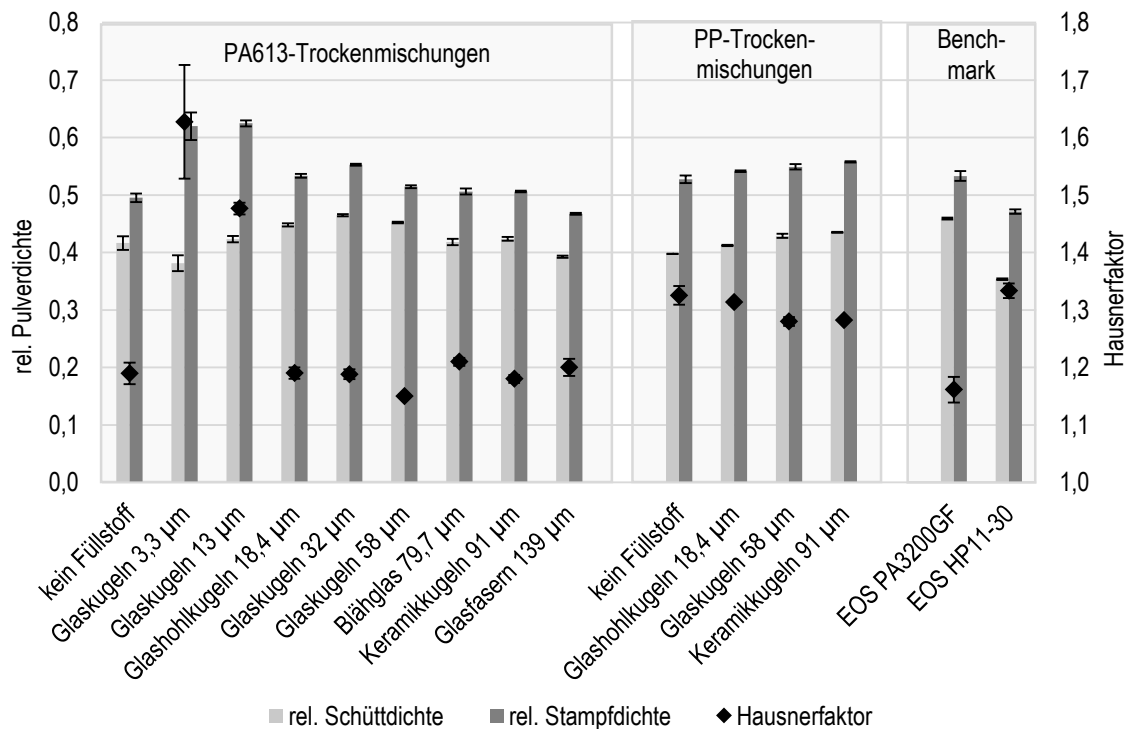


Abbildung 42: Schüttdichte, Stampfdichte und Hausnerfaktoren von Trockenmischungen mit versch. Füllstoffen (d_{50} -Wert angegeben) und 20 Vol-% Füllstoffanteil

Die Auswirkungen unterschiedlicher, trocken eingemischter Füllstoffe sind in Abbildung 42 zusammengefasst. Am Beispiel von PA613 Trockenmischungen wird deutlich, dass Füllstoffe mit einem kleinen Partikeldurchmesser ($d_{50} < 13 \mu\text{m}$) eine starke Erhöhung des Hausnerfaktors bzw. eine Reduzierung der Pulverfließfähigkeit verursachen. Bei den Glaskugeln mit einem d_{50} von $3,3 \mu\text{m}$ verringert sich zusätzlich die Schüttdichte deutlich, was die Güte von lasergesinterten Bauteilen negativ beeinflussen kann. Bei den Glaskugeln mit einem d_{50} von $13 \mu\text{m}$ beruht die Erhöhung des Hausnerfaktors vor allem auf einer Steigerung der Stampfdichte, während die Schüttdichte nicht signifikant von ungefülltem PA613 abweicht. Die kleinen Glaskugeln füllen beim Verdichten die Lücken zwischen den größeren Kunststoffpartikeln. Wenn die Beschichtungseinrichtung der Lasersinteranlage eine hohe Verdichtung des Pulverbetts bewirkt, kann dieser Effekt positiv für die Bauteileigenschaften sein. Bei dem gut fließfähigen PA613 Ausgangsmaterial verursacht die Zugabe von sphärischen Füllstoffpartikeln mit einem d_{50} zwischen $18,4 \mu\text{m}$ und $91 \mu\text{m}$ keine starke Veränderung des Hausnerfaktors. Es ist eine leichte Erhöhung der Schüttdichte zu erkennen. Die Fließfähigkeit von Trockenmischungen aus PA613 und Glaskugeln mit $58 \mu\text{m}$ liegt auf Niveau des kommerziellen Referenzmaterials PA 3200 GF. Glasfasern reduzieren sowohl die Schüttdichte, wie auch die Stampfdichte, da die Mischung aus Kugeln und Fasern nicht so dicht gepackt werden kann. Die Pulverfließfähigkeit von reinem PP-Pulver ist im Vergleich zu reinem PA613-Pulver reduziert, da das PP-Pulver durch kryogenes Mahlen hergestellt wird und eine unregelmäßigere Partikelform und eine breitere Größenverteilung aufweist. Die schlechtere Pulverfließfähigkeit des Ausgangsmaterial kann in PP-

Trockenmischungen deutlich durch die Zugabe größerer sphärischer Füllstoffe gesteigert werden. Diese erhöhen gleichzeitig die relative Schütt- und Stampfdichte, sodass die Verarbeitungseignung verbessert wird.

Die Auswirkung des Füllstoffvolumenanteils auf die Pulverfließfähigkeit von Trockenmischungen ist an den Beispielen PA613 mit Glasfasern beziehungsweise PP mit Glaskugeln in Abbildung 43 dargestellt. Die reinen Glasfasern von Lanxess weisen entsprechend des Hausnerfaktors von 1,29 aufgrund des Aspektverhältnisses eine reduzierte Fließfähigkeit auf. Zusätzlich ist die relative Schüttdichte mit einem Wert von 0,318 niedrig. Beim Zumischen von Glasfasern in gut fließfähiges PA613-Pulver werden die relative Schüttdichte und die relative Stampfdichte reduziert und der Hausnerfaktor vergrößert. Die Fasern verhindern in Kombination mit sphärischen PA613-Partikel das Erreichen einer hohen Packdichte, sodass die relative Pulverdichte der Mischung mit 40 Vol-% Füllstoffanteil noch niedriger ist als die der reinen Glasfasern. Den gegenteiligen Effekt kann man beobachten, wenn man gut fließfähige Glaskugeln in PP-Pulver mit einer reduzierten Fließfähigkeit einmischt. Mit steigendem Füllstoffanteil steigt hier die relative Schüttdichte und die Stampfdichte an und der sinkende Hausnerfaktor indiziert eine verbesserte Fließfähigkeit.

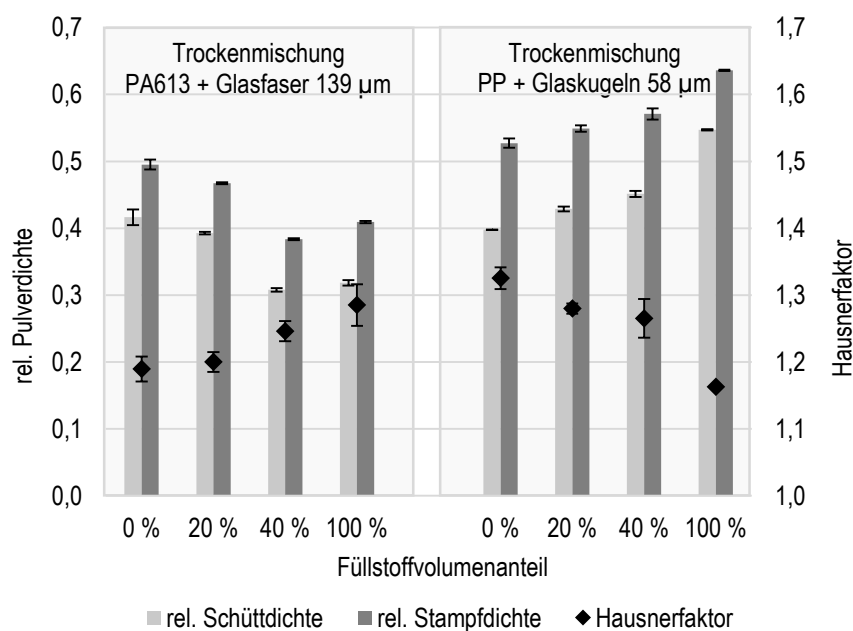


Abbildung 43: Auswirkung des Füllstoffanteils in Trockenmischungen auf Schüttdichte, Stampfdichte und Hausnerfaktor

Für beide exemplarischen Materialkombinationen kann man anhand der Fließfähigkeit der Ausgangswerkstoffe die Fließfähigkeit der Mischung abschätzen, da diese zwischen den Werten der Ausgangswerkstoffe liegt. Für die relative Schüttdichte und Stampfdichte gilt dieser Zusammenhang nicht, da z.B. die relative Schüttdichte der Mischung aus Fasern und PA613 Partikeln geringer ist als die Werte der Ausgangswerkstoffe. Die Mischung aus

Kugeln und Fasern verhindert hier eine dichte Packung. Im Gegensatz dazu erreicht man höhere Stampfdichten als die der Ausgangswerkstoffe, indem man dem Kunststoffpulver kleinere sphärische Füllstoffpartikel zumischt, die die Lücken zwischen den großen Partikeln füllen. Tabellarische Ergebnisse aller untersuchten Pulver finden sich in Anhang 13.2.

Zuletzt wird die Fließfähigkeit von Pulver mit in den Partikeln eingearbeiteten Füllstoffen untersucht und mit Trockenmischungen gleicher Zusammensetzung verglichen (siehe Abbildung 44). Der Vergleich der Trockenmischung aus PA613 und Glaskugeln mit einem d_{50} von $3,3\text{ }\mu\text{m}$ und einem gemahlene Pulver mit eincompoundiertem Füllstoff der gleichen Zusammensetzung zeigt Vorteile des compoundierten Pulvers hinsichtlich der Pulverfließfähigkeit. Trotz der unregelmäßigen Partikelform des kryogen gemahlene Pulvers hat dieses, gemessen am Hausnerfaktor, eine bessere Fließfähigkeit. Die Ursache hierfür liegt im geringeren Feinanteil. Bei feineren Pulverpartikeln dominieren zunehmend die interpartikulären Haftkräfte. In kommerziellen Lasersinterpulvern und somit auch im PA613-Pulver werden Nanopartikel als Fließhilfsmittel zugemischt, um die interpartikulären Haftkräfte zwischen den Mikropartikeln zu reduzieren. Diese Fließhilfsmittel sind dementsprechend auch in der Trockenmischung vorhanden. Beim Compoundieren werden sie in die Partikel eingearbeitet und verlieren ihre Wirkung. Aus diesem Grund wird einem Pulver nach dem Mahlen 0,075 Ma-% Aerosil 200 zugemischt. Der Vergleich mit dem Pulver ohne Fließhilfsmittel zeigt eindrucksvoll die Wirkungsweise des Fließhilfsmittels. Während die Stampfdichte nicht signifikant beeinflusst wird, steigt die Schüttdichte deutlich. Somit sinkt der resultierende Hausnerfaktor im Vergleich zum Pulver ohne Fließhilfsmittel. Der Absolutwert von 1,32 indiziert dennoch eine reduzierte Pulverfließfähigkeit, auch wenn diese deutlich besser ist als die der Trockenmischung mit einem Hausnerwert von 1,62. Das gemahlene und mit Fließhilfsmittel versetzte Material weist eine höhere relative Schütt- und Stampfdichte auf als das kommerzielle Material HP 11-30, welches ebenfalls durch Compoundieren und Mahlen hergestellt wird.

Der gleiche Vorteil ergibt sich auch bei der Einarbeitung der Füllstoffpartikel im Fällungsprozess. Der Medianwert der Partikelgröße der Keramikugeln liegt in dem Evonik V1 und V2-Pulver mit $29,3\text{ }\mu\text{m}$ ebenfalls deutlich niedriger als der Medianwert des reinen PA613-Pulvers. Somit dominieren in der Trockenmischung die interpartikulären Haftkräfte stärker als bei ungefülltem PA613-Pulver. Die Pulverfließfähigkeit wird somit schlechter und der Hausnerfaktor steigt. Wie bereits erläutert können die kleineren Füllstoffpartikel Lücken zwischen den größeren Kunststoffpartikeln beim Verdichten füllen, sodass die Stampfdichte größer ist als die von ungefülltem Pulver. Das Pulver mit eingefälltem Füllstoff weist eine sehr hohe Fließfähigkeit bzw. einen sehr niedrigen Hausnerfaktor auf, der sogar noch besser ist als der von ungefülltem PA613. Dazu tragen die regelmäßige Partikelform und der geringe Feinanteil bei. Nach Rücksprache mit Evonik ist zusätzlich davon auszugehen, dass der Anteil an Fließhilfsmittel in dem Pulver mit eingefällten Füllstoffen aus dem Technikum etwas höher liegt als im kommerziellen PA613 Material. Das Pulver mit eingefällten

Füllstoffpartikeln weist jedoch nicht nur eine geringere relative Stampfdichte auf, sondern auch eine reduzierte relative Schüttdichte. Aufgrund der regelmäßigen Partikel mit enger Größenverteilung der Pulver mit eingefällten Keramikpartikeln ist die Reduktion der relativen Schüttdichte gegenüber ungefülltem PA613-Pulver eher unerwartet. Eine mögliche Ursache könnte in der etwas kantigeren Partikelform des Pulvers mit eingefällten Füllstoffen liegen, obwohl die per Hausnerfaktor gemessene Fließfähigkeit sehr gut ist.

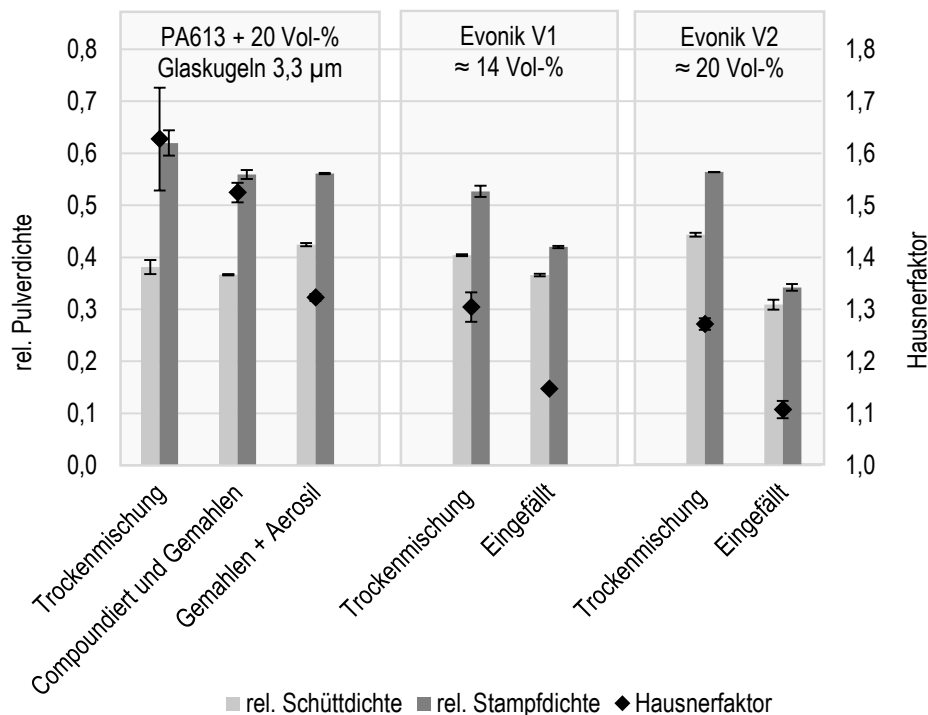


Abbildung 44: Auswirkung der Herstellungsmethode eines gefüllten LS-Pulver auf Schüttdichte, Stampfdichte und Hausnerfaktor

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Trockenmischungen mit sphärischen Füllstoffen mit einem d_{50} -Wert zwischen 18,4 µm und 91 µm eine gute Pulverfließfähigkeit und eine hohe Schüttdichte aufweisen, die sogar etwas höher liegt als die des reinen Kunststoffpulvers. Kleinere sphärische Partikel ($d_{50} < 18$ µm) und Fasern reduzieren jedoch die Pulverfließfähigkeit und die Schüttdichte. Das Einarbeiten der Füllstoffpartikel in die Pulverpartikel erhöht die Pulverfließfähigkeit in diesen Fällen deutlich. Kleine Partikel und Fasern lassen sich außerdem schlechter homogen mit dem Kunststoffpulver vermischen. Durch das Einarbeiten der Partikel kann die Dispersion der Füllstoffpartikel verbessert werden. Für sphärische Partikel mit einem d_{50} -Wert von über 18 µm konnten keine Füllstoffagglomerationen im Pulver beobachtet werden und eine Einarbeitung scheint unter diesem Gesichtspunkt nicht notwendig. Aufgrund der regelmäßigeren Partikelform können die besten Ergebnisse hinsichtlich der Fließfähigkeit mit eingefällten Füllstoffpartikeln erreicht werden.

7.2 Rheologische Eigenschaften

Inerte Füllstoffe beeinflussen nicht die inhärente Schmelzviskosität des Matrixwerkstoffes. Allerdings muss die lokale Scherrate in einem Kunststoff mit Füllstoffen größer sein, um die gleiche Gesamtscherung zu erreichen wie ein ungefüllter Kunststoff. Somit steigt die messbare Viskosität des Verbundwerkstoffes an und kann sich negativ auf die Ausbildung einer homogenen Schmelzeschicht auswirken (siehe Kap. 2.3.2.3). Der Einfluss unterschiedlicher Füllstoffpartikel soll zusammen mit einer etwaigen Beeinflussung der Viskosität durch Kettenabbau oder Aufbaureaktionen während der Herstellung des gefüllten Pulverwerkstoffes nachfolgend untersucht werden.

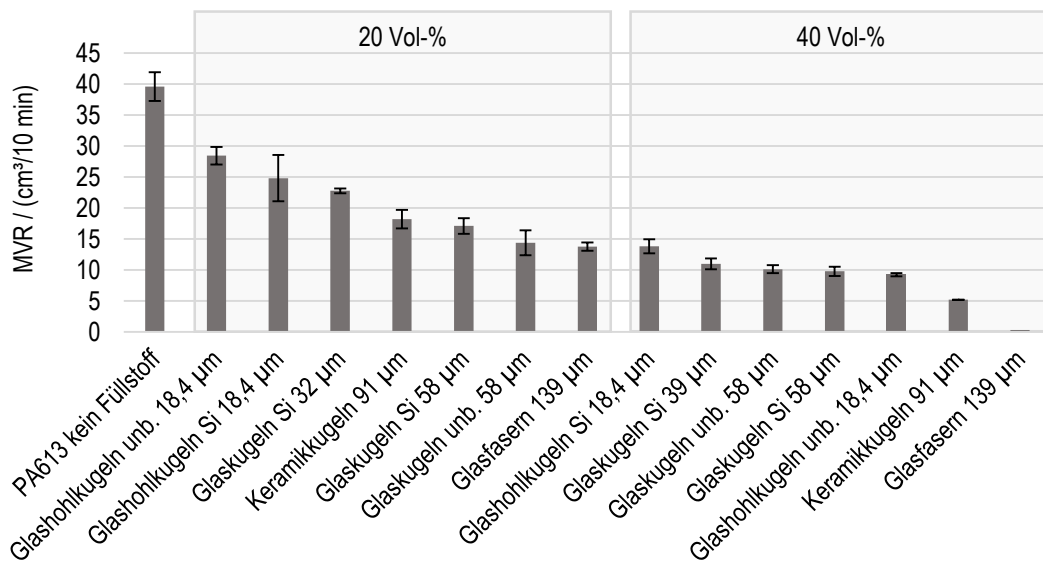


Abbildung 45: Schmelze-Volumenfließrate von PA613-Trockenmischungen 5 kg Prüfgewicht und 240°C Prüftemperatur

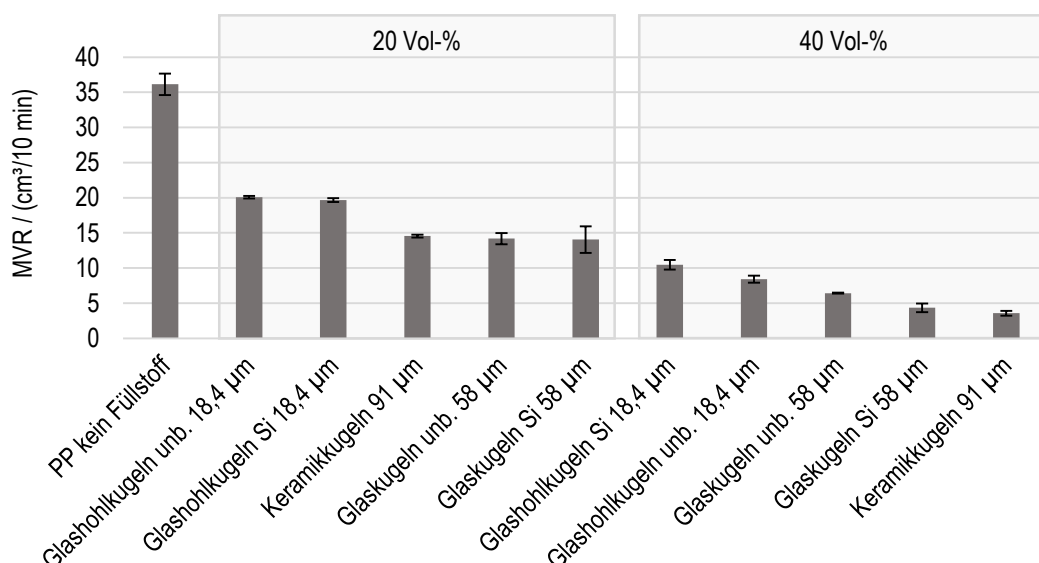


Abbildung 46: Schmelze-Volumenfließrate von PP-Trockenmischungen 5 kg Prüfgewicht und 220°C Prüftemperatur

Aus den Abbildungen 45 und 46 können die Auswirkungen der Füllstoffart und des Füllstoffvolumenanteils auf die Schmelze-Volumenfließrate der Matrixpolymere PA613 und PP entnommen werden. Wie erwartet, nimmt der gemessene MVR-Wert mit steigendem Füllstoffanteil unabhängig vom Matrixpolymer ab und die Viskosität somit zu. Es ist zu erkennen, dass Füllstoffe mit einer größeren Partikelgröße den MVR-Wert bei gleichem Füllstoffanteil tendenziell stärker reduzieren als kleinere Füllstoffpartikel. Fasern reduzieren den MVR-Wert aufgrund ihres höheren Aspektverhältnisses stärker als sphärische Füllstoffe. Die Trockenmischung mit 40 Vol-% Glasfasern ist so hochviskos, dass sie durch das Prüfgewicht von 5 kg nicht durch die Düse des MVR-Messgeräts gedrückt wird. Demensprechend ist der gemessene MVR-Wert 0.

Das kommerzielle HP 11-30 Material weist eine Schmelze-Volumenfließrate von 91,6 cm³/10min bei 5 kg und 240 °C auf, während das PA 3200 GF eine Schmelze-Volumenfließrate 15,1 cm³/10min bei 5 kg und 235 °C besitzt. Der MVR-Wert des PA 3200 GF fällt somit in die Größenordnung der Trockenmischungen mit 20 Vol-% Füllstoffanteil. Hinsichtlich der Schmelzviskosität sollten die Materialien mit 20 Vol-% Füllstoffanteil dahingehend im LS-Prozess verarbeitbar sein. Bei der Verwendung einer Trockenmischung muss die Kunststoffschmelze die Füllstoffpartikel beim Aufschmelzen umfließen, um einen geschlossenen Schmelzefilm auszubilden. Die Verarbeitungsparameter sollten unter diesem Gesichtspunkt so optimiert werden, dass die Koaleszenz optimiert wird. Dazu kann beispielsweise eine Doppelbelichtung gewählt werden.

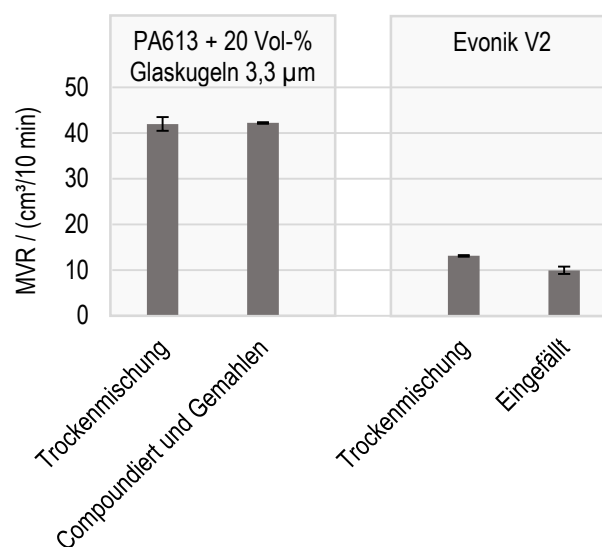


Abbildung 47: Schmelze-Volumenfließrate von gefüllten PA613-Pulvern. 5 kg Prüfgewichtung und 240°C Prüftemperatur

Der Vergleich der unterschiedlichen Einbringungsmethoden für Füllstoffe in das LS-Pulver zeigt, dass diese keine Auswirkung auf die Schmelze-Volumenfließrate haben (siehe Abbildung 47). Da die Trockenmischung aus PA613 mit 20 Vol-% Glaskugeln die gleiche Schmelzviskosität hat wie das Material, in dem die Glaskugeln eincompoundiert wurden,

kann ausgeschlossen werden, dass es während des Eincompoundierens zu einer Nachkondensation oder zu einem Abbau der Molekülketten im PA613 gekommen ist. Ebenso weist das Material mit eingefällten Keramikkugeln (Evonik V2) eine sehr ähnliche Schmelze-Volumenfließrate auf wie die Trockenmischung mit gleichem Füllstoff und Füllstoffanteil. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es beim Compoundieren oder beim Einfällen des Füllstoffes zu einer signifikanten Schädigung des Matrixmaterials gekommen ist und es ist sichergestellt, dass die Ergebnisse für diese Materialien direkt mit den entsprechenden Trockenmischungen verglichen werden können. In Bezug auf die Verarbeitung der Materialien mit in den Partikeln eingearbeiteten Füllstoffen ist zu berücksichtigen, dass die Schmelze die Füllstoffpartikel bei diesen nicht umfließen muss, um eine homogene Schicht auszubilden, da die Füllstoffe bereits im Pulver von Kunststoff umschlossen sind. Trotz identischer MVR-Werte können diese Materialien dementsprechend Vorteile bei der Koaleszenz aufweisen.

7.3 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften des Materials haben entscheidenden Einfluss auf die grundsätzliche Verarbeitbarkeit im LS-Prozess (siehe Kapitel 2.3.2.2). Nachfolgend wird der Einfluss von Füllstoffen auf diese Eigenschaften mittels DSC-Messungen untersucht.

Abbildung 48 zeigt entsprechende DSC-Messungen für ungefülltes PP- und PA613-Pulver und für Trockenmischungen dieser Kunststoffpulver mit Glaskugeln. Anhand der Position der Peaks in den DSC-Messkurven können die Schmelz- und Rekristallisationstemperatur der Kunststoffe, bzw. Verbundwerkstoffe abgelesen werden. Die Fläche unter den Peaks entspricht der Schmelz- bzw. Rekristallisationsenthalpie. Am Abstand der Messkurve zur X-Achse in Bereichen ohne Phasenumwandlung lässt sich die Wärmekapazität des Materials erkennen. Es werden jeweils zwei Aufschmelz- und Rekristallisationszyklen durchlaufen. Im ersten Zyklus hängen die Messwerte von der Temperaturhistorie des Materials ab. Der zweite Messzyklus ist davon unabhängig, da alle Materialien zuvor die gleichen Aufschmelz- und Abkühlbedingungen erfahren haben.

Vergleicht man die Messkurve von reinem PA613 mit einer Trockenmischung mit Glaskugeln (Abbildung 48), erkennt man verschiedene Effekte des Glases. Mit steigendem Füllstoffanteil sinkt die Schmelzenthalpie des Verbundwerkstoffes, da der Füllstoff nicht aufgeschmolzen wird. Bezieht man die Schmelzenthalpie nur auf den Massenanteil des Kunststoffes, so ist diese gleich wie beim ungefüllten Material. Die Position des Schmelzepeaks ändert sich nicht, da der trocken zugemischte Füllstoff das Aufschmelzen des Kunststoffes nicht beeinflusst. Die massenbezogene Wärmekapazität sinkt mit steigendem Füllstoffanteil, da die gravimetrische Wärmekapazität von Glas kleiner ist als die von Polyamid. Der Peak der Rekristallisation verschiebt sich mit steigendem Füllstoffanteil zu höheren Temperaturen und die Rekristallisationsenthalpie bezogen auf die Gesamtmasse des

Verbundwerkstoffes sinkt. Bezieht man die Rekristallisationsenthalpie nur auf den Massenanteil des Kunststoffes, ist der Wert ähnlich dem von ungefülltem PA613.

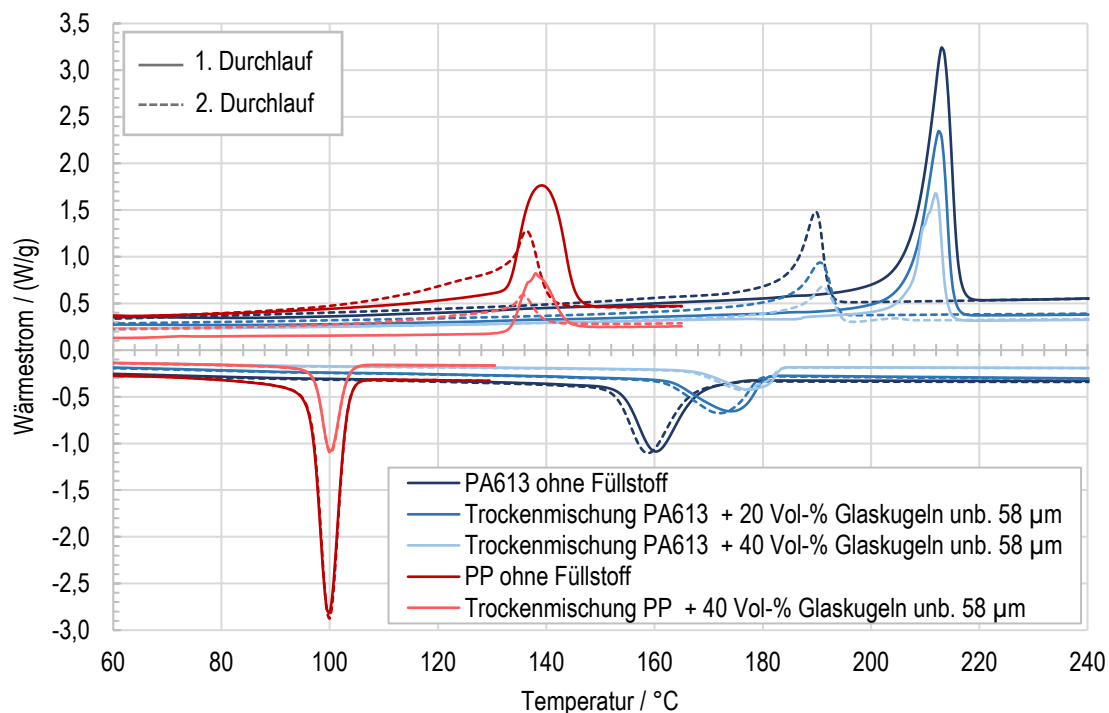


Abbildung 48: DSC-Messungen von PA613- und PP-Pulver und Trockenmischungen mit Glaskugeln. Heiz- und Kühlrate 10 K/min.

Die Verschiebung der Rekristallisationstemperatur der PA613-Trockenmischungen zu einer höheren Temperatur ist durch den Keimbildungseffekt der Glaskugeln beim Erstarren der Polymerschmelze zu erklären. Die Bildung von kristallinen Strukturen aus der Polymerschmelze ist ein zweistufiger zeit- und temperaturabhängiger Prozess, der sich aus Kristallbildung und Kristallwachstum zusammensetzt. Wenn keine Fremdstoffe im Polymer vorhanden sind, kann die Keimbildung nur aus Polymerkettenabschnitten selbst erfolgen, die dafür geordnete Strukturen bilden müssen. In diesem Fall spricht man von homogener Keimbildung. Die homogene Keimbildung ist thermodynamisch gehemmt. Bis zur Überschreitung einer kritischen Größe des Keims, ist es je nach Temperatur thermodynamisch günstiger, dass sich dieser wieder auflöst. Erst nachdem Keime die kritische Größe überschritten haben, kommt es zum stabilen Kristallwachstum. [BBO+13]; [Ehr11]

Füllstoffpartikel können im Kristallisationsprozess als heterogene Nukleationskeime wirken. Polymermoleküle lagern sich geordnet an der Oberfläche von Füllstoffpartikeln an und fungieren als Kristallisationskeime. Ausgehend von diesen findet ein weiteres Wachstum kristalliner Bereiche statt. Heterogene Nukleationskeime erhöhen somit die Kristallisationsgeschwindigkeit bzw. die Rekristallisationstemperatur in Abkühlprozessen. Durch eine größere Anzahl an Keimen reduziert sich zusätzlich die Sphärolithgröße. [BBO+13]; [Ehr11]

Die höhere Rekristallisationstemperatur der Trockenmischung mit 40 Vol-% Glaskugeln im Vergleich zur Trockenmischung mit 20 Vol-% Glaskugeln ist somit durch die Vergrößerung der Füllstoffoberfläche und die damit einhergehende Vergrößerung der Anzahl an Kristallisationskeimen zu begründen. Beim zweiten Aufschmelzprozess des ungefüllten PA613 und der PA613-Trockenmischungen mit Glaskugeln sind die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie deutlich reduziert gegenüber dem ersten Aufschmelzen. Die Schmelzenthalpie des gefüllten Materials ist dabei wieder um den Füllstoffmassenanteil reduziert. Die reduzierte Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie im zweiten Durchlauf zeigt eine reduzierte Kristallinität der Materialien sowohl mit als auch ohne Füllstoff an. Die Reduktion ist dadurch zu erklären, dass die Abkühlrate von 10 K / min bei der Rekristallisation im ersten Messzyklus offensichtlich deutlich höher ist als die Abkühlrate im Herstellungsprozess. Über diese langsame Abkühlung stellt der Materialhersteller gezielt eine hohe Kristallinität und eine hohe Schmelztemperatur ein. Daraus resultiert ein breites Temperaturfenster für die Verarbeitung.

Das Zumischen von Glaskugeln hat bei einer Trockenmischung mit Polypropylen teilweise andere Auswirkungen als bei dem zuvor betrachteten PA613. Die Schmelz- und Rekristallisationsenthalpie reduzieren sich genau wie bei PA613 im gleichen Verhältnis zum Füllstoffmassenanteil. Es kann jedoch keine Verschiebung der Rekristallisationstemperatur beobachtet werden. Die Glaskugeln verstärken folglich nicht die heterogene Keimbildung. Die genauen Zusammenhänge zur Beschreibung der Effektivität eines Fremdkörpers auf die heterogene Keimbildung bei einem bestimmten Polymer sind bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Während die nukleierende Wirkung von Glas für Polyamide in der Literatur beschrieben wird, haben anorganische Substanzen allgemein nur eine schwache Keimbildungswirkung auf Polypropylen, was zumindest teilweise durch den Unterschied der Polarität der Füllstoffoberfläche zum unpolaren PP erklärt werden kann [MS16]. Weiterhin ist unklar, ob in dem Polypropylenpulver bereits vor dem Zumischen von Füllstoffen nukleierende Fremdstoffe vorhanden sind, sodass eine Zugabe weiterer Nukleierungsmittel kaum zusätzliche Wirkung zeigen würde.

Die DSC-Analyse der PA613- und PP-Trockenmischungen zeigt, dass eine signifikante Beeinflussung der thermischen Eigenschaften durch das Zumischen von Füllstoffen auftreten kann. Diese muss bei der Verarbeitung im LS-Prozess berücksichtigt werden. Wärmekapazitäten und Schmelzenthalpien ändern sich und erfordern eine Anpassung der Laserparameter. Zusätzlich tritt teilweise ein Nukleationseffekt auf. Dieser erhöht die Rekristallisationstemperatur und reduziert somit das Verarbeitungsfenster, wodurch eine Anpassung der Bauraumtemperatur im Vergleich zum ungefüllten Material notwendig werden kann.

Die Schmelz- und Rekristallisationstemperaturen weiterer Trockenmischungen und der kommerziellen Benchmarkmaterialien ist in Abbildung 49 dargestellt. Aus der Differenz der Onset-Temperatur des Aufschmelzens und der Onset-Temperatur der Kristallisation wurde

das sogenannte Sinterfenster bestimmt und als Zahlenwert in der Grafik eingetragen. Dieses Fenster entspricht nicht dem Temperaturfenster, bei dem das Material tatsächlich auf einer LS-Anlage verarbeitet werden kann (siehe Diskussion in Kap. 2.3.2.2). Die Bauraumtemperatur wird meist im oberen Bereich des Fensters gewählt. Ein breiteres Temperaturfenster indiziert aber tendenziell eine einfachere Verarbeitbarkeit.

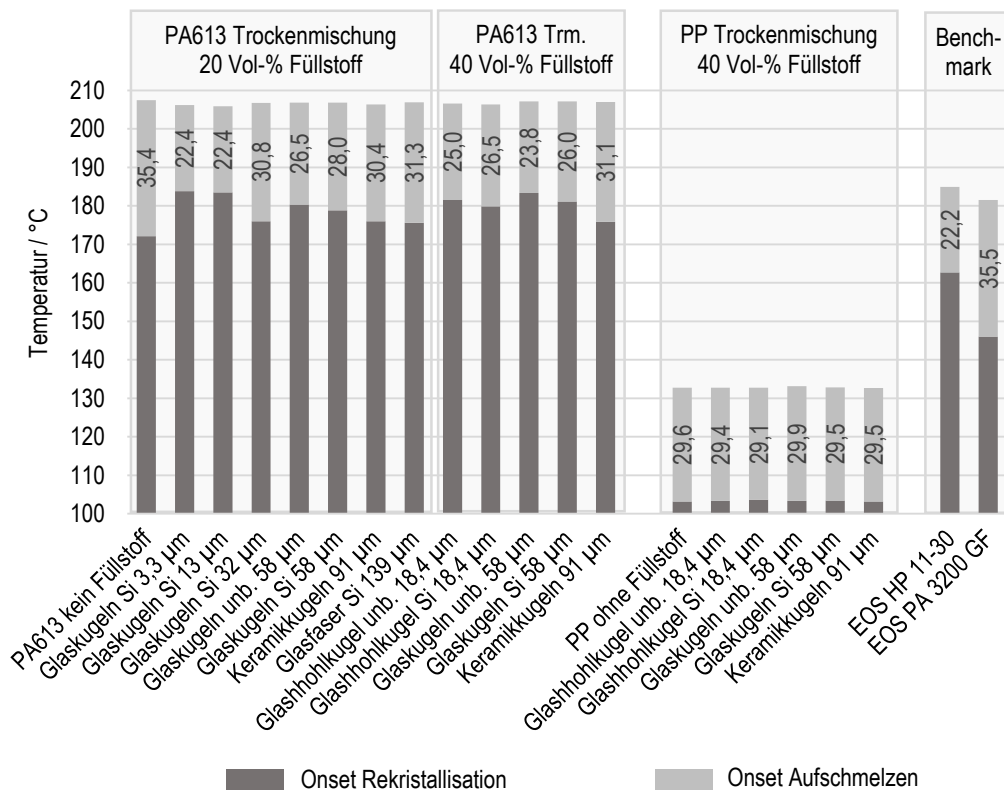


Abbildung 49: Übersicht über Schmelz- und Rekristallisationstemperatur von verschiedenen Trockenmischungen im Vergleich zu den Benchmark-Materialien

Keiner der untersuchten Füllstoffe hatte eine signifikante Auswirkung auf das Sinterfenster des Polypropylenwerkstoffes. Dies entspricht den vorausgehenden Ausführungen zu den unbeschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 58 µm. In PA613-Trockenmischungen sind unterschiedlich starke Nukleationseffekte verschiedener Füllstoffe zu erkennen. Es lässt sich ein größer werdender Nukleationseffekt bei gleichem Füllstoffvolumenanteil mit sinkender Partikelgröße erkennen. Weiterhin nimmt der Nukleationseffekt eines Füllstoffes mit steigendem Füllstoffvolumenanteil tendenziell zu. Da die Nukleation durch Anlagerung von Polymerketten an der Grenzfläche der Füllstoffe erfolgt, erscheinen diese beiden Beobachtungen als konsistent. Verallgemeinernd lässt sich folglich festhalten, dass die Nukleationswirkung mit steigender Füllstoffoberfläche zunimmt.

Das Sinterfenster des kommerziellen HP 11-30 Materials liegt mit einer Breite von 22,2 °C auf einem ähnlichen Niveau wie die Trockenmischungen aus PA613 mit den kleinsten Glaskugeln. Im Hinblick auf das Verarbeitungstemperaturfenster sind die PA613-

Trockenmischungen dementsprechend zwar anspruchsvoller als ungefülltes PA613-Pulver, allerdings sollten sie im Hinblick auf die Eigenschaften des HP 11-30-Pulvers auf einer EOS P3 Anlage verarbeitbar sein. Im direkten Vergleich desselben Füllstoffes mit und ohne Silanbeschichtung ist beim Matrixmaterial PA613 die Nukleationswirkung eines Füllstoffes mit Aminosilanbeschichtung tendenziell geringer, obwohl die Oberflächenkompatibilität von Polymaid und Aminosilanen eigentlich hoch sein sollte. Weiterhin haben Füllstoffe aus E-Glas mit Silanbeschichtung, also die Glashohlkugeln, die Glaskugeln mit einem d_{50} von 32 μm und die Glasfasern tendenziell eine geringere Nukleationswirkung als A-Glas.

Neben den thermischen Eigenschaften von Trockenmischungen werden auch die thermischen Eigenschaften von Pulvern mit in den Partikeln eingearbeiteten Füllstoffen mittels DSC-Messungen untersucht. Zusätzlich zu den bereits diskutierten Effekten kommt bei diesen Pulvern zum Tragen, dass sie im Herstellungsprozess nicht das gleiche Temperaturprofil durchlaufen wie das kommerziell hergestellte Pulver.

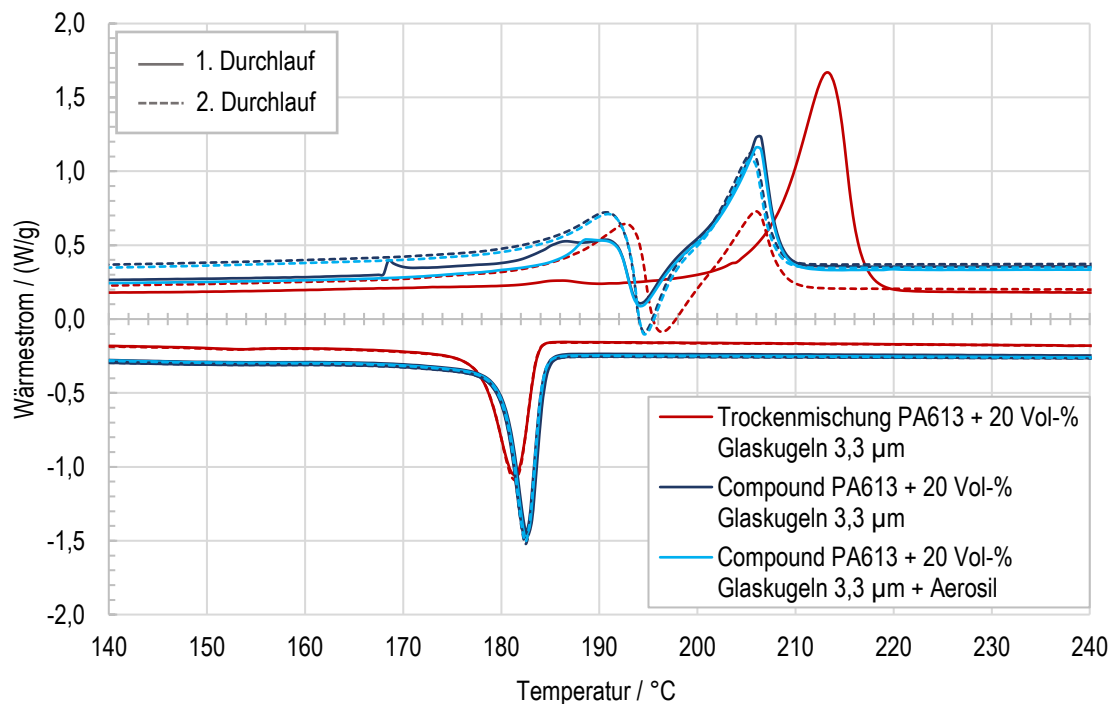


Abbildung 50: Vergleich von DSC-Messungen einer PA613-Trockenmischung mit compoundiertem und gemahlenen Pulver gleicher Zusammensetzung. Heiz- und Kühlrate 10 K/min

Der Vergleich der thermischen Eigenschaften einer Trockenmischung mit einem compoundierten und gemahlenen Pulver der gleichen Zusammensetzung ist in Abbildung 50 dargestellt. Die erste Aufschmelzkurve der Trockenmischung aus PA613 und Glaskugeln mit einem d_{50} von 3,3 μm unterscheidet sich nicht wesentlich von der Aufschmelzkurve mit größeren Glaskugeln. Bedingt durch die langsame Abkühlgeschwindigkeit im Fällungsprozess, in dem das PA613-Pulver hergestellt wird, weist das Kunststoffpulver in der

Trockenmischung eine hohe Kristallinität und einen hohen Schmelzpunkt auf. Die thermischen Eigenschaften des Pulvers mit dem eincompoundiertem Füllstoff werden durch die Abkühlgeschwindigkeit nach dem Extrusionsprozess bestimmt. Der Schmelzestrang wurde nach dem Doppelschneckenextruder durch ein Fließband abgezogen, auf eine Kühlstrecke bei Umgebungstemperatur abgekühlt und dann zu Granulat geschreddert. Im Sinne einer langsameren Abkühlgeschwindigkeit wurde auf ein Wasserbad verzichtet. Dennoch weist das compoundierte Material ein vollkommen anderes Aufschmelzverhalten auf als die Trockenmischung. Es ist ein Doppelpeak erkennbar und der Schmelzprozess startet bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Der Peak des compoundierten Materials im zweiten Temperaturzyklus unterscheidet sich kaum vom Peak dieses Materials im ersten Zyklus. Das deutet darauf hin, dass das compoundierte Material bei der Herstellung mit einer Kühlrate erstarrt ist, die vergleichbar mit den 10 K/min in der DSC-Messung ist. Der Schmelzpeak des zweiten Temperaturzyklus der Trockenmischung ist ähnlich zum Peak des compoundierten Materials des ersten und zweiten Temperaturzyklus. Dies unterstützt die These einer veränderten Kristallstruktur durch die schnellere Abkühlgeschwindigkeit. Es kann jedoch nicht vollständig erklärt werden, warum sich im zweiten DSC-Durchlauf mit den kleinen Glaskugeln (d_{50} 3,3 μm) ein Doppelpeak ausbildet, während sich im zweiten DSC-Durchlauf mit größeren Glaskugeln (d_{50} 58 μm) der Peak nur zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und die Schmelzenthalpie sinkt. Das Freiwerden von Energie zwischen den beiden Peaks könnte auf eine Nachkristallisation amorpher Bereiche hindeuten, nachdem kleine Sphärolithe mit geringer Lamellengröße bereits bei niedrigerer Temperatur aufgelöst wurden. Die extrem kleinen Füllstoffpartikel verhindern vermutlich die Ausbildung größerer Sphärolithe, da der Abstand zwischen den einzelnen Füllstoffpartikeln geringer ist, als bei größeren Füllstoffen.

Abbildung 50 zeigt zusätzlich eine DSC-Kurve des compoundierten und gemahlenen Materials, dem zusätzlich 0,075 Ma-% Aerosil 200 trocken als Fließhilfsmittel zugemischt wurden. Trotz der geringen Partikelgröße und der damit verbundenen großen Oberfläche des Aerosil 200, ist keine weitere Verstärkung der nukleierenden Wirkung der Glaskugeln zu erkennen.

Anhand der DSC-Messungen sind die thermischen Eigenschaften des compoundierten und gemahlenen Pulvers als negativ im Hinblick auf die Prozessstabilität zu bewerten. Der Doppelpeak reduziert die maximal nutzbare Bauraumtemperatur deutlich, bevor das Material beginnt aufzuschmelzen. Das gemahlene Material weist somit nicht die vorteilhaften thermischen Eigenschaften des gefällten PA613-Pulvers auf, die aus der langsamen Abkühlgeschwindigkeit im Fällungsprozess resultieren.

Die thermischen Eigenschaften des Pulvers mit eingefällten Keramikugeln sind in Abbildung 51 dargestellt. Das Evonik-V1-Material weist in der ersten Aufheizkurve einen doppelten Schmelzpeak auf. Während der größere Peak bei ca. 211 °C liegt, beträgt die

Peaktemperatur des kleineren Schmelzepeaks nur ca. 185 °C. Die Trockenmischung besitzt, wie auch die anderen vermessenen Trockenmischungen, nur einen klar definierten Schmelzepeak bei ca. 213 °C. Im zweiten Temperaturzyklus hat das Evonik-V1-Material den gleichen Schmelzepeak wie die äquivalente Trockenmischung. Die Ursache für den Doppelpeak im ersten Temperaturzyklus liegt folglich in einer veränderten Kristallinität bzw. Kristallstruktur und Lamellengröße. Füllstoffe wirken während der Fällungsreaktion als heterogene Nukleationskeime und können somit auch die resultierende Kristallstruktur und Sphärolithgröße beeinflussen. Eine höhere Anzahl an Keimen führt tendenziell zu kleineren Sphärolithen. Aus diesem Grund wurde eine zweite Version des Materials mit eingefällten Keramikugeln mit angepassten Fällungsparametern hergestellt. Das Material mit den angepassten Parametern besitzt nur einen einfachen Schmelzepeak bei ca. 211 °C.

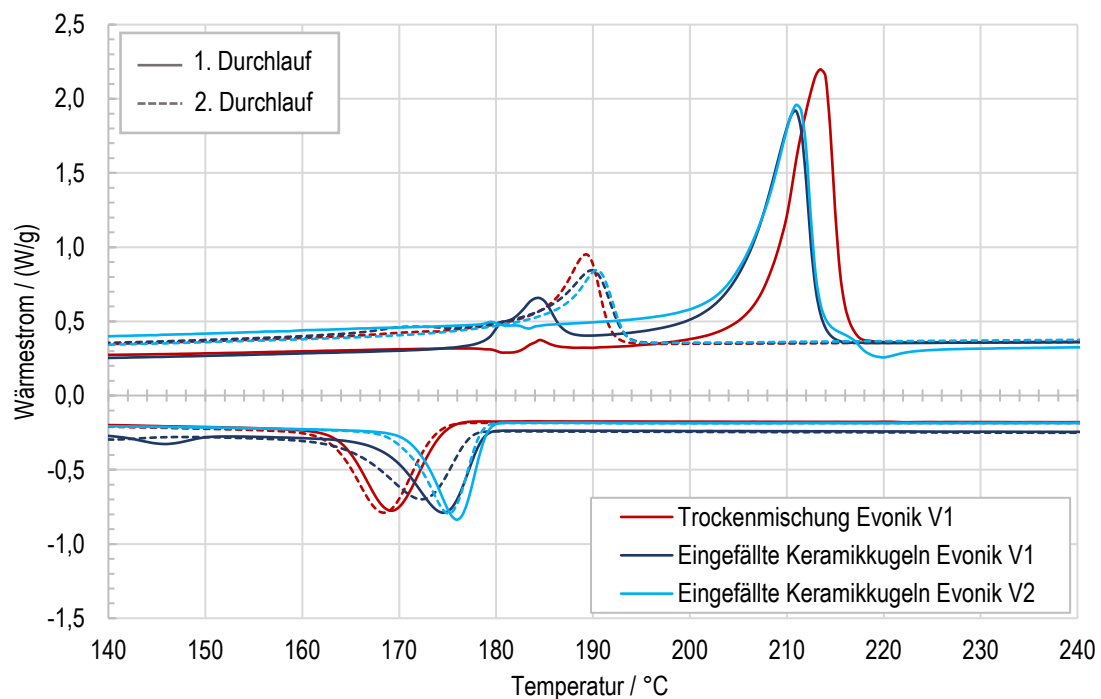


Abbildung 51: Vergleich von DSC-Messungen einer PA613-Trockenmischung mit eingefällten Füllstoffpartikeln gleicher Zusammensetzung. Heiz- und Kühlrate 10 K/min

Die Rekristallisationstemperatur beider Pulver mit eingefälltem Füllstoff ist höher als die der Trockenmischung. Grundsätzlich wäre zu erwarten, dass die Materialien mit gleichem Füllstoff und Füllstoffanteil bei der Rekristallisation aus der Schmelze die gleiche Rekristallisationstemperatur aufweisen. Ursächlich für die leicht erhöhte Kristallisationstemperatur kann der, zuvor bereits diskutierte, erhöhte Anteil von Fließhilfsmittel in dem Pulver mit eingefällten Keramikpartikeln sein.

Die mittels DSC-Messung untersuchten thermischen Eigenschaften des Evonik-V2-Pulvers mit eingefällten Keramikugeln sind als gut geeignet für den Lasersinterprozess zu

bewerten. Das Fenster zwischen Schmelz- und Rekristallisationstemperatur ist nur geringfügig kleiner als das der Trockenmischung und sollte für eine stabile Verarbeitbarkeit ausreichen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Materials und des Pulverbetts sind weitere thermische Einflussfaktoren für die Verarbeitungseigenschaften des Materials im Lasersinterprozess. Die Wärmeleitfähigkeit kann nicht aus den DSC-Messungen entnommen werden. Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeiten der Matrixpolymere und ausgesuchter Füllstoffe sind in Tabelle 7-1 dargestellt. Während dichtes Glas und Mullit eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen als PA613 oder PP, ist die Wärmeleitfähigkeit von Glashohlkugeln geringer. Die Wärmeleitfähigkeit des Pulverbetts hängt neben den Wärmeleitfähigkeiten von Füllstoff und Matrixwerkstoff auch von der Pulverbettdichte ab. Eine höhere Pulverbettdichte führt zu einer höheren Wärmeleitfähigkeit. Wie in Kapitel 7.1 dargelegt, haben Füllstoffe auch einen erheblichen Einfluss auf die Pulverbettdichte. Eine zu große Wärmeleitfähigkeit des Pulverbetts führt zu einer schnelleren Ableitung der thermischen Energie aus den Bauteilen ins umliegende Pulverbett. Damit kühlen diese zum einen schneller ab und es kann zu Curling kommen und zum anderen kann die Kantenschärfe der Bauteile darunter leiden. Dieser Zusammenhang sollte insbesondere bei der Verwendung besonders wärmeleitfähiger Füllstoffe berücksichtigt werden.

Tabelle 7-1: Thermische Eigenschaften von Matrixpolymeren und Füllstoffen

	Gravimetrische Wärmekapazität / [kJ/(kg*K)]	Volumetrische Wärmekapazität / [J/(cm³*K)]	Wärmeleit- fähigkeit / [W/(m*K)]	Schmelz- enthalpie / [kJ/kg]
PA613 [BBO+13]	1.70	0.82	0.23	106
PP [BBO+13]	2.00	0.82	0.20	78
Glaskugeln / Glasfasern [SKK+19]	0.75	1.09	1.00	-
Glahohlkugeln (iM16k) [SKK+19]; [3M 22]	0.75	0.19	0.15	-
Mullit (Cerabeads) [ITO21]	0.99	1.61	1.45	-

In Tabelle 7-1 ist zusätzlich zu der gravimetrischen Wärmekapazität der Füllstoffe und Matrixpolymere die volumenbezogene Wärmekapazität dargestellt. Diese wird mit der Dichte des jeweiligen Stoffs aus der gravimetrischen Wärmekapazität berechnet. Das Beispiel der Glashohlkugeln verdeutlicht den Unterschied der beiden Größen gut: Während die massebezogene Wärmekapazität beider Materialien gleich ist, ist die volumetrische Wärmekapazität der Glashohlkugeln deutlich niedriger. Ebenso ist die gravimetrische Wärmekapazität der Kunststoffmatrix höher als die von Glas oder dem Keramikfüllstoff, während die volumenbezogene Wärmekapazität dieser Füllstoffe höher ist. Im Lasersinterprozess wird

immer ein Schichtvolumen aufgeschmolzen und es werden volumenbezogene Laserenergiedichten angegeben. Dieser Zusammenhang ist bei der Parameterentwicklung für die gefüllten Materialien zu berücksichtigen.

7.4 Methodik für die gezielte Parameteranpassung bei der Verarbeitung gefüllter LS-Materialien

Für die systematische Anpassung der Verarbeitungsparameter auf gefüllte Materialien wird ein Baujoblayout mit Curlingkreuzen, in x-Richtung liegenden Zugstäben, Dichteprüfkörpern und Geometrieprüfkörpern verwendet (siehe Abbildung 105 und Abbildung 106 im Anhang). Auf einer Z-Höhe liegen immer Probekörper, die mit den gleichen Laserparametern gefertigt werden. Indem mehrere Lagen Probekörper mit unterschiedlicher Laserleistung gefertigt werden, wird eine Parameterstudie durchgeführt. Die systematische Parameteranpassung wird zum einen durch die Erkenntnisse gestützt, die während der Pulveranalytik gewonnen werden. Zum anderen werden die vorhandenen Kenntnisse von dem ungefüllten Material einbezogen. Damit kann der Versuchsumfang gegenüber einer vollständigen Parameterentwicklung für neues unbekanntes Material nach Lohn [Loh19] deutlich reduziert werden. Dies ermöglicht es, die vorliegende Bandbreite an Materialien zu untersuchen und die LS-Verarbeitungsparameter schnell auf ein neues gefülltes Material anzupassen.

Zu Beginn des Verarbeitungsversuchs wird die Bauraumtemperatur auf einen Wert eingestellt, der 10 °C unter dem Startpunkt der Schmelztemperatur liegt, die in der DSC-Messung ermittelt wurde. Nach dem Vorheizen und Ablegen der leeren Pulverbodenschichten wird zunächst der Querschnitt der sogenannten Curlingkreuze belichtet. Diese Kreuzgeometrie ist besonders anfällig für Curling, wenn die Pulverbetttemperatur zu niedrig ist und vorzeitige Rekristallisation eintritt. Falls Curling beobachtet wird, wird die Bauraumtemperatur um 1 – 2 °C erhöht und nach dem Ablegen von 5 mm leeren Schichten mit der neuen Temperatur, werden erneut Curlingkreuze gebaut. Dieser Prozess wird so lange wiederholt, bis kein Curling mehr auftritt. Die so ermittelte Temperatur wird als Prozesskammertemperatur für den weiteren Bauprozess eingestellt. Die obere Grenze der Pulverbetttemperatur ist erreicht, wenn das gesamte Pulverbett anfängt „klebrig“ zu werden. Bei dieser Temperatur beginnt das gesamte Pulverbett aufzuschmelzen, was zu einer schlechten Konturschärfe der Bauteile und zu Beschichtungsfehlern und Baujobabbrüchen führt. Wenn kein Temperaturbereich identifiziert werden kann, in dem kein Curling auftritt und das Pulverbett noch nicht aufschmilzt, wird das Material als nicht prozessfähig eingestuft.

Die Laserenergiedichte für die Belichtung der Curlingkreuze wird aus DSC-Messungen, der Laserenergiedichte für ungefülltes Material, der Dichte von Matrixwerkstoff und Füllstoff und dem Füllstoffvolumenanteil berechnet. Die dazu verwendete Methode wird nachfolgend vorgestellt.

Im Lasersinterprozess schmilzt der Laser mit seiner Energie ein Volumenelement des Pulverbetts auf. In diesem Volumenelement befinden sich Kunststoff, Füllstoff und Luft. Die Massenanteile von Kunststoff und Füllstoff ergeben sich aus dem Füllstoffmassenanteil (w_f). Die Masse der Luft wird vernachlässigt. Für die Berechnung der notwendigen Laserleistung wird angenommen, dass im Pulverbett nach der Belichtung eine homogene Schmelzeschicht ohne Porosität entsteht. Die Schmelzeschicht muss etwas dicker sein als die gewählte Schichtdicke, damit sich die einzelnen Schichten verbinden. Vor diesem Hintergrund wird die Energiebilanz auf das Volumen der Schmelzeschicht bezogen. Die Dichte des verschmolzenen Verbundwerkstoffes (ρ_c) kann aus dem Füllstoffvolumenanteil und den Dichten von Kunststoff und Füllstoff berechnet werden.

Unter der Annahme, dass während der Laserbelichtung kein signifikanter Wärmeaustausch zwischen dem aufgeschmolzenen Volumenelement und seiner Umgebung stattfindet, kann die Arbeit (W_V) zum Aufschmelzen und Erwärmen des Volumenelements der Schmelzeschicht (V) um die mittlere Temperaturdifferenz (ΔT) mit Formel 22 abgeschätzt werden. Dazu werden die Wärmekapazitäten von Kunststoff (c_P) und Füllstoff (c_f) und die Schmelzenthalpie des Kunststoffs (ΔH_M) mit den Massenanteilen von Kunststoff und Füllstoff (w_f) im aufgeschmolzenen Volumen verrechnet. Die Wärmekapazitäten und Schmelzenthalpien können mit einer DSC-Analyse ermittelt oder aus der Literatur entnommen werden.

$$W_V = V * \rho_c * \{ \Delta T * [c_P * (1 - w_f) + c_f * w_f] + (1 - w_f) * \Delta H_M \} \quad (23)$$

Normiert man die Arbeit (W_V) hinsichtlich des betrachteten Volumens und berücksichtigt zusätzlich den Absorptionskoeffizient (α) für die Aufnahme der Laserstrahlung im Pulverbett, kann man die Arbeit (W_V) in die Laservolumenenergiedichte (e_V) umrechnen. Es wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient (α) für Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 10,6 μm im Pulverbett konstant 0,95 beträgt. Diesen Wert haben Heinel et al. für eine Pulverschicht mit einer Dicke von 200 μm aus PA12-Pulver bei einer Wellenlänge von 10,6 μm ermittelt. Nach dem Aufschmelzen der Schicht stieg die Transmission in tiefere Schichten des Pulverbetts an. Die Reflektion blieb jedoch konstant bei einem Wert unter 5 % [HLB+18]. Weiterhin wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient nicht durch die untersuchten Glas- oder Keramikfüllstoffe beeinflusst wird. Untersuchungen von Wudy et al. mit Glaskugeln haben zwar gezeigt, dass diese den Anteil diffuser Reflektionen geringfügig verringern [WLD16], für die Abschätzung der Laserleistung wird dieser Einfluss aber vernachlässigt, da der absorbierte Anteil auch in einem Pulverbett aus ungefülltem PA12 mit 0,95 auf einem sehr hohen Niveau liegt und der Fehler daher klein ist. Wenn stärker reflektierende Füllstoffe eingesetzt werden, muss dies in der Berechnung berücksichtigt werden. Bei einer Laserbelichtung mit der Laservolumenenergiedichte (e_V) tritt unter den gegebenen Annahmen eine Erwärmung der Schmelze um (ΔT) ein.

$$e_V = \frac{W_V}{V * \alpha} = \frac{\rho_c}{\alpha} * \{ \Delta T * [c_P * (1 - w_f) + c_f * w_f] + (1 - w_f) * \Delta H_M \} \quad (24)$$

Durch Abschätzen der Tiefe der Schmelzeschicht und Festlegen der Laserverfahrensgeschwindigkeit und des Hatchabstandes kann die Laservolumenenergiedichte (e_V) in die tatsächlich an der Anlage einzustellende Laserleistung (P_{Laser}) umgerechnet werden. Basierend auf den Ergebnissen von Lohn und eigenen Messungen an Einschichtprobekörpern wird angenommen, dass sich bei geeigneten Parametern für eine Schichtdicke von 120 μm eine Schmelzeschicht mit einer Dicke von 180 μm ausbildet [Loh19]. Bei der verwendeten Schichtdicke von 120 μm entspricht dieser Wert einem Overcure-Effekt von 50 %. Es wird weiterhin angenommen, dass dieser Wert unabhängig von dem Vorhandensein von Füllstoffen erzielt werden soll, um eine gute Verbindung der Schichten untereinander zu gewährleisten. Bei einer geringeren Pulverbettdichte, bedingt durch schlechte Pulververfließfähigkeit, muss das Pulverbett durch den Laserstrahl tiefer aufgeschmolzen werden, um die benötigte Materialmenge für eine dichte Schmelzeschicht gleicher Dicke aufzuschmelzen. Durch die Koaleszenz der Schmelze, sackt der belichtete Bereich im Pulverbett stärker ab und in der idealisierten Vorstellung bildet sich eine Schmelzeschicht der gleichen Dicke wie bei höherer Pulverbettdichte. In der Realität kann eine geringere Pulverbettdichte eine Anpassung der Laserparameter erfordern, um ein möglichst dichtes Bauteil herstellen zu können. Die wird jedoch nicht in der vereinfachten Modellvorstellung berücksichtigt.

Die Laserverfahrensgeschwindigkeit (V_{Laser}) und der Hatchabstand werden im Rahmen dieser Arbeit konstant gehalten. Für den Hatchabstand (A_{Hatch}) wird ein Wert von 0,25 mm genutzt. Bei einem Schmelzpooldurchmesser einer P3-Anlage von ca. 0,6 mm bietet dieser Wert eine ausreichend hohe Überlappung der einzelnen Hatchlinien und gleichzeitig eine bessere Produktivität als kleinere Werte. Die Scangeschwindigkeit der Hatchbelichtung wurde ebenfalls im Hinblick auf die Produktivität auf einen Wert von 4750 mm/s festgelegt. Für die gegebenen Belichtungsparameter kann mit Formel 25 die Laserleistung ausgerechnet werden, die an der LS-Anlage eingestellt werden muss, um die belichteten Bereiche aufzuschmelzen und um die Temperaturdifferenz (ΔT) zu erwärmen.

$$P_{Laser} = e_V * t_S * V_{Laser} * A_{Hatch} \quad (25)$$

Für die Temperaturdifferenz ΔT in Formel 24 wird dabei der Wert eingesetzt, der aus den bekannten Parametern für ungefülltes Material durch Umstellen von Formel (24) und (25) zurückgerechnet wird. Es wird also angenommen, dass die Schmelze des gefüllten Materials um die gleiche Temperaturdifferenz erwärmt werden muss wie die von ungefülltem Material, um gute Ergebnisse zu erzielen. Sollten für das ungefüllte Material keine Laserparameter bekannt sein, kann in erster Näherung ein ΔT von 30°C angenommen werden, da sich dieser Wert im Rahmen der Parameterentwicklung als gute Näherung sowohl für Polyamid wie auch für Polypropylen herausgestellt hat.

Diese Berechnung stellt die Grundlage für die Hatchparameter für gefülltes Material dar. Mit diesen Parametern werden entsprechend die Curlingkreuze und die erste Lage

Prüfkörper belichtet. Ausgehend von diesen Parametern wird die Laserleistung für die anderen Prüfkörper der Parameterstudie schrittweise nach oben und unten variiert, während Scangeschwindigkeit und Hatchabstand konstant gehalten werden. Neben einer einfachen Belichtung der Hatchfläche wurde ebenfalls eine Doppelbelichtung der Hatchfläche in X- und Y-Richtung in jeder Schicht untersucht, um die Koaleszenz gegenüber einer Einzelbelichtung zu verbessern. Als Konturbelichtung kommen immer zwei Konturbahnen zum Einsatz die einen Abstand von $150\text{ }\mu\text{m}$ zueinander haben. Ausgehend von den Parametern für ungefülltes Material wird die Laserleistung der Konturbahnen in der Parameterstudie für gefülltes Material proportional zur Laserleistung des Hatches variiert.

Die Berechnung der Werte für Beam-Offset und Skalierungsfaktoren für das neue Material erfolgt durch Vermessen von außen- und innenliegenden Maßen des Geometrieprüfkörpers. Der verwendete Geometrieprüfkörper ist in Abbildung 52 abgebildet.

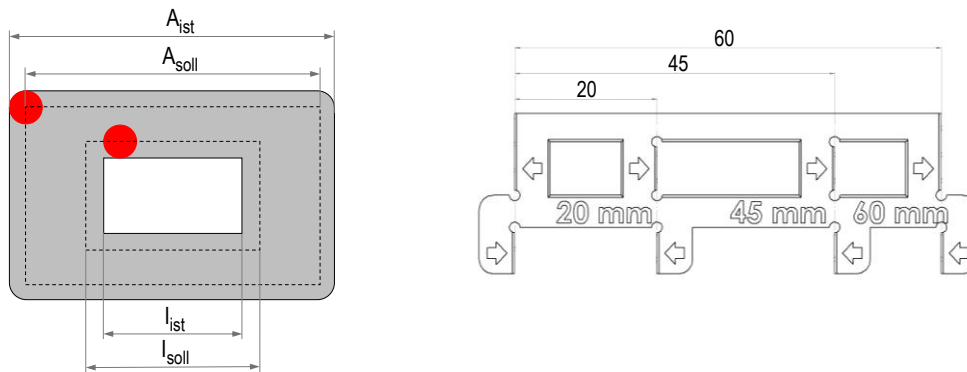


Abbildung 52: Geometrieprüfkörper und Einfluss des Schmelzpooldurchmessers auf Maßabweichungen von Außen- und Innenmaßen in der XY-Ebene

Es ist zu erkennen, dass ein größerer Schmelzpooldurchmesser ohne Kompensation größere Außenmaße und kleine Innenmaße verursacht, während eine Schrumpfung des Kunststoffes bei der Abkühlung eine Verkleinerung beider Maße verursacht. Somit kann ein Gleichungssystem aufgestellt werden, mit dem die tatsächlichen Außen- und Innenmaße über den Schmelzpooldurchmesser und die Schrumpfung ausgedrückt werden können. Wenn an der Anlage bei der Herstellung der Geometrieprüfkörper Skalierungsfaktoren (S_{alt}) und ein Beam-Offset ($B_{o,alt}$) eingestellt waren, werden diese zunächst aus den Werten herausgerechnet, um den tatsächlichen Schmelzpoolradius ($r_{Schmelz}$) und die Schrumpfung (S) ermitteln zu können. Dieser Formelzusammenhang ergibt sich durch Auflösen des Gleichungssystems (siehe Gleichungen 26 und 27). Entsprechend dem Mittelwert aus drei berechneten Werten für Nennlängen von 20, 45 und 60 mm werden anschließend der korrigierte Beam-Offset und die Skalierungsfaktoren an der Anlage eingestellt. Nach demselben Schema wie für die Ermittlung des Beam-Offset in der XY-Ebene kann durch Fertigung dieses Geometrieprüfkörpers in Z-Richtung der Overcure-Effekt (O_c) aus

Innen- und Außenmaßen berechnet werden. Der Overcure-Effekt kann anschließend durch Eingabe einer Z-Kompensation in Magics kompensiert werden (Gleichung 28).

$$S = \frac{1}{S_{alt}} * \frac{A_{ist} + I_{ist}}{A_{soll} + I_{soll}} \quad (26)$$

$$r_{Schmelz} = \frac{(A_{ist} + 2 * B_{o,alt})(A_{soll} + I_{soll})}{2 * (A_{ist} + I_{ist})} - \frac{A_{soll}}{2} \quad (27)$$

$$O_c = \frac{A_{ist} * (A_{soll} + I_{soll})}{A_{ist} + I_{ist}} - A_{soll} \quad (28)$$

Nachdem Zugproben, Dichtewürfel und Geometrieprüfkörper mit unterschiedlicher Laserleistung gefertigt und geprüft wurden, wird ein Parametersatz ausgewählt, mit dem das Material für die nachfolgende Charakterisierung verarbeitet wird. Bei der Auswahl der Laserleistung wird besonders stark die Bauteilmechanik berücksichtigt. Wenn die Laserleistung jedoch so hoch war, dass starke Verfärbungen oder deutlich unscharfe Bauteilkonturen auftreten, wird ein Parametersatz mit geringerer Laserleistung für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, auch wenn die mechanischen Eigenschaften der Bauteile mit höherer Laserleistung besser sein sollten.

Tabelle 7-2: Variationsbereich von Fertigungsparametern für gefüllte Materialien und Methode zur Anpassung des jeweiligen Parameters

Parameter	Anpassungsmethodik	PA613 basierte Werkstoffe	PP basierte Werkstoffe
Schichtdicke	konstant	120 µm	120 µm
Temperaturen			
Pulverbett	Curlingkreuzmethode	188 - 209 °C	138 - 142 °C
Entnahmekammer	konstant	140 °C	115 °C
Globale Strahlverschiebung und Skalierungsfaktoren	Geometrieprüfkörper		
Laserparameter Hatch			
Laserleistung	Zugprüfung, Dichte, Detailauflösung	16 - 48 W	11 - 37,5 W
Scangeschwindigkeit	konstant	4750 mm/s	4750 mm/s
Hatchabstand	konstant	0,25 mm	0,25 mm
Offset	konstant	0,3 mm	0,3 mm
Laserparameter Kontur			
Laserleistung	Zugprüfung, Dichte, Detailauflösung	15 – 24 W	10 – 20 W
Scangeschwindigkeit	konstant	3000 mm/s	3000mm/s
Offset (Kontur 1 / Kontur 2)	konstant	0,15 mm / 0 mm	0,15 mm / 0 mm

7.5 Ergebnisse der Verarbeitungsversuche und der Parameterentwicklung

Entsprechend der in Kapitel 7.4 beschriebenen Methodik werden Verarbeitungsuntersuchungen mit den unterschiedlichen Materialien durchgeführt. Dabei werden die beschriebenen EOS P3 und AMCM Anlagen verwendet.

7.5.1 Laserparameter

Wendet man den, in Kapitel 7.4 beschriebenen, Formelzusammenhang an, erhält man für die optimierte Laserleistung des ungefüllten PA613-Materials von 38 W eine mittlere Erwärmung der Schmelze um 33,2 °C. Die vollständigen LS-Parameter der ungefüllten Matrixmaterialien sind im Anhang 13.4 aufgeführt. Für ungefülltes PP-Pulver, das mit einer Laserleistung von 27,5 W verarbeitet wird, ergibt sich eine mittlere Erwärmung der Schmelze um 29,6 °C. Trotz der unterschiedlichen Eigenschaften von PP und PA613 scheint für beide Materialien eine mittlere Erwärmung der Schmelze um ca. 30 °C gegenüber der Pulverbetttemperatur optimal zu sein, um gute mechanische Eigenschaften mit einer hohen Kantenschärfe und Auflösung zu kombinieren.

Die berechneten Temperaturdifferenzen für PP und PA613 werden in Formel 23 eingesetzt, um die Änderung der Laserenergiedichte für trockengemischte, gefüllte Materialien zu berechnen. Für die Berechnung der Laserleistung bei Materialien mit in den Partikeln eingearbeiteten Füllstoffen, muss berücksichtigt werden, dass der Matrixkunststoff aufgrund der unterschiedlichen Temperaturhistorie eine abweichende Schmelzenthalpie aufweisen kann (siehe Kap. 7.3). Wenn die Bauraumtemperatur im LS-Prozess deutlich von der des ungefüllten Materials abweichen sollte, muss die Temperaturdifferenz so angepasst werden, dass die gleiche Endtemperatur der Schmelze nach der Belichtung erreicht wird. Die Scangeschwindigkeit und der Hatchabstand werden nicht variiert. Sie betragen konstant 4750 mm/s bzw. 0,25 mm. Die sich daraus ergebenden Laserleistungen für die Verarbeitung der Trockenmischungen sind in den Tabellen 7-3 und 7-4 aufgeführt.

Tabelle 7-3: Berechnete Laserleistungen für PA613-Trockenmischungen bei einer Scangeschwindigkeit von 4750 mm/s und einem Hatchabstand von 0,25 mm zur Erzielung einer mittleren Erwärmung der Schmelze um 33,2 °C

	0 Vol-%	20 Vol-%	40 Vol-%
Glashohlkugeln (iM16k)	38,0 W	30,9 W	23,8 W
Glaskugeln / Glasfasern	38,0 W	33,2 W	28,4 W
Mullit (Cerabeads)	38,0 W	34,7 W	31,4 W

Tabelle 7-4: Berechnete Laserleistungen für PP-Trockenmischungen bei einer Scangeschwindigkeit von 4750 mm/s und einem Hatchabstand von 0,25 mm zur Erzielung einer mittleren Erwärmung der Schmelze um 29,7 °C

	0 Vol-%	20 Vol-%	40 Vol-%
Glashohlkugeln (iM16k)	27,5 W	22,5 W	17,4 W
Glaskugeln / Glasfasern	27,5 W	24,5 W	21,5 W
Mullit (Cerabeads)	27,5 W	25,8 W	24,2 W

Entsprechend des Modells sinkt die notwendige Laserleistung bei zunehmendem Füllstoffvolumenanteil ab, um die Erwärmung der Schmelzeschicht konstant zu halten. Den stärksten Einfluss haben hierbei entsprechend des Modells die Glashohlkugeln, da sie die kleinste volumetrische Wärmekapazität aufweisen. Nachfolgend erfolgt der Vergleich mit den Ergebnissen der praktischen Untersuchungen.

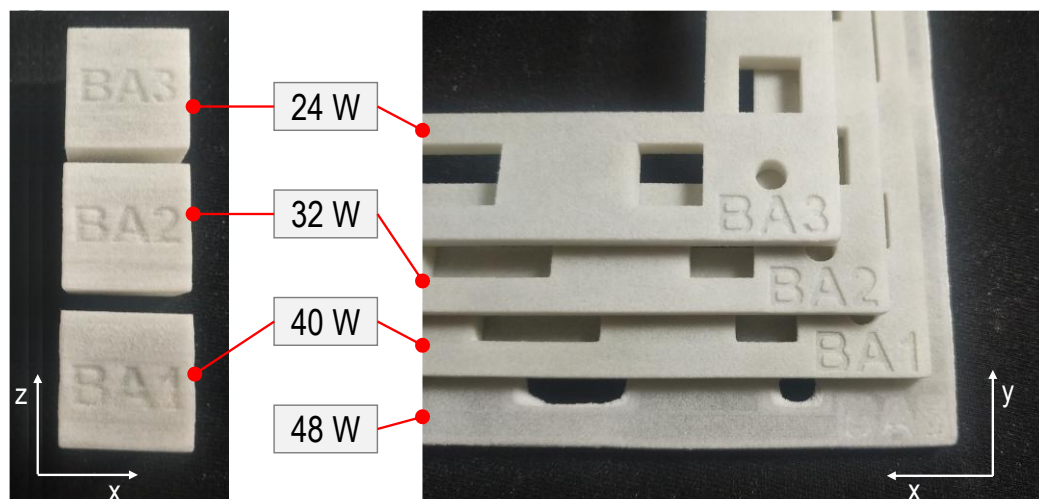


Abbildung 53: Auswirkung der Laserleistung auf die Detailauflösung einer PA613 Trockenmischung mit 40 Vol-% Silibeads 40 - 70 Si₃ Glaskugeln nach [KGS22]

Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die Auswirkung der Laserleistung auf die Detailauflösung, die mechanischen Eigenschaften und die Bauteildichte von PA613-Trockenmischung mit Silibead 40-70 Si₃ Glaskugeln. Für die Zugfestigkeit und die Bauteildichte erzielt eine Laserleistung zwischen 32 W und 40 W gute Ergebnisse. Bei niedrigerer Laserleistung steigt die Porosität durch unvollständige Koaleszenz. Bei höherer Laserleistung steigt die Porosität ebenfalls. In diesem Fall liegen die Ursachen in einer beginnenden Zersetzung des Materials und in einem unkontrollierten Bauteilwachstum. Dies ist gut in Abbildung 53 erkennbar. Durch Überhitzung der Schmelze und Wärmeleitung wächst das Bauteil über seine Sollkontur hinaus ins Pulverbett. Auch bei einer Laserleistung von 40 W entstehen leicht unscharfe Konturen, die vor allem an der Beschriftung in der XZ-Ebene erkennbar

sind. Von den untersuchten Parametern liefert eine Laserleistung von 32 W somit in der Realität für die Trockenmischung aus PA613 mit 40 Vol-% Silibeads 40 - 70 Si₃ Glaskugeln die ausgewogensten Eigenschaften. Mit dem Modell wurde für diese Mischung eine Laserleistung von 28,4 W berechnet. Somit liefert das Modell unter Berücksichtigung der getroffenen Vereinfachungen und Annahmen eine gute Vorhersage zu den Verarbeitungsparametern, die als Startpunkt für eine anschließende Parameterentwicklung bzw. weitere Optimierung auf der Anlage verwendet werden kann.

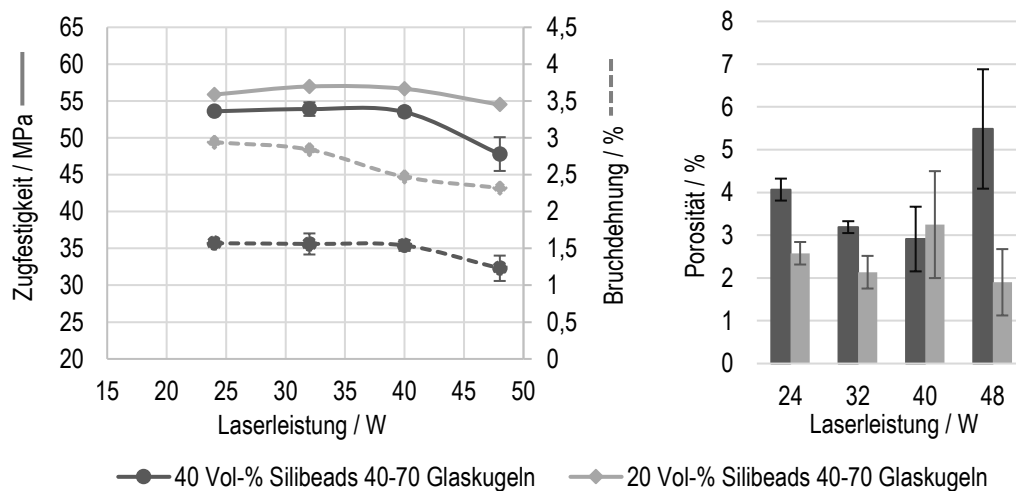


Abbildung 54: Mechanische Eigenschaften in X-Richtung und Bauteildichte von PA613-Trockenmischungen mit Glaskugeln geprüft im trockenen Zustand. Ergebnisse aus [Gaw21]

Die Auswirkung der Laserleistung auf die Mechanik und Dichte von PA613-Trockenmischungen mit Glashohlkugeln und Glasfasern ist in Abbildung 55 dargestellt. In guter Übereinstimmung mit dem Modell liegt die optimale Laserleistung für die Trockenmischung mit Glashohlkugeln niedriger als für Glaskugeln aus Vollmaterial. Der Versuchspunkt mit einer Laserleistung von 24 W erzielt bei einem Füllstoffanteil von 20 Vol-% die besten Eigenschaften.

Für die Trockenmischung mit Glasfasern stimmt das Modell nicht mit den Ergebnissen der Parameterentwicklung überein. Entsprechend der Modellvorstellung haben Glasfasern die gleiche volumetrische Wärmekapazität wie Glaskugeln aus Vollmaterial. Entsprechend des Modells sollten beide Trockenmischungen folglich die gleiche Laserleistung erfordern. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch, dass die Trockenmischung mit Glasfasern die besten Eigenschaften bei einer Laserleistung von 45 W erzielen, während für Glaskugeln mit gleichem Füllstoffanteil eine Laserleistung von 32 W am besten geeignet ist. Die Porosität der Bauteile mit Glasfasern ist insgesamt höher als für Glaskugeln oder Glashohlkugeln. Der beste Wert wird auch hier bei einer Laserleistung von 45 W erzielt, obwohl die Bauteile etwas vergilbt sind (siehe Abbildung 107 Anhang) und bei der Belichtung eine relativ starke

Rauchentwicklung sichtbar ist. Im Zuge der Pulveranalytik wurde festgestellt, dass die Trockenmischungen aus Glasfaser und PA613-Pulver eine reduzierte Fließfähigkeit und eine geringere Schütt- und Stampfdichte aufweisen. Daraus resultiert ein poröseres Pulverbett und die Schmelze muss stärker zusammenfließen, um einen dichten Bauteil herstellen zu können. Dafür ist eine geringere Schmelzviskosität förderlich. Weiterhin wird eine größere Eindringtiefe des Lasers benötigt, um die notwendige Schichtdicke aufzuschmelzen. Es wird angenommen, dass aus diesen Faktoren der höhere Laserenergiebedarf der Trockenmischung mit Glasfasern resultiert.

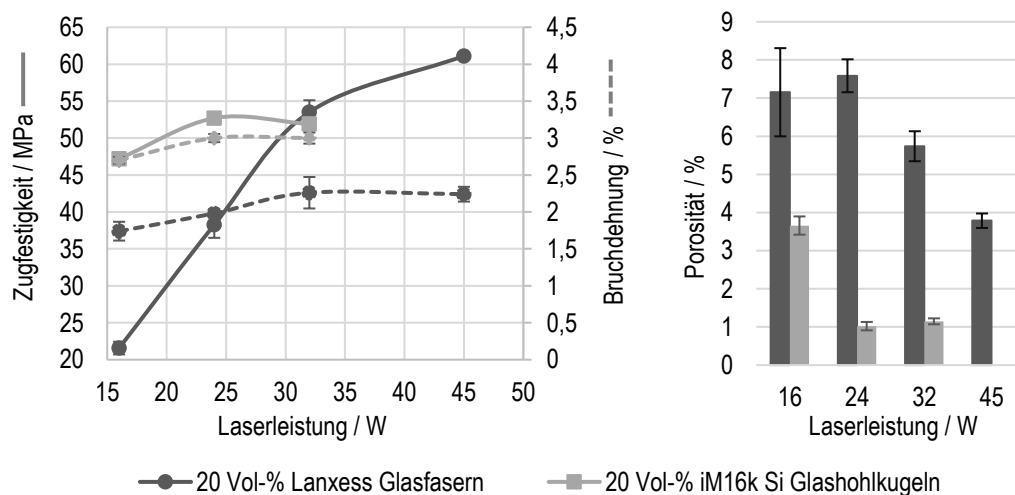


Abbildung 55: Mechanische Eigenschaften in X-Richtung und Bauteildichte von PA613 Trockenmischungen mit Glasfasern / Glashohlkugeln geprüft im trockenen Zustand. Ergebnisse aus [Gaw21] und [Tsc23]

Mit der gleichen Methodik wird ebenfalls die Parameterstudie für gefüllte PP-Materialien durchgeführt. Die Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen die Ergebnisse für eine Trockenmischung mit Glaskugeln. Bei einem Füllstoffanteil von 20 Vol-% liegt das Optimum der Laserleistung in Bezug auf Dichte und Mechanik ungefähr bei 22 W (Modellvorhersage 24,5 W). Eine höhere Laserleistung von 27,5 W führt in der Realität bereits zu schlechterer Detailauflösung und Oberflächenqualität, insbesondere an Oberflächen, die parallel zur Z-Achse liegen. Bei der PP-Trockenmischung mit 40 Vol-% Füllstoffanteil wurden die besten Eigenschaften mit einer Laserleistung von 22 W erzielt (Modellvorhersage 21,5 W). Zur Validierung wäre jedoch noch ein weiterer Versuchspunkt mit verringerter Laserleistung notwendig. Die Porosität der Bauteile mit 40 Vol-% Füllstoffanteil ist deutlich höher als mit 20 Vol-%. Insgesamt passt die Modellvorhersage auch für PP mit sphärischen Füllstoffen gut zu den Ergebnissen der Parameterentwicklung und kann als Startpunkt der Parameterentwicklung den notwendigen Versuchsumfang reduzieren.

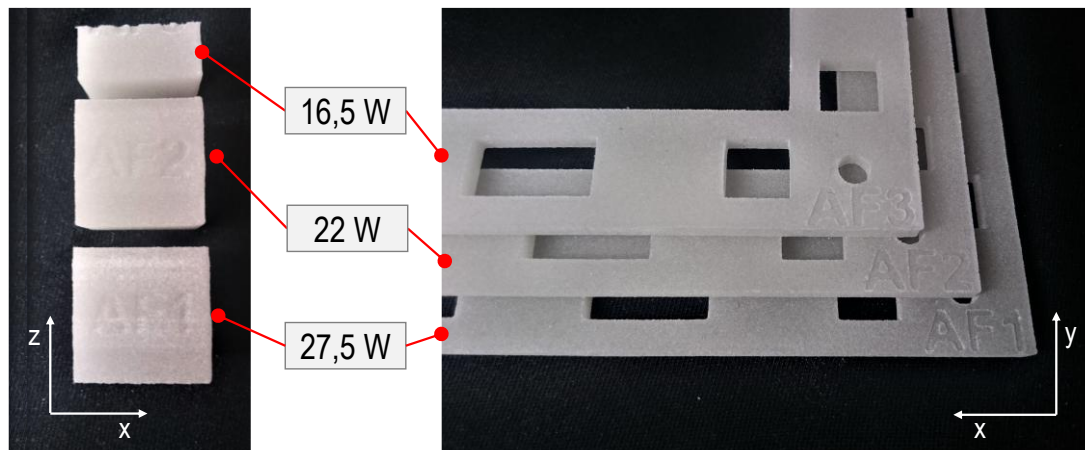


Abbildung 56 Auswirkung der Laserleistung auf die Detailauflösung einer PP-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibeads 40 – 70 Si₃ Glaskugeln nach [Gaw21]

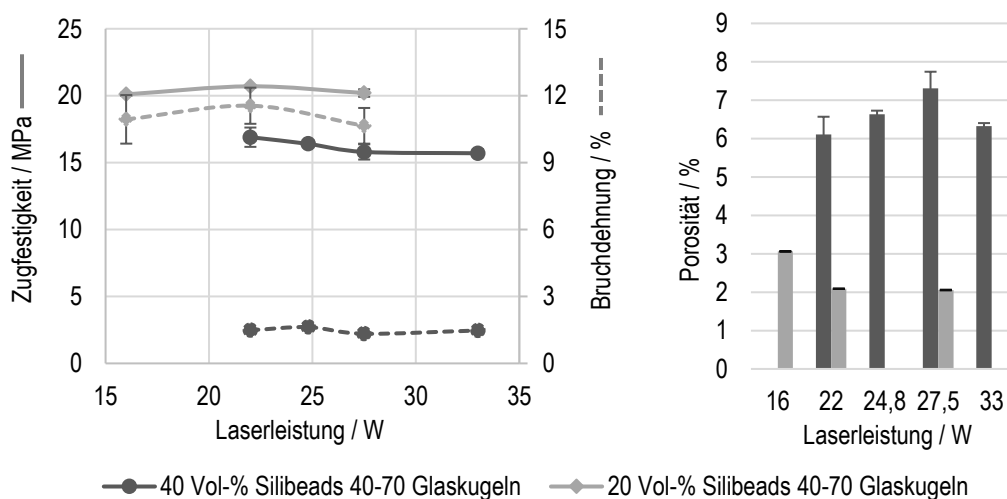
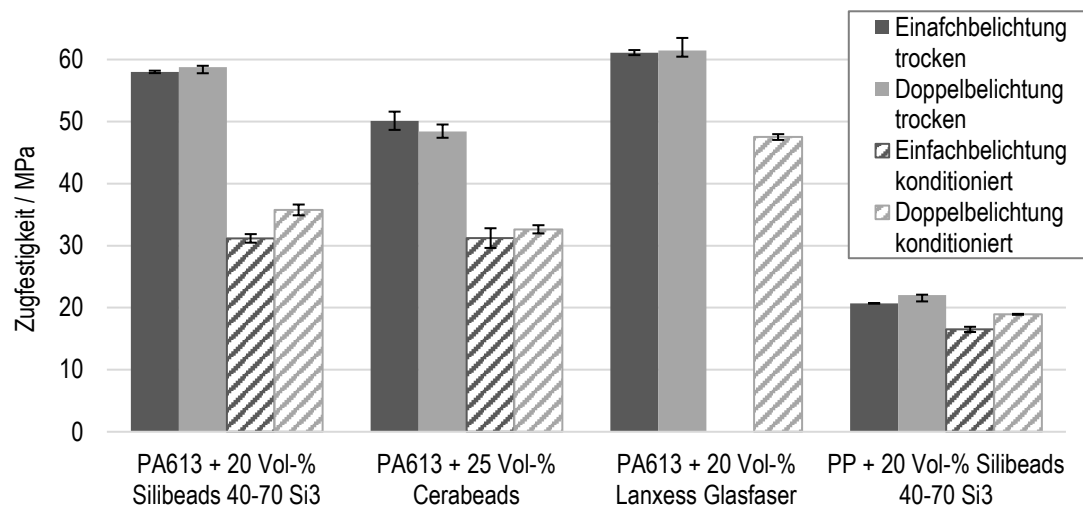


Abbildung 57: Mechanische Eigenschaften in X-Richtung und Bauteildichte von PP-Trockenmischungen mit Glaskugeln geprüft im trockenen Zustand

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit einer einfachen Belichtung der Hatchfläche werden für ausgesuchte Materialien Untersuchungen mit einer Doppelbelichtung durchgeführt. In Abbildung 58 werden die Ergebnisse einer Einfachbelichtung mit denen einer Doppelbelichtung verglichen. Für die Gegenüberstellung wird sowohl für die Einzelbelichtung wie auch für die Doppelbelichtung der Parametersatz herangezogen, der in den experimentellen Untersuchungen die besten Ergebnisse geliefert hat. Prozentual kann die stärkste Eigenschaftsverbesserung durch eine Doppelbelichtung bei der PP-Trockenmischung erzielt werden. Die Zugfestigkeit der Trockenmischung aus PA613 mit Glasfasern ist bei einer Einfachbelichtung mit 45 W ungefähr gleich wie bei einer doppelten Belichtung mit 22,5 W. Der Vorteil der Doppelbelichtung liegt in diesem Fall in der reduzierten Rauchentwicklung bei der Belichtung und der reduzierten Vergilbung des Materials durch die reduzierten Spitzentemperaturen während der Belichtung (siehe Abbildung 107 im Anhang). Bei

Trockenmischungen aus sphärischen Füllstoffen und PA613-Pulver ist bei der Prüfung im trockenen Zustand kein signifikanter Vorteil der Doppelbelichtung zu erkennen. Die Eigenschaftsreduzierung durch die Konditionierung fällt jedoch tendenziell geringer aus. Bei der Auswahl der Verarbeitungsparameter muss je nach Anwendungsfall abgewogen werden, ob die geringfügige Verbesserung der Eigenschaften die geringe Produktivität der Doppelbelichtung aufwiegt.



	PA613 + 20 Vol-% Silibeads 40-70 Si3	PA613 + 25 Vol-% Cerabeads	PA613 + 20 Vol-% Lanxess Glasfaser	PP + 20 Vol-% Si- libeads 40-70 Si3
Einfachbelichtung	32 W	38 W	45 W	22 W
Doppelbelichtung	22 W + 12 W	24 W + 24 W	22,5 W + 22,5 W	16 W + 8 W

Abbildung 58: Auswirkung einer Doppelbelichtung auf die Zugfestigkeit gemessen in X-Richtung von Trockenmischungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Modell für die Parameterentwicklung für Trockenmischungen mit sphärischen Füllstoffen brauchbare Vorhersagen liefert, um sie als Ausgangspunkt für eine Parameterentwicklung mit reduziertem Umfang zu nutzen. Für faserige Füllstoffe weicht die berechnete Laserleistung stärker vom experimentell ermittelten Optimum ab. Die Ursache für die real höhere Laserleistung wird in der reduzierten Pulverbettdichte vermutet. Daraus resultiert eine größere notwendige Eindringtiefe des Lasers und die Schmelze muss stärker zusammenfließen um ein dichtes Bauteil zu erzeugen. Die Laserparameter, die im Rahmen der Parameterentwicklung für die unterschiedlichen Materialien festgelegt wurden, sind in den Tabellen 13-7 bis 13-9 im Anhang aufgeführt. Diese Parameter werden für die Bauteilherstellung in den weiterführenden Untersuchungen genutzt, wenn nicht anders gekennzeichnet. Das Optimierungspotenzial dieser Parameter ist noch nicht vollständig ausgereizt. Durch eine separate Optimierung von Kontur- und Hatch-Parametern und durch die Verwendung von Upskin- und Downskin-Parametern können vor allem im Hinblick auf die Detailauflösung und die Reduzierung des Overcure-Effekts vermutlich noch weitere Verbesserungen erzielt werden. Für den

grundlegenden Vergleich der Vielzahl der untersuchten Materialien ist diese weitere Optimierung jedoch nicht notwendig und auch nicht abbildbar. Für die kommerziellen Materialien EOS PA3200 GF und HP 11-30 werden die von EOS vorgegebenen Laserparameter verwendet.

7.5.2 Skalierungsfaktoren

Entsprechend der Erläuterungen im Grundlagenteil kommt es bei teilkristallinen Thermoplasten zu einer Schwindung bei der Kristallisation und der Abkühlung (siehe Abbildung 6). Bedingt durch den Schichtaufbau und die ungleichmäßige Abkühlung in der Aufbaurichtung und parallel dazu, ist die Schrumpfung lasergesinterter Bauteile typischerweise nicht isotrop. Während die Skalierungsfaktoren für den Standardwerkstoff PA12 in der XY-Ebene gleich sind, ist der Wert in Z-Richtung geringer.

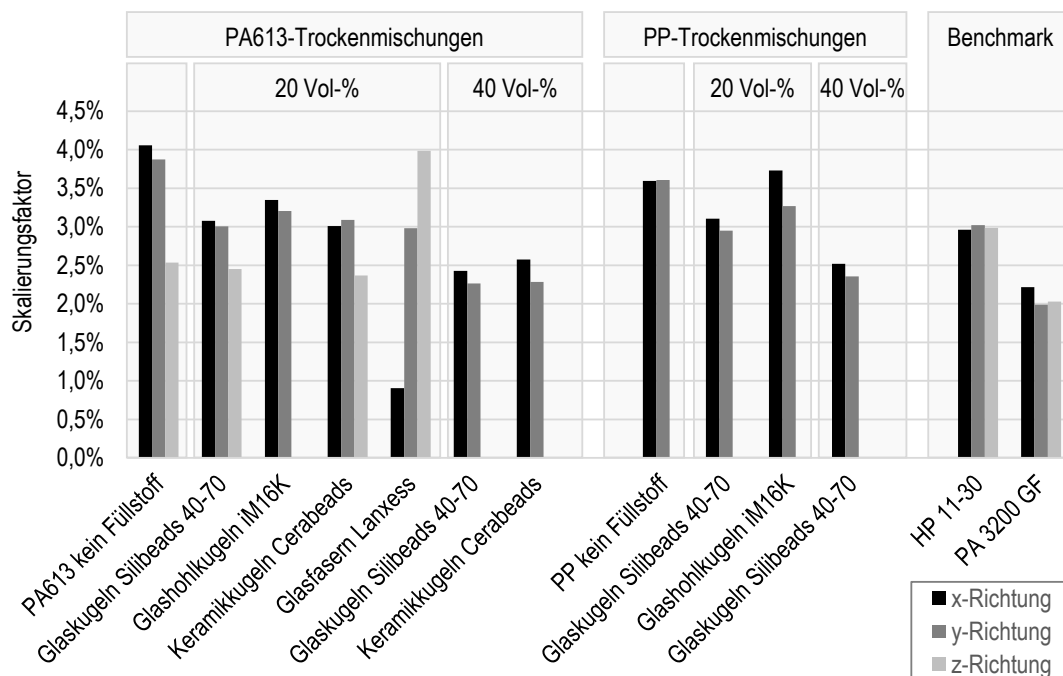


Abbildung 59: Auswirkung von Füllstoffen auf die Bauteilschrumpfung im LS-Prozess

Abbildung 59 zeigt die Skalierungsfaktoren für die unterschiedlich gefüllten Materialien und die jeweiligen ungefüllten Matrixpolymerwerkstoffe. Die Skalierungsfaktoren werden entsprechend der in Kap. 7.4 erläuterten Methodik ermittelt. Ungefülltes PA613 zeigt ein ähnliches Verhalten wie der verbreitete PA12-Werkstoff. Das PA2200-Material auf PA12-Basis von EOS hat beispielsweise Skalierungsfaktoren von 3,2 % in der XY-Ebene. Die Skalierungsfaktoren in Z-Richtung von EOS sind abhängig von der Bauhöhe und reichen von 2,55 % bei Z = 0 mm bis zu 1,4 % bei Z = 600 mm. Die Schwindung des ungefüllten PA613 ist in der XY-Ebene näherungsweise isotrop und die Schwindung in Z-Richtung etwas geringer. Die Prüfkörper für die Z-Skalierung liegen in einer Bauhöhe zwischen 10 und 100

mm. Somit ist der Absolutwert ähnlich wie bei PA2200-Material. Ebenso wie das PA613 Material besitzt auch ungefülltes PP ein isotropes Schwindungsverhalten in der XY-Ebene.

Die Bauteilschwindung der PA613-Trockenmischungen ist geringer als die des ungefüllten Materials, wobei je nach Füllstoffart Unterschiede auftreten. Glaskugeln und Keramikkugeln haben einen sehr ähnlichen Einfluss. Beide Füllstoffe reduzieren die Schwindung in der XY-Ebene bei einem Füllstoffvolumenanteil von 20 Vol-% auf ca. 3 % und bei 40 Vol-% auf ca. 2,4 %. Verglichen mit ungefülltem Material wird die Schwindung in der XY-Ebene damit ziemlich genau um den prozentualen Füllstoffvolumenanteil reduziert. Die Schwindung der Probekörper mit Glashohlkugeln ist geringfügig höher, aber auch isotrop in der XY-Ebene. Anders verhält es sich bei der Trockenmischung mit Glasfasern. Hier findet die geringste Schwindung in X-Richtung, also Beschichtungsrichtung statt. Eine mittlere Schwindung ist in Y-Richtung messbar und die stärkste Schwindung ist in Z-Richtung zu beobachten. Dieser Effekt ist durch die Ausrichtung der Glasfasern in Beschichtungsrichtung zu erklären. Im Rahmen der Bauteilanalyse wurden CT-Untersuchungen durchgeführt, in denen der Orientierungseffekt der Glasfasern mit einer $l_{1,50}$ -Länge von 139 μm deutlich erkennbar ist (siehe Kap.8.3.4). In Faserrichtung findet eine deutlich stärkere Schwindungsbehinderung statt, sodass die gemessenen Skalierungsfaktoren gut mit der Faserausrichtung korrelieren. Das carbonfasergefüllte HP 11-30 Material weist in den Untersuchungen ein isotropes Schwindungsverhalten auf. Trotz einer eingeschränkten Erkennbarkeit der Carbonfasern in den CT-Aufnahmen bestätigen diese eine gleichverteilte Orientierung der eincompoundierten Carbonfasern im Vergleich zu den trocken eingemischten Glasfasern. Als ursächlich dafür wird zum einen die kürzere Länge der Carbonfasern mit einem $l_{1,50}$ -Wert von 50 μm angesehen und zum anderen die Tatsache, dass die Carbonfasern im HP 11-30-Material zum Großteil in die Kunststoffpartikel eingearbeitet sind.

Die PP-Trockenmischungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die PA613-Trockenmischungen. Die Bauteilschwindung in der XY-Ebene wird mit zunehmendem Anteil an Glaskugeln aus Vollmaterial reduziert und ist annähernd isotrop. Die gemessene prozentuale Reduktion ist bei den PP-Trockenmischungen jedoch etwas geringer als der prozentuale Füllstoffvolumenanteil. Einen Sonderfall stellt die Trockenmischung mit Glashohlkugeln dar. Hier weicht der gemessene Skalierungsfaktor in X-Richtung deutlich von der Y-Richtung ab und liegt höher als der Wert für ungefülltes PP. Der entsprechende Probekörper weist jedoch einen geringfügigen Verzug auf, der das Messergebnis beeinflussen könnte.

Zusätzlich zu den Skalierungsfaktoren wird anhand der Probekörper der Wert für die globale Strahlverschiebung bestimmt. Die Ergebnisse sind getrennt nach den Matrixwerkstoffen in Abhängigkeit der verwendeten Laserleistung in Abbildung 60 dargestellt.

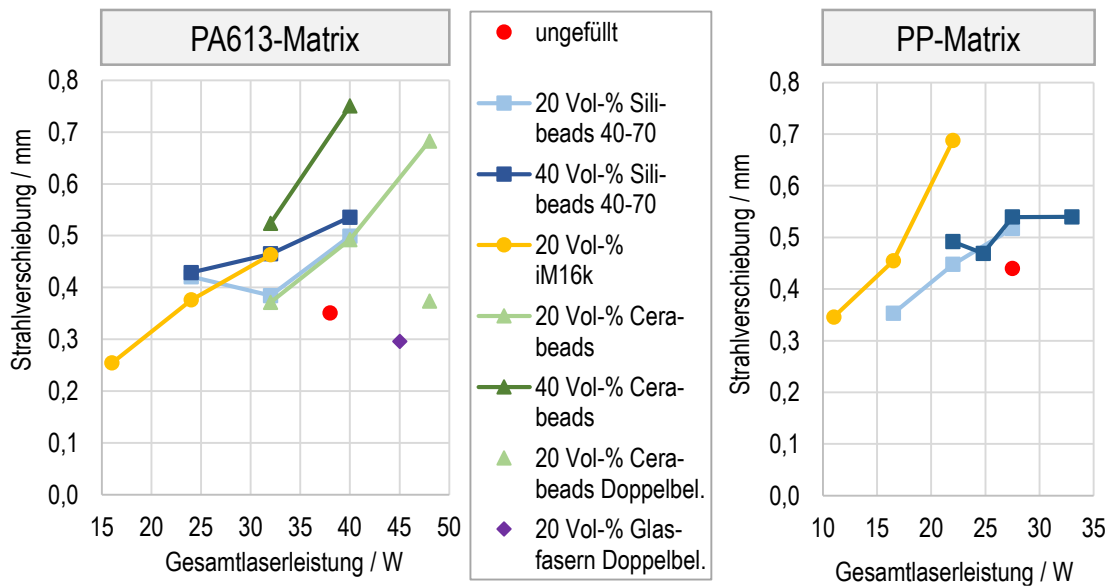


Abbildung 60: Abhängigkeit der notwendigen Strahlverschiebung von Füllstoffen und Laserleistung

Bei gleichen Laserparametern bildet sich bei den gefüllten Materialien ein breiterer Schmelzpool aus als bei den ungefüllten Matrixwerkstoffen. Es ergeben sich bei der Vermessung der Probekörper und der Berechnung entsprechend Formel 26 höhere Strahlverschiebungswerte. Dieser Effekt wird zum einen durch die reduzierte Schmelzenthalpie mit zunehmendem Füllstoffanteil bedingt und zum anderen über die veränderte Wärmeleitfähigkeit des Pulverbetts. Wenn die Pulverbetttemperatur für das gefüllte Material höher gewählt werden muss, um Curling zu verhindern hat dieses ebenfalls einen breiteren Schmelzpool zur Folge. Für PA613-Trockenmischungen mit 20 Vol-% Füllstoffanteil wurde im Zuge der Parameterentwicklung eine Laserleistung von 32 W als optimal für Glaskugeln und Cerabeads und eine Laserleistung von 24 W für Glashohlkugeln ermittelt. Diese Laserparameter erzeugen beim gefüllten PA613 eine ähnliche Schmelzpoolbreite wie die 38 W für ungefülltes PA613. Auch bei den untersuchten PP-Materialien wird mit der ermittelten Laserleistung von 22 W für Glaskugeln und 16,5 W für Glashohlkugeln eine ähnliche Schmelzpoolbreite erzielt wie mit 27,5 W für ungefülltes PP.

Mit einer Doppelbelichtung kann in Summe mehr Energie ins Pulverbett eingebracht werden, ohne einen übermäßig breiten Schmelzpool zu erzeugen, der zu einem entsprechenden Auflösungsverlust führt. Eine Doppelbelichtung mit 2 x 24 W erzeugt nur einen Beam-Offset von 0,37 mm, während eine einzelne Belichtung mit 48 W zu einem Beam-Offset von 0,68 mm führt. Gleichzeitig erhöht sich bei einer Doppelbelichtung die Eindringtiefe des Lasers durch eine gesteigerte Transmission des Pulverbetts nach dem ersten Aufschmelzen. Dadurch steigt der Overcure-Effekt an und die notwendige Z-Kompensation ist entsprechend höher (siehe Tabelle 13-7 bis 13-9). Dieser Effekt kann durch die Definition von Downskin-Parametern mit einer Einfachbelichtung umgangen werden.

Zusätzlich zur Vermessung der Skalierungsprobekörper werden in der Parameterentwicklung Probekörper gefertigt, die nur aus einer Schicht bestehen und solche, die aus einer Wand mit nur einer Laserspurbreite bestehen. Die Änderung der Dicke dieser Einschichtprobekörper ist in Abbildung 108 im Anhang dargestellt, die Änderung der Wanddicke aus einer Laserspur in Abbildung 109. Die Dickenänderung der Einschichtprobekörper korreliert mit der laserleistungsabhängigen Veränderung der Z-Kompensation, die an den Skalierungsprobekörpern gemessen wird. Die leistungsabhängige Änderung der Wanddicke einer Laserspur zeigt den gleichen Trend wie die Änderung der Strahlverschiebung.

Die Skalierungsfaktoren und Einstellung der Strahlverschiebung, die im Rahmen der Parameterentwicklung für die unterschiedlichen Materialien festgelegt werden, sind in den Tabellen 13-7 bis 13-9 zusammen mit den ausgewählten Laserparametern zusammengefasst. Diese Parameter werden für die Fertigung von Probekörpern für weitere Untersuchungen verwendet.

7.5.3 Segregation von Kunststoffpulver und Füllstoff

Bei Trockenmischungen besteht potenziell die Gefahr einer Entmischung der einzelnen Bestandteile in den Vorlagebehältern der Lasersinteranlage. Durch die Fluidisierung mit Druckluft könnten sich Füllstoffpartikel mit höherer Dichte unten in den Vorlagebehältern absetzen. Das würde dazu führen, dass der Füllstoffanteil über die Bauhöhe nicht konstant ist. Die Gefahr dieser Segregation besteht nicht, wenn die Füllstoffpartikel in den Kunststoffpartikeln eingearbeitet sind. Um zu analysieren, ob bei den verwendeten Trockenmischungen Segregationseffekte auftreten, wird der tatsächliche Füllstoffanteil in Bauteilen gemessen, die in einer unterschiedlichen Z-Höhe im gleichen Baujob gefertigt werden. Die Gesamthöhe der Baujobs, an denen die Segregationsuntersuchungen durchgeführt werden, liegt bei ca. 100 – 200 mm. Aus diesen Baujobs werden Probekörper entnommen, die in den ersten Bauteilschichten liegen, Teile aus mittlerer Z-Höhe und Bauteile, die bei maximaler Z-Höhe gefertigt werden. Der Füllstoffanteil wird entsprechend der Methode gemessen, die in Kapitel 5.3.2 beschrieben ist. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 61 dargestellt.

Die Untersuchung des Füllstoffanteils in Trockenmischungen aus Silibead-Glaskugeln und PA613- bzw. PP-Pulver zeigt keinen eindeutig sichtbaren Segregationseffekt. Es sind zwar geringe Schwankungen um ein bis zwei Volumenprozent über die Bauhöhe zu erkennen, jedoch ist kein eindeutiger Trend dazu erkennbar, ob sich der Füllstoff oben oder unten in den Vorlagebehältern absetzt. Die PP-Trockenmischung wird mit Vorlagebehältern verarbeitet, in denen sich zusätzlich zur Fluidisierung Rüttler befinden. Auch diese scheinen nicht dazu zu führen, dass es zur Segregation der Silibead-Glaskugeln kommt. Selbiges gilt für die Trockenmischung aus PA613 mit Cerabead-Keramikkugeln. Hier wird in Bauteilen aus einer mittleren Z-Höhe ein etwas geringerer Füllstoffanteil gemessen als in Bauteilen die

ganz oben bzw. unten im Baujob lagen. Es wird angenommen, dass die gemessenen Unterschiede aus Schwankungen im Messverfahren resultieren. Eine thermogravimetrische Analyse oder eine Erhöhung der Probenanzahl könnte helfen, diese Schwankungen zu reduzieren. Bei den iM16k Glaskugeln mit geringer Dichte ist ein konsistenterer Trend erkennbar, der mit der Erwartung übereinstimmt, dass Partikel mit geringer Dichte nach oben in der Vorlagebehältern wandern. Mit steigender Z-Höhe nimmt der Füllstoffanteil geringfügig zu. Die Änderung liegt bei 1,3 Vol-% und ist somit immer noch als gering zu bewerten. Zur Validierung sollten weitere Messungen an einem Baujob durchgeführt werden, der die volle Z-Höhe von 600 mm einer P3-Anlage ausnutzt. Dafür steht im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht genug Material zur Verfügung.

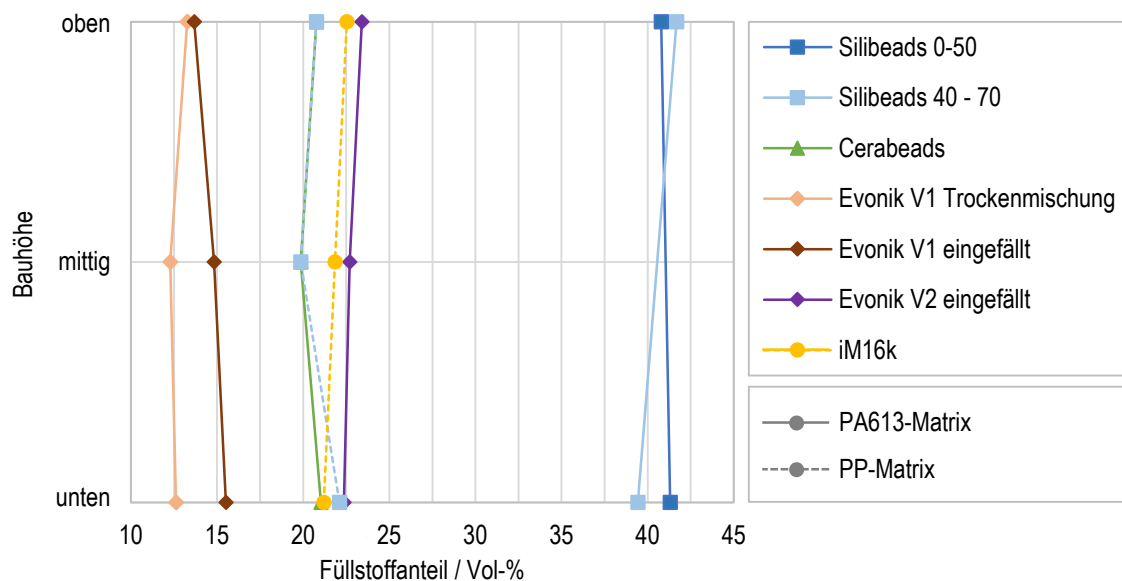


Abbildung 61: Variation des Füllstoffvolumenanteils in Trockenmischungen und Pulver mit eingefälltem Füllstoff über die Z-Höhe

Neben den Trockenmischungen werden ebenfalls die Evonik V1- und V2-Pulver mit eingefällten Füllstoffen untersucht. Die REM-Untersuchungen dieser Pulver hat gezeigt, dass die Füllstoffpartikel komplett von Kunststoff ummantelt sind. In diesem Pulver ist eine Segregation dementsprechend nur begrenzt möglich. Dennoch werden geringfügige Unterschiede über die Bauhöhe gemessen. Beim V1-Material nimmt der Füllstoffanteil mit zunehmender Bauhöhe ab, während der Füllstoffanteil beim V2 Material zunimmt. Da in beiden Materialien der gleiche Füllstoff verwendet wird, ist anzunehmen, dass diese Abweichungen von den bereits diskutierten Messungenauigkeiten verursacht werden. Die Abweichung des Füllstoffanteils über die Bauhöhe ist für die V1-Trockenmischung in einem ähnlichen Bereich, wie für das V1-Pulver mit eingefällten Füllstoffen.

Auf Basis der Messergebnisse lässt sich zusammenfassend feststellen, dass es bei den untersuchten Trockenmischungen nicht zu signifikanten Entmischungseffekten bei einer maximalen Bauhöhe von 200 mm kommt. Für höhere Baujobs sollte validiert werden, dass

bei diesen ebenfalls keine Entmischung auftritt. Weiterhin wurden die Trockenmischungen nach dem Mischprozess nicht mehr gesiebt, sondern direkt in die Vorlagebehälter umgefüllt. An dieser Stelle kann daher keine Aussage über eine Entmischung während Siebprozessen oder der Förderung in Förderschnecken getroffen werden.

7.5.4 Bewertung der Verarbeitungseigenschaften gefüllter Polymerpulver

Trotz einer Anpassung der Prozessparameter können Füllstoffe die Prozessstabilität beeinflussen. Die Beobachtungen, die bei der Verarbeitung der unterschiedlichen gefüllten Pulverwerkstoffe gemacht wurden, sind in Tabelle 13-10 bis 13-13 im Anhang aufgeführt. Dort wird weiterhin die Prozesskammertemperatur benannt, bei der die gefüllten Materialien verarbeitet wurden.

Bei Trockenmischungen mit sehr kleinen Füllstoffpartikeln oder Fasern ist die begrenzende Größe die Beschichtung des Pulvers auf der Bauplattform. Während sich eine Trockenmischung aus PA613 mit iM16k Glashohlkugeln ($D_{10} = 10,1 \mu\text{m}$, $d_{50} = 18,4 \mu\text{m}$) noch zufriedenstellend beschichten lässt, ist die Beschichtungsqualität bei der Trockenmischung mit Spherglass 5000 Glaskugeln ($D_{10} = 6,7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 13,0 \mu\text{m}$) eingeschränkt und bei den noch kleineren Omicron NP2 P0 Glaskugeln stark eingeschränkt. Ein hoher Füllstoffanteil von 40 Vol-% Lanxess MF 7984 (19/346) Glasfasern führt in einer Trockenmischung mit PA613 ebenfalls dazu, dass die Beschichtungsqualität unzureichend ist.

Das kryogen gemahlene Pulver lässt sich ohne die Zugabe von Fließhilfsmitteln nur unzureichend auftragen, sodass keine fehlerfreie Bauteilfertigung möglich ist. Die Verarbeitungsversuche zeigen eine gute Korrelation zu den Fließfähigkeitsmessungen mittels Hausnerversuch. Das kryogen gemahlene Pulver mit Fließhilfsmittel und den kleinen Omicron NP2 Glaskugeln lässt sich besser auftragen als die entsprechende Trockenmischung. Bei kleinen Füllstoffen kann Compoundieren die Verarbeitung folglich erleichtern.

Einen Sonderfall im Hinblick auf das Auftragsverhalten stellen die PP-Pulver da. Zum einen weisen diese eine schlechtere Fließfähigkeit auf und BASF gibt an, dass das Pulver deshalb nur bedingt für die Verarbeitung mit Klingenbeschichtern geeignet ist. Dies ist auch an den Ergebnissen der Hausnerversuche zu erkennen. Zusätzlich neigt das Pulver jedoch sehr stark dazu, an und unter der Beschichterklänge anzuhaften und damit Beschichtungsfehler zu verursachen. Dieser Effekt tritt auch für Trockenmischungen mit dem BASF PP auf, weshalb diese ebenfalls nur eingeschränkt verarbeitbar sind.

Hinsichtlich des thermischen Prozessfensters treten ebenfalls Einschränkungen auf. PA613-Trockenmischungen weisen in Kombination mit sehr kleinen Füllstoffpartikeln ($d_{50} = 3,3 \mu\text{m}$) bereits ab 20 Vol-% Füllstoffanteil ein merklich engeres Verarbeitungstemperaturfenster auf. Diese Tendenz korreliert gut mit den DSC-Untersuchungen des Materials. Die Bauraumtemperatur muss entsprechend angehoben werden und eine

Bauteilfertigung in den Randbereichen der Bauplattform wird durch Curling der Bauteile verhindert. Bei einem Füllstoffanteil von 40 Vol-% wird auch für Glashohlkugeln mit einem d_{50} von 18,4 μm ein stark eingeschränktes Prozesstemperaturfenster beobachtet. Während sich größere Glaskugeln auch mit einem Füllstoffanteil von 40 Vol-% gut verarbeiten lassen, ist das Verarbeitungstemperaturfenster für die noch größeren Cerabeads eingeschränkt. Es wird vermutet, dass die höhere Wärmeleitfähigkeit der Cerabeads dazu führt, dass die Energie aus der Schmelze schneller in das umliegende Pulverbett abgeführt wird und damit die Kristallisation beschleunigt wird.

Obwohl für die PP-Trockenmischungen kein Nukleationseffekt in den DSC-Analysen messbar ist, wirken sich sowohl Cerabeads wie auch Glashohlkugeln negativ auf das reale Verarbeitungstemperaturfenster auf der LS-Anlage aus. Wie zuvor erläutert, wird die höhere Wärmeleitung aus der Schmelze in das Pulverbett in Kombination mit Cerabeads als eine Ursache gesehen. Die Glashohlkugeln senken die volumenbezogene Rekristallisationsenthalpie und die Wärmekapazität des Pulverbetts stark herab. Es wird vermutet, dass diese Effekte dazu führen, dass die Schmelze schneller wieder erstarrt und Curling auftritt. Trotz der geringeren Schwindung der gefüllten Materialien kommt es bei Curling zu Prozessabbrüchen durch Kollision von Bauteil und Beschichter.

Das kryogen gemahlene Pulver hat eine niedrigere Schmelztemperatur als das ungefüllte, gefüllte PA613-Material. Die Bauraumtemperatur muss bei der Verarbeitung dementsprechend reduziert werden, um ein Aufschmelzen des Pulverbetts zu vermeiden. Da die Rekristallisationstemperatur des gemahlene Materials jedoch ungefähr gleich hoch ist wie die der Trockenmischung, ist das Prozesstemperaturfenster kleiner. Eine Verarbeitung ist möglich, allerdings nicht in den Randbereichen des Baufeldes. Ein Ansatzpunkt für weitergehende Forschung wäre eine thermische Nachbehandlung des gemahlene Pulvers, um die Kristallinität und damit auch das Verarbeitungstemperaturfenster zu vergrößern.

Vom Pulver mit eingefüllten Keramikfüllstoff werden zwei Versionen untersucht. Die erste Version weist einen Doppelpeak beim Aufschmelzen auf. Das Material lässt sich zwar auf der LS-Anlage verarbeiten, jedoch kommt es zu einem sehr ausgeprägten Versintern des Pulverkuchens. Der Pulverkuchen ist so fest, dass die Bauteile nur unter großem Aufwand entnommen werden können. Die zweite Version des Pulvers wurde deshalb mit optimierten Fällungsparametern hergestellt und weist in der DSC-Messung keinen Doppelpeak auf. Das Material lässt sich sowohl hinsichtlich des Pulverauftragsverhaltens und des thermischen Prozessfensters ohne Einschränkungen verarbeiten.

In den Untersuchungen mit den Trockenmischungen wurde keine signifikante Entmischung des Füllstoffes vom Kunststoffpulver in den Vorlagebehältern einer EOS P3 Anlage bei einer Baujobhöhe von 200 mm festgestellt. Unter diesem Gesichtspunkt ist eine Einarbeitung des Füllstoffes in die Kunststoffpartikel nicht zwingend erforderlich.

8 Eigenschaften gefüllter LS-Bauteile und Einflussfaktoren

Im Rahmen dieses Kapitels werden die mechanischen Eigenschaften verschiedener gefüllter Lasersintermaterialien untersucht und einzelne Einflussfaktoren herausgearbeitet. Neben quasi-statischen Zugversuchen bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Konditionierungszuständen werden die Wärmeformbeständigkeit und die Dauerfestigkeit analysiert. Dadurch wird eine Datenbasis geschaffen, die zur Auslegung von Funktionsbauteilen aus gefüllten Lasersinterwerkstoffen dient.

8.1 Wasseraufnahme bei der Konditionierung

Wie bereits im Grundlagenteil beschrieben, werden die Eigenschaften von Polyamiden signifikant durch Feuchtigkeitsaufnahme beeinflusst. Die Bauteileigenschaften werden daher im Rahmen dieser Arbeit sowohl im trockenen als auch im konditionierten Zustand untersucht. Entsprechend der in Kap. 5.3.3 beschriebenen Methode in Anlehnung an DIN ISO 1110, werden dafür sowohl die Probekörper mit PA-Matrix als auch die Probekörper mit PP-Matrix gleichermaßen konditioniert.

Die Wasseraufnahme der einzelnen Probekörper während der Konditionierung ist in Abbildung 62 dargestellt. In hellgrau ist die prozentuale Gewichtszunahme der Probekörper durch die Wasseraufnahme, bezogen auf das Gesamtgewicht der Probekörper im trockenen Zustand, abgebildet. Weder die Keramik- noch die Glasfüllstoffe nehmen Wasser im Inneren der Füllstoffpartikel auf. Dieses wird nur in der Kunststoffmatrix absorbiert. Deshalb ist in dunkelgrau zusätzlich die Gewichtszunahme der Probekörper, bezogen auf den Massenanteil an Kunststoff im jeweiligen Probekörper, dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht einen besseren Vergleich der tatsächlichen Wasseraufnahme in der Kunststoffmatrix zwischen Materialien mit unterschiedlichem Füllstoffanteil oder Füllstoffen mit unterschiedlicher Dichte.

Lasergesinterte Probekörper aus PA613 nehmen während der Konditionierung etwa 0,95 Ma-% Wasser auf, während die Probekörper aus PP wie erwartet nahezu kein Wasser aufnehmen. Die auf den Polymermassenanteil bezogene Wasseraufnahmen der Bauteile aus PA613-Trockenmischungen unterscheidet sich teilweise deutlich. Die Trockenmischungen mit Cerabead-Keramikkugeln und Evonik-Keramikkugeln weisen ebenso wie das ungefüllte PA613 eine Wasseraufnahme bezogen auf den Polymeranteil von ca. 0,9 – 0,95 Ma-% auf. Dieser Wert wird nicht vom Füllstoffanteil der Keramikkugeln beeinflusst. Keramikkugeln scheinen die Wasseraufnahme im Polymeranteil der Probe dementsprechend nicht zu beeinflussen. Weiterhin wird die Wasseraufnahme von Bauteilen aus einer Trockenmischung mit Keramikkugeln und eingefüllten Keramikkugeln verglichen. Dabei zeigt sich kein signifikanter Einfluss der Pulverherstellungsmethode auf die Wasseraufnahme des gesinterten Bauteils.

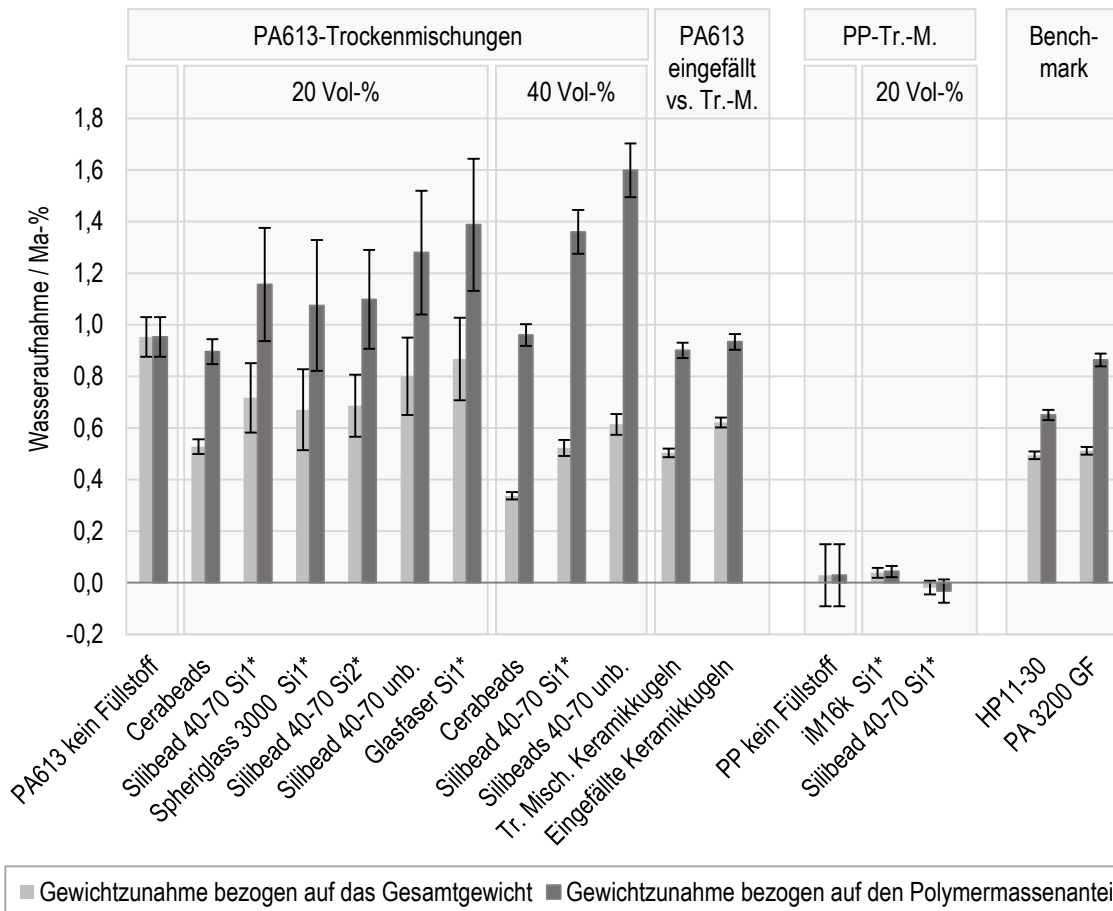


Abbildung 62: Wasseraufnahme von LS-Probekörpern aus gefüllten Kunststoffen. Si1* - empfohlene Silanbeschichtung des Füllstoffherstellers für den Einsatz mit dem jeweiligen Kunststoff. Si2* - selbst aufgebrachte (3-Aminopropyl)-trimethoxysilanbeschichtung. Vergleich von Trockenmischungen (Tr.-M.) und eingefüllten Füllstoffen

Ein anderes Bild zeigt sich für PA613-Trockenmischungen mit Glasfüllstoffen. Für alle untersuchten Glasfüllstoffe liegt die Massenzunahme durch Wasseraufnahme, bezogen auf den Polymermassenanteil höher als bei ungefülltem PA613. Bei gleichem Füllstoffanteil ist die Wasseraufnahme mit Glasfasern höher als mit Glaskugeln. Zudem ist die Wasseraufnahme für Trockenmischungen mit Glaskugeln ohne Beschichtung etwas höher als für Glaskugeln mit einer Silanbeschichtung. Neben den Silanbeschichtungen, die direkt vom Füllstoffhersteller erhältlich sind, werden unterschiedliche polare und unpolare Silanbeschichtungen untersucht, die in eigenen Versuchen auf den Glaskugeln aufgebracht wurden. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Maren Kosanke [Kos22] durchgeführt und teilweise bereits veröffentlicht [KKM+23]. Die geringste Wasseraufnahme wird mit einer (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan-Beschichtung beobachtet, die in Aceton auf die Glasoberfläche synthetisiert wird.

Es wird angenommen, dass die stärkere Wasseraufnahme von glasgefüllten Polyamiden durch eine Anlagerung der Wassermoleküle an der Grenzfläche zwischen Glas und Polyamid verursacht wird. Zwischen den polaren OH-Gruppen einer unbeschichteten Glasoberfläche und den polaren Amidgruppen des Kunststoffes bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Diese können bei der Interkalation von Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen ersetzt werden. Ebenso können polare Wechselwirkungen zwischen einer Glasoberfläche mit Aminosilanbeschichtung und einer Polyamidmatrix durch Wassermoleküle ersetzt werden. Da es sich hierbei um einen Oberflächeneffekt handelt, bietet diese Theorie auch einen Erklärungsansatz für die höhere Wasseraufnahme bei Glasfüllstoffen mit einer größeren spezifischen Oberfläche, wie z.B. Fasern.

In Verbindung mit dem Matrixwerkstoff PP führen Glasfüllstoffe nicht zu einer erhöhten Feuchtigkeitsaufnahme. Weder für ungefülltes PP noch für die untersuchten Trockenmischungen ist eine signifikante Wasseraufnahme messbar.

Das kommerzielle HP 11-30-Material nutzt PA11 als Matrixwerkstoff und das PA 3200 GF PA12. Die Matrixwerkstoffe dieser Materialien stehen nicht einzeln für Untersuchungen zur Verfügung. Nach Literaturwerten sollte die Wasseraufnahme von PA12 eigentlich geringer sein als die von PA11 [DEE+12]. Die Messwerte könnten daher darauf schließen lassen, dass die Glaskugeln im PA12-Matrixwerkstoff ebenso wie im PA613 eine erhöhte Wasseraufnahme bezogen auf den Polymermassenanteil verursachen.

8.2 Kristallinität der Bauteile

Neben der direkten Auswirkung von Füllstoffen auf die Bauteilmechanik durch eine mechanische Dehnungsbehinderung kann es zur Beeinflussung der Eigenschaften des Matrixmaterials kommen. Wie in Kapitel bereits 7.3 ausgeführt, können Füllstoffe die Kristallisation der Kunststoffmatrix beeinflussen und somit die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffmatrixwerkstoffes selbst verändern.

Für die Kristallinitätsuntersuchung wird die Schmelzenthalpie mittels DSC-Messung bestimmt. Zum einen wird die Schmelzenthalpie von Proben gemessen, die aus Zugstäben entnommen wurden, die im LS-Prozess gefertigt wurden. Zum anderen wird die Schmelzenthalpie im zweiten Aufschmelzzyklus von Pulverproben in der DSC bestimmt. Nach dem ersten Aufschmelzen und Erstarren entsteht aus den Pulverproben in der DSC ebenfalls ein verschmolzener, gefüllter Kunststoff. Die Messung der LS-Bauteile bietet den Vorteil, dass der Einfluss der Füllstoffe unter realen Abkühlbedingungen ermittelt werden kann. Allerdings konnte nicht gewährleistet werden, dass die Proben immer aus der exakt gleichen Stelle des Bauraums entnommen wurden. Somit haben die Proben aus den LS-Bauteilen evtl. eine geringfügig unterschiedliche thermische Historie. Bei der Messung der Schmelzenthalpie im zweiten Durchlauf der DSC ist sichergestellt, dass die Erstarrung aller Proben mit einer Abkühlrate von 10 K/min erfolgt ist. Diese entspricht jedoch nicht den realen

Bedingungen beim Lasersintern. Die gemessene Wärmemenge der DSC wird immer auf den Polymermassenanteil in der Probe bezogen um die Schmelzenthalpie anzugeben.

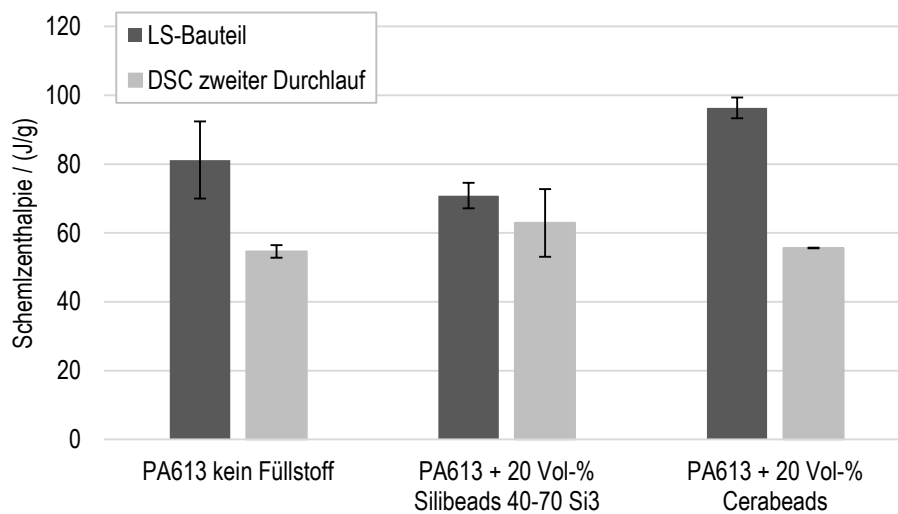


Abbildung 63: Einfluss von Füllstoffen auf die Kristallinität des Matrixwerkstoffes. Die dargestellte Schmelzenthalpie ist bezogen auf den Polymermassenanteil des Werkstoffes.

Beim Vergleich der Ergebnisse aus den Bauteilen und dem zweiten Durchlauf der DSC-Messung ist zu erkennen, dass die Schmelzenthalpie und somit auch die Kristallinität der LS-Bauteile höher ist als die der DSC-Proben aus dem zweiten Durchlauf. Dies zeigt, dass die Abkühlrate im LS-Prozess während der Erstarrung wie erwartet niedriger ist als die eingestellten 10 K/min bei der DSC-Messung.

Beim Vergleich der Schmelzenthalpie mit und ohne Füllstoff ergibt sich kein eindeutiges Bild. Während die Schmelzenthalpie von Materialproben aus LS-Bauteilen mit Glaskugeln etwas geringer ist als bei der ungefüllten Referenz, ist sie mit Cerabeads höher. Die Analyse der Daten aus dem zweiten DSC-Durchlauf zeigt jedoch ein anderes Ergebnis: Hier ist die Schmelzenthalpie mit Cerabeads ungefähr gleich der ungefüllten Referenz, während sie mit Glaskugeln höher liegt. Die Messwerte der Schmelzenthalpie streuen dabei ziemlich stark. Die Definition der Basislinie für die Enthalpiebestimmung bei der Auswertung ist relativ subjektiv und fehleranfällig. Anhand der Daten kann keine eindeutige Aussage über eine Steigerung der Kristallinität durch die Zugabe von Füllstoffen getroffen werden. Tendenziell deutet sich eine Steigerung der Kristallinität in LS-Bauteilen mit Cerabeads an.

8.3 Quasistatische Zugeigenschaften

Zunächst werden verschiedene Einflussgrößen auf die quasistatischen Zugeigenschaften gefüllter LS-Werkstoffe betrachtet. Wie in Kapitel 5.3.4 beschrieben, werden die Zugversuche gemäß DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die Prüfung erfolgt sowohl im trockenen Zustand als auch nach einer Schnellkonditionierung (siehe Kapitel 5.3.3).

8.3.1 Einfluss von Füllstoffart und Füllstoffanteil in Trockenmischungen

Die Auswirkungen verschiedener Füllstofftypen auf die Zugeigenschaften von lasergesinterten PA613-Bauteilen sind in Abhängigkeit vom Füllstoffvolumenanteil in Abbildung 64 zusammengefasst. Alle dargestellten Materialien wurden durch trockenes Zumischen des Füllstoffes in PA613-Polymerpulver hergestellt (siehe Kap. 6.3) und anschließend im Lasersinterprozess verarbeitet. Ein Vergleich der Eigenschaften von Trockenmischungen mit Pulvern, bei denen Füllstoff in den Polymerpartikeln eingearbeitet ist, erfolgt in den Kapiteln 8.3.6 und 8.3.7. Im Rahmen dieses Kapitels werden alle Glasfüllstoffe mit Silanhaftvermittler-Beschichtungen der Füllstoffhersteller untersucht.

Zunächst werden die Ergebnisse für den trockenen Zustand betrachtet. Alle dargestellten Füllstoffarten bewirken grundsätzlich eine Steigerung der Steifigkeit der LS-Bauteile. Die einzige Ausnahme stellt der Datenpunkt für Kurzglasfasern mit 40 Vol-% Füllstoffanteil dar. Der E-Modul von A-Glas liegt bei 63 GPa [Xan05] und der der Mullit-Keramik bei 227,5 GPa [Sch05]. Die Steigerung des E-Moduls mit zunehmenden Füllstoffvolumenanteil an Glas- oder Keramikkugeln ist somit entsprechend der gängigen Modelle für die Steifigkeit gefüllter Materialien zu erwarten (siehe Kap. 2.4.3). Glashohlkugeln und Blähglas bewirken nur eine geringere Steigerung der Bauteilsteifigkeit. Das ist mit der geringeren Steifigkeit der Füllstoffpartikel zu begründen, da diese nicht aus Vollmaterial bestehen, sondern porös sind. Bis zu einem Füllgrad von 20 Vol-% bewirken die Kurzglasfasern in X-Richtung die größte Steigerung der Bauteilsteifigkeit. Auch diese Beobachtung entspricht den Erkenntnissen aus dem Spritzgussbereich (siehe Abbildung 11 im Grundlagenteil). Die größte Steigerung des Elastizitätsmoduls auf ca. den 3,5-fachen Wert des ungefüllten PA613-Materials wird mit einer Zugabe von 40 Vol-% Cerabead-Keramikkugeln erreicht.

Bei einem Füllstoffanteil von 40 Vol-% fällt die Bauteilsteifigkeit der Bauteile mit Kurzglasfasern erheblich ab. Ebenso sinkt die Festigkeit stark und liegt unter den Werten aller anderen Füllstoffe. CT-Aufnahmen zeigen eine hohe Porosität (siehe Abbildung 64). Entsprechend dem Tauchwägungsverfahren liegt die Porosität mit 40 Vol-% Glasfasern bei 7,6 %, während die Porosität mit 20 Vol-% Glasfasern nur 2,5 % beträgt. Bei der Belichtung kompaktieren die Glasfasern im Gegensatz zu sphärischen Füllstoffen deutlich weniger, sodass bei einem Füllgrad von 40 Vol-% offensichtlich nicht genug Matrixmaterial vorhanden ist, um den Raum zwischen den zufällig orientierten Glasfasern auszufüllen. Der maximale Anteil Kurzglasfasern, der noch eine Herstellung von Bauteilen mit ausreichender Dichte ermöglicht, liegt demnach bei weniger als 40 Vol-%.

Die Porosität für die in Abbildung 64 dargestellten Trockenmischungen mit sphärischen Füllstoffen liegt mit den optimierten Verarbeitungsparametern auch bei dem höheren Füllstoffanteil von 40 Vol-% unter 3,5 %. Mit diesen sphärischen Füllstoffen lassen sich demnach auch mit einem Füllstoffanteil von 40 Vol-% Bauteile mit geringer Porosität herstellen.

Während eine Zugabe von bis zu 20 Vol-% Glaskugeln im trockenen Zustand eine leichte Steigerung der Festigkeit bewirkt, verursachen die untersuchten Keramikpartikel und die Glashohlkugeln eine leichte Reduktion der Bauteilfestigkeit. Beim Zumischen der dünnwandigen Blähglaspartikel fällt die Festigkeit deutlich stärker ab.

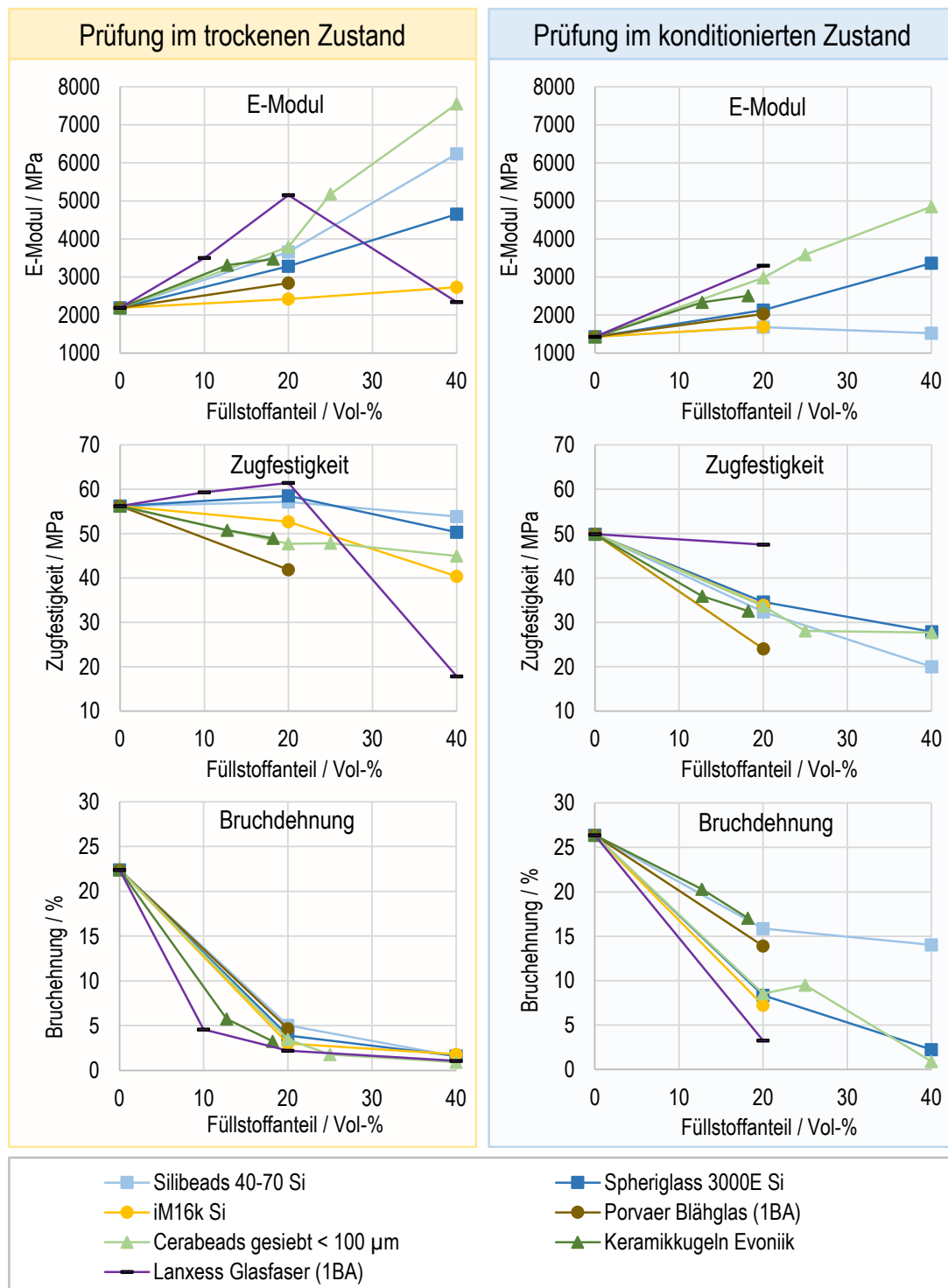


Abbildung 64: Einfluss von Füllstoffart und -anteil auf die mechanischen Eigenschaften in X-Richtung von PA613-Trockenmischungen bei Raumtemperatur.

Nach einer Konditionierung der Zugproben ändern sich die mechanischen Eigenschaften der PA613-Trockenmischungen signifikant. Die Steifigkeit des ungefüllten Matrixmaterials sinkt um 34 %, die Festigkeit sinkt ebenfalls um 11 % und die Bruchdehnung steigt um 18 %. Dieser Effekt ist mit dem plastifizierenden Effekt der Wasseraufnahme im Polyamid zu erklären und hinlänglich in entsprechender Fachliteratur beschrieben. Dennoch findet sich im Datenblatt von Evonik für das PA613 bisher keine Angabe für die Materialeigenschaften nach der Aufnahme von Luftfeuchtigkeit.

Die plastifizierende Wirkung des Wassers auf den Matrixwerkstoff allein kann jedoch nicht die Änderung der Materialeigenschaften der gefüllten Lasersinterwerkstoffe erklären. So sinkt die Steifigkeit einer PA613-Trockenmischung mit 40 Vol-% Silibeads (A-Glas) mit Silanhaftvermittler durch die Konditionierung um 76 % und die Festigkeit sinkt um 63 % während die Bruchdehnung um 800 % zunimmt. Diese Änderungen sind um ein Vielfaches größer als die Veränderung der Eigenschaften des Matrixmaterials und müssen deshalb weitere Ursachen haben. Trockenmischungen mit Silibeads bieten nach der Konditionierung keine signifikant höhere Bauteilsteifigkeit als das ungefüllte Matrixmaterial.

Die Spherglass-Kugeln aus E-Glas mit Silanhaftvermittler werden weniger stark durch die Konditionierung beeinflusst. Bei einem Füllgrad von 40 Vol-% sinkt der E-Modul nach der Konditionierung um 28 % und die Festigkeit um 45 %. Damit liegt die Reduktion des E-Moduls in der gleichen Größenordnung wie beim ungefüllten Matrixmaterial, während die Reduktion der Festigkeit dennoch viermal so groß ist.

Die höchste Bauteilsteifigkeit wird auch nach der Konditionierung mit den Cerabead-Keramikugeln bei 40 Vol-% Füllstoffanteil erzielt. Die Reduktion im Vergleich zum trockenen Zustand beträgt hier 36 % bezogen auf den E-Modul und 38 % bezogen auf die Festigkeit. Mit nur 20 Vol-% Füllgrad liegt die Reduktion bei 22 % respektive 29 % für die Festigkeit.

Die geringste Reduktion der Bauteilfestigkeit tritt nach der Konditionierung bei der Verwendung von Glasfaser-Trockenmischungen auf, die in X-Richtung gefertigt wurden. Ebenso wie die Spherglass-Kugeln bestehen diese aus E-Glas und verfügen über einen Silanhaftvermittler. Bei einem Füllgrad von 20 Vol-% ist der E-Modul nach der Konditionierung um 36 % reduziert und die Festigkeit um 23 %.

Während bei den Glaskugeln aus A-Glas der stärkste Abfall von E-Modul und Zugfestigkeit auftritt, zeigen auch die anderen Füllstoffe insbesondere eine Reduktion der Zugfestigkeit, die deutlich über die Reduktion der Zugfestigkeit des Matrixmaterials durch den plastifizierenden Effekt der Wassereinlagerung hinausgeht. Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen von den Bruchflächen der Zugproben nach der Prüfung aufgenommen. Dabei wird jeweils eine Bruchfläche nach der Prüfung im trockenen Zustand einer Bruchfläche nach der Prüfung im konditionierten Zustand gegenübergestellt.

Die Abbildung 65 und Abbildung 66 zeigen die Bruchflächen der Trockenmischungen mit Glaskugeln. Links ist jeweils die Bruchfläche einer trocken geprüften Zugprobe abgebildet und rechts die Bruchfläche einer Zugprobe, die im konditionierten Zustand geprüft wurde. Im trockenen Zustand ist ein Mischbruch erkennbar. Stellenweise kommt es zur Ablösung der Polyamidmatrix von den Glaskugeln. An anderen Stellen ist jedoch nach dem Bruch noch eine dünne Kunststoffschicht auf den Glaskugeln zu erkennen. Es kommt nicht zu einem vollständigen Ablösen der Glaskugeln aus dem Matrixmaterial. Die Festigkeit der Grenzfläche scheint in der gleichen Größenordnung zu liegen wie die innere Festigkeit des Matrixmaterials.

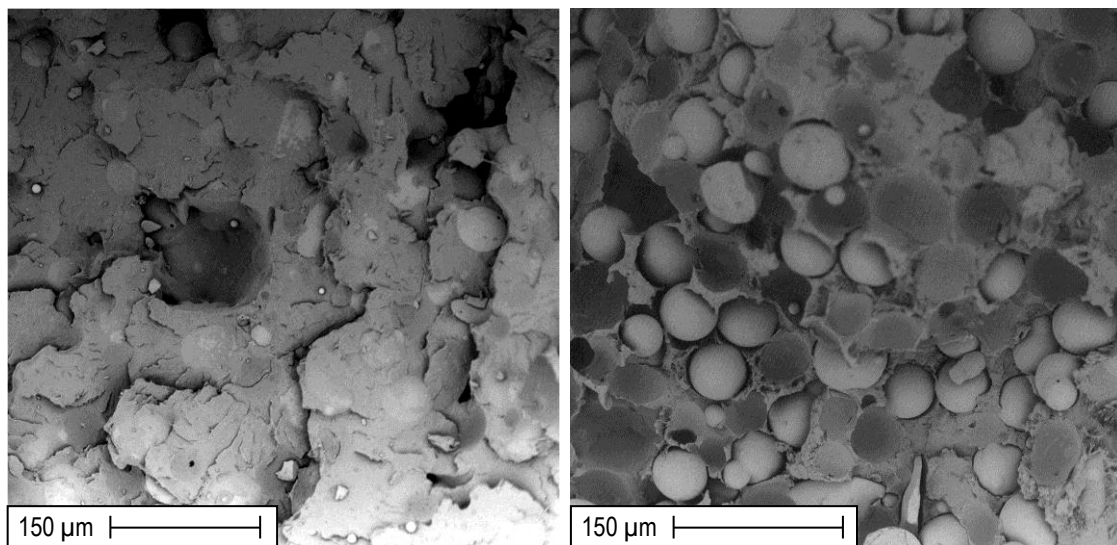


Abbildung 65: Bruchflächen PA613 mit 20 Vol-% Silibeads 40 – 70 Si₃ Glaskugeln (A-Glas). Links trocken geprüft, rechts konditioniert

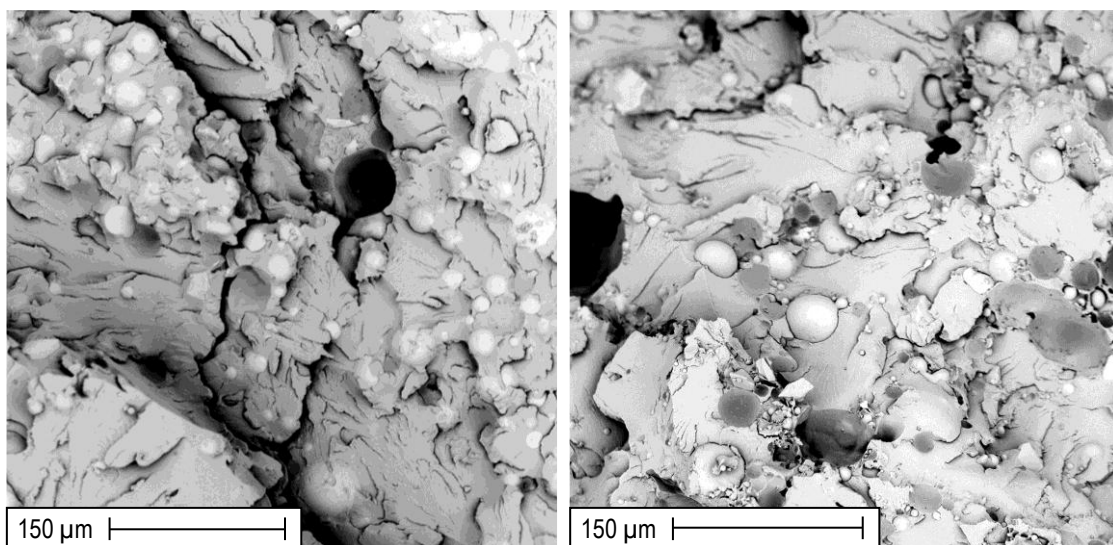


Abbildung 66: Bruchflächen PA613 mit 20 Vol-% Spherglass 3000E CP03 Glaskugeln (E-Glas). Links trocken geprüft, rechts konditioniert

Nach der Konditionierung verändert sich das Bild der Bruchfläche signifikant. Die Trennung erfolgt an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix. Besonders bei den Silibeads (A-Glas) kommt es zu einer vollständigen Ablösung der Glaskugeln aus der Matrix. Bei beiden Arten von Glaskugeln sind auf der Oberseite der Glaskugel nach dem Bruch keine Anhäufungen von Kunststoff mehr zu erkennen. Die Wasseraufnahme während der Konditionierung führt offensichtlich zu einer deutlichen Verringerung der Adhäsionskraft an der Grenzfläche. Jeweils das mittlere Bild der Abbildung 111 bis Abbildung 114 im Anhang zeigt die Bruchfläche der Silibeads bzw. Spherglass-Glaskugeln mit höherer Vergrößerung. Diese REM-Aufnahmen zeigen, dass bei den Silibead-Glaskugeln aus A-Glas nach der Konditionierung Ablösungen an der Kugeloberfläche auftreten, die nach dem Bruch am Matrixmaterial haften bleiben. Diese treten auch bei Silibeads ohne Silanbeschichtung auf, sodass es sich um Material von der Glaskugel selbst handeln muss.

Nach der Konditionierung zeigen Glaskugeln aus E-Glas bessere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu denen aus A-Glas. Im Gegensatz zu den Glaskugeln aus A-Glas treten bei den Glaskugeln aus E-Glas keine Ablösungen aus der Glasoberfläche auf. Es ist bekannt, dass die Oberfläche von Kalk-Natron-Glas (A-Glas) bei längerem Kontakt mit Wasser durch Auslaugen von Alkali-Ionen, geschädigt wird. Durch die Anreicherung von Alkali-Ionen an der Oberfläche bildet sich ein alkalischer Wasserfilm, der die Oberfläche weiter angreift. Dieser Film ist zudem hygroskopisch und beschleunigt die Anlagerung von neuem Wasser. Dies führt zu einem selbstverstärkenden Prozess. Borosilikatglas (E-Glas) weist eine höhere Beständigkeit gegen hydrolytische Beanspruchung auf [JB11]. Die unterschiedliche Beständigkeit gegen hydrolytische Beanspruchung könnte die besseren mechanischen Eigenschaften in Verbindung mit E-Glas sowie die höhere Wasseraufnahme (siehe Kap. 8.1) der Verbundwerkstoffe mit A-Glas-Kugeln erklären. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Partikelgrößen werden im Rahmen von Kapitel 8.3.5 gesondert erläutert.

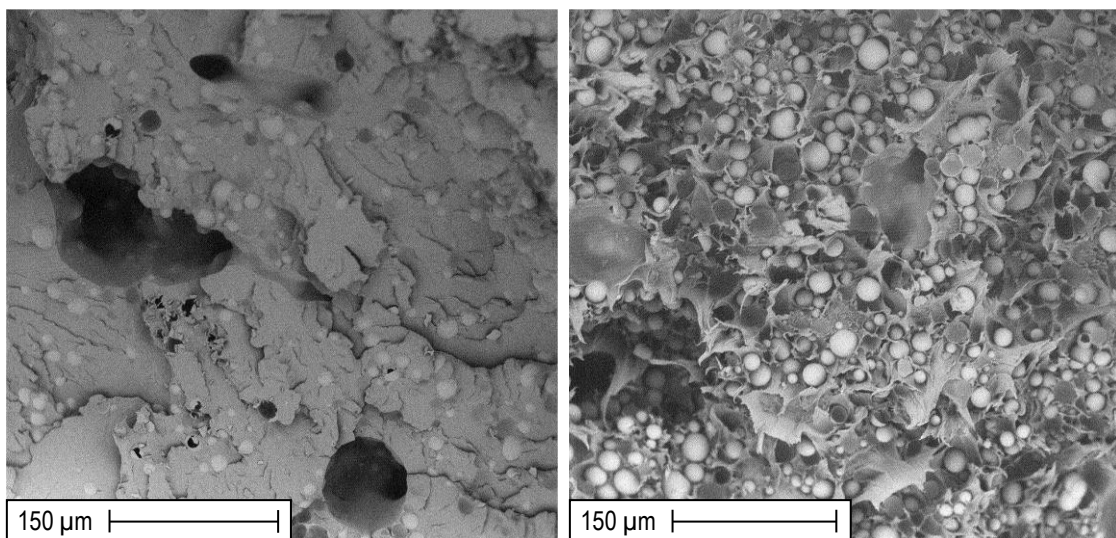


Abbildung 67: Bruchflächen PA613 mit 20 Vol-% iM16k Si3 Glashohlkugeln. Links trocken geprüft, rechts konditioniert

Für Glashohlkugeln aus E-Glas mit Aminosilanbeschichtung ist ein ähnlicher Effekt erkennbar. Bei den Glashohlkugeln ist die Grenzflächenhaftung im trockenen Zustand so hoch, dass sie teilweise die Festigkeit der Glashohlkugeln selbst übersteigt. Die Glashohlkugeln zerbrechen durch die Kräfte, die das Matrixmaterial auf sie überträgt (siehe Abbildung 67). Nach der Konditionierung lösen sich die Glashohlkugeln beim Zugversuch vollständig aus dem Matrixmaterial heraus, ohne dabei selbst zu versagen.

Abbildung 68 zeigt die Bruchfläche der PA613-Trockenmischung mit Kurzglasfasern aus E-Glas, die ebenfalls silanbeschichtet sind. Im trockenen Zustand sind viele Faserenden in der Nähe der Bruchfläche sichtbar, während nur wenige Löcher in der Matrix zu erkennen sind, aus denen Fasern herausgezogen wurden. An den Fasern sind teilweise Reste von anhaftendem Polyamid zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass die Grenzflächenhaftung im trockenen Zustand so hoch ist, dass die Rissbildung teilweise durch das Versagen der Fasern selbst voranschreitet. Die anhaftenden Matrixreste deuten, ähnlich wie bei den Glaskugeln, darauf hin, dass die Grenzflächenhaftung in der gleichen Größenordnung wie die Festigkeit des Matrixmaterials liegt. Nach der Konditionierung erfolgt das Versagen des Verbundwerkstoffes überwiegend dadurch, dass die Fasern in Lastrichtung aus dem Matrixmaterial herausgezogen werden. Es sind keine Reste vom Matrixmaterial an den frei liegenden Fasern zu erkennen. Dementsprechend ist auch bei den Kurzglasfasern von einer reduzierten Füllstoff-Matrix-Haftung nach der Konditionierung auszugehen.

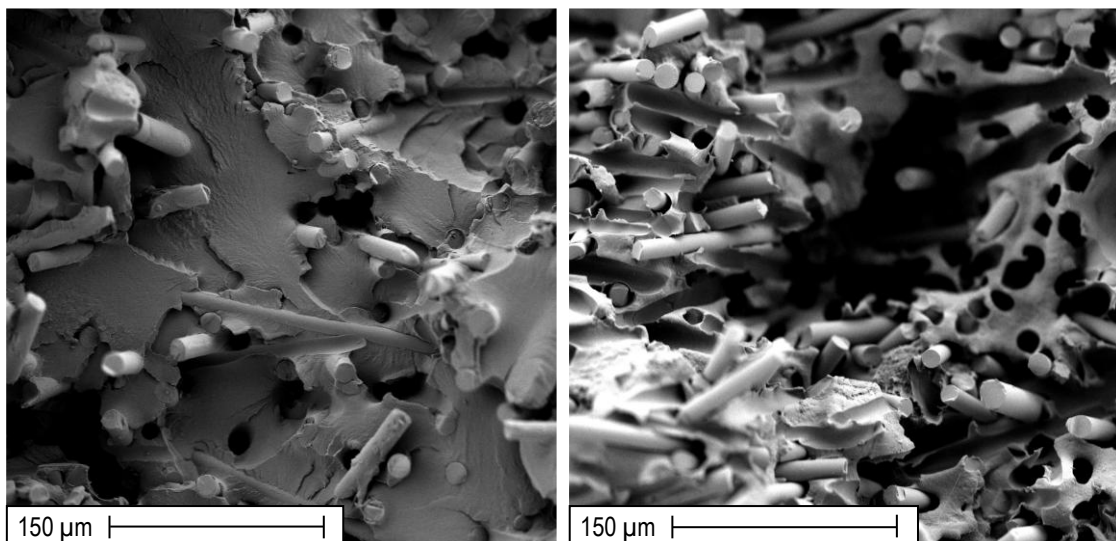


Abbildung 68: Bruchflächen PA613 mit 20 Vol-% Lanxess Kurzglasfasern. Links trocken geprüft, rechts konditioniert

Alle in diesem Kapitel untersuchten Glasfüllstoffe verfügen über eine Silanbeschichtung als Haftvermittler, die vom Hersteller des Füllstoffes aufgebracht wurde und für den Einsatz mit Polyamid empfohlen wird. Die Grenzflächenhaftung der Glasfüllstoffe im trockenen Zustand wird im Allgemeinen als ausreichend hoch bewertet. Im Vergleich zum reinen Matrixmaterial steigt die Zugfestigkeit sowohl für Glaskugeln wie auch für Glasfaser bei Prüfung in X-

Richtung an. Die Reduktion der Festigkeit durch die Glashohlkugeln und durch das Blähglas ist mit der zu geringen Festigkeit der Füllstoffe selbst zu begründen. Trotz der Silanbeschichtung weisen alle Glasfüllstoffe nach einer Schnellkonditionierung eine unzureichende Haftung auf. Diese Konditionierung stellt die Gleichgewichtsfeuchtigkeit ein, die sich auch nach längerer Gebrauchsdauer im Normklima einstellen würde. Dieser Effekt wird in den REM-Aufnahmen der Bruchbilder durch die Ablösung der Füllstoffe sichtbar und äußert sich in der deutlich verringerten Festigkeit der Glas-Verbundwerkstoffe nach der Konditionierung. Insbesondere die Glaskugeln aus A-Glas übertragen nach der Konditionierung offensichtlich nahezu keine Kräfte mehr und wirken eher wie Poren auf das Material.

Für die Ausbildung einer guten Füllstoff-Matrix-Haftung ist einerseits eine vollständige Benetzung notwendig und andererseits die Ausbildung stabiler Bindungen. Mit Ausnahme der Glasfasern mit hohem Füllstoffanteil kann anhand der REM-Aufnahmen der Bruchflächen eine gute Benetzung der Füllstoffe mit Matrixmaterial bestätigt werden. Trotz des Fehlens von Scher- und Druckkräften im Lasersinterprozess werden die Füllstoffpartikel vollständig von Kunststoff umschlossen.

An den glatten Grenzflächen der Glasfüllstoffe können chemische und physikalische Wechselwirkungen mit dem Kunststoff auftreten. Entsprechend der theoretischen chemischen Betrachtung sollte eine Kombination aus einem Aminosilan, wie sie bei den Silibead-Glaskugeln verwendet wird, stabile kovalente Bindungen mit Polyamid ermöglichen. Die Amino-Gruppe des Silans kann mit der Carboxylgruppe am Ende der Polyamidketten unter Wasserabspaltung reagieren und eine starke kovalente Bindung bilden. Diese Bindung (Carbonsäureamidgruppesollte) ist chemisch identisch zu der Verbindung der einzelnen Monomere in einem Polyamidmakromolekül. Es handelt sich zwar um eine Gleichgewichtsreaktion, deren Gleichgewicht durch die Zugabe von Wasser verschoben werden kann, jedoch zerfällt auch das Polyamid selbst bei den moderaten Temperaturen der Konditionierung nicht durch Hydrolyse in seine Monomerbestandteile. Daher ist anzunehmen, dass die Bindung zwischen Polyamidmolekül und Aminosilan ebenfalls nicht unmittelbar durch die Feuchtaufnahme des Polyamids geschwächt werden sollte. Da jedoch die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass die Bindung tatsächlich erheblich durch Feuchtaufnahme geschwächt wird, kann weiter angenommen werden, dass entweder keine oder nur wenige kovalente Bindungen zwischen den Polyamid-Endgruppen und den Glaskugeln über die Silan-Beschichtung gebildet werden oder dass sich die Silanschicht selbst von der Glasoberfläche gelöst hat, obwohl diese bei korrekter Applikation ebenfalls eine kovalente Bindung mit der Glasoberfläche ausbilden sollte.

Mögliche Gründe könnten darin liegen, dass die Beschichtungen grundsätzlich nicht geeignet sind oder dass die Bedingungen während des Lasersinterns eine Reaktion zwischen den Polymerketten und den Silanen nicht zulassen. Eine weitere Hypothese ist, dass der Laser die Silanbeschichtung der Glaskugeln bereits abbaut und dies daher keinen Vorteil

bringt. Eine genauere Analyse der Auswirkungen unterschiedlicher Silanbeschichtungen erfolgt im Rahmen von Kapitel 8.3.2.

Wenn keine kovalenten Bindungen zwischen der Silanschicht der Glasfüllstoffe und dem Polyamid ausgebildet werden, ist eine Adhäsionskraft dennoch über polare Wechselwirkungen möglich. Aufgrund der Aminogruppen des Aminosilanes und der Hydroxylgruppen an der Oberfläche unbeschichteten Glases besitzen die Glasfüllstoffe sowohl mit als auch ohne Silanbeschichtung eine polare Oberfläche. Diese kann Wasserstoffbrückenbindungen zu den polaren Carbonsäureamidgruppen in der PA-Kette und zu den Endgruppen ausbilden. Auf diese Weise kann eine gute Füllstoff-Matrix-Adhäsion erreicht werden. Die Interkalation von Wassermolekülen bei der Konditionierung kann jedoch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Glasoberfläche und den Amidgruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und den Wassermolekülen ersetzen. Die Ansammlung von Wassermolekülen an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Polyamid-Matrix führt dann zu einem Verlust der Füllstoff-Matrix-Haftung. Diese These wird zusätzlich durch die höhere Wasseraufnahme von Polyamid mit Glasfüllstoffen gestützt (siehe Kap. 8.1) und zeigt eine gute Korrelation mit der Reduktion der Bauteilfestigkeit nach der Konditionierung sowie den zugehörigen REM-Aufnahmen.

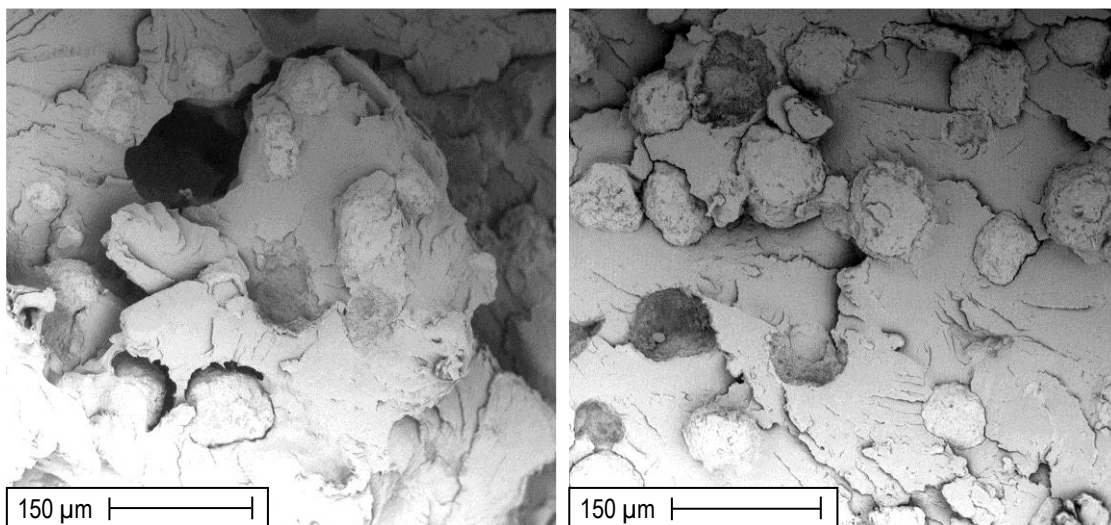


Abbildung 69: Bruchflächen PA613 mit 20 Vol-% Cerabead-Keramikkugeln. Links trocken geprüft, rechts konditioniert

Neben den Glasfüllstoffen wurden ebenfalls Keramikkugeln untersucht. Abbildung 69 zeigt die Bruchfläche einer lasergesinterten Trockenmischung aus Polyamid und Mullit-Keramikkugeln. Im Gegensatz zu den Glasfüllstoffen weisen die Cerabeads eine raue Oberflächenstruktur und eine unregelmäßigere Form auf. Die Bruchfläche der trocken geprüften Zugprobe zeigt Anhaftungen der Polyamid-Matrix insbesondere in den Tälern der rauen Mullit-Oberfläche. Augenscheinlich verbleiben nach dem Bruch jedoch etwas weniger Anhaftungen des Matrixmaterials an der Oberfläche. Die Bruchfläche der konditionierten Probe zeigt

anders als bei den Glaskugeln keine vollständige Ablösung der Füllstoffpartikel. Es finden sich einzelne Anhaftungen von Polyamid an den rauen Mullit-Partikeln.

Mullit-Kristalle aus Aluminiumoxid und Siliziumdioxid sind durch ihre symmetrische Kristallstruktur nach außen hin unpolar und besitzen eine wenig reaktive Oberfläche. Durch die Einwirkung von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen und längeren Einwirkungszeiten können sich jedoch Hydroxylgruppen auf der Oberfläche bilden [Sch05]. Cerabeads werden in einem Hochtemperatursinterprozess hergestellt und das Material wurde trocken gelagert und nicht in Kontakt mit heißem Wasserdampf gebracht [ITO21]. Somit ist davon auszugehen, dass die Oberfläche der verarbeiteten Cerabeads kaum Hydroxylgruppen aufweist und sich primär unpolar verhält. Es ist folglich anzunehmen, dass zwischen den Polyamidketten und der Mullitoberfläche primär Van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten. Zusätzlich führt die raue Oberfläche der Cerabeads zu einer mechanischen Verklammerung des Matrixmaterials.

Die Tatsache, dass die PA613-Trockenmischungen mit Cerabeads im Gegensatz zu den Glasfüllstoffen nicht mehr Wasser während der Konditionierung aufnehmen als ungefülltes Polyamid (siehe Kap. 8.1), spricht ebenfalls dafür, dass an der Grenzfläche keine Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen aufgebaut werden und es somit nicht zu einer Ansammlung von Wasser an der Grenzfläche kommt. Die These, dass die Grenzflächenhaftung der Cerabeads hauptsächlich durch schwächere Van-der-Waals-Wechselwirkungen und mechanische Adhäsion zu erklären ist, zeigt auch eine gute Übereinstimmung mit den mechanischen Eigenschaften. Während die Festigkeit im trockenen Zustand schlechter ist als mit Glasfüllstoffen, da die polaren Wechselwirkungen fehlen, verschlechtern sich die Eigenschaften nach der Konditionierung insbesondere aufgrund der mechanischen Haftung weniger stark.

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit PA613 als Matrixmaterial wurden Trockenmischungen aus Polypropylen mit Glaskugeln, Glashohlkugeln und Cerabeads im Lasersinterprozess verarbeitet und analysiert. Die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften sind in Abbildung 70 zusammengefasst. Der Elastizitätsmodul und die Festigkeit des ungefüllten Polypropylens liegen deutlich unter den Werten des Polyamids.

Wie auch bei der PA-Matrix beobachtet, führen alle drei untersuchten sphärischen Füllstoffe in Kombination mit einer PP-Matrix zu einer Steigerung der Bauteilsteifigkeit. Die Ergebnisse in Kombination mit den Cerabeads als Füllstoff sind jedoch aufgrund der eingeschränkten Verarbeitbarkeit dieser Materialkombination unter Vorbehalt zu betrachten.

Im trockenen Zustand wird der maximale Elastizitätsmodul mit PP als Matrix für die Trockenmischung mit 40 Vol-% Silibead-Glaskugeln erreicht und liegt bei 2520 MPa. Dies entspricht dem 1,9-fachen des Elastizitätsmoduls des Matrixmaterials. Die Steigerung ist somit sowohl absolut als auch prozentual betrachtet geringer als für die PA-Matrix mit gleichem

Füllstoff und Füllstoffvolumenanteil. Die Trockenmischung aus 40 Vol-% Silibead-Glaskugeln mit PA613 erreicht im trockenen Zustand ein E-Modul von 6230 MPa, was einer Steigerung um das 2,85-fache des Ausgangswertes der Matrix entspricht. Die Versteifungswirkung ist folglich in der PP-Matrix geringer.

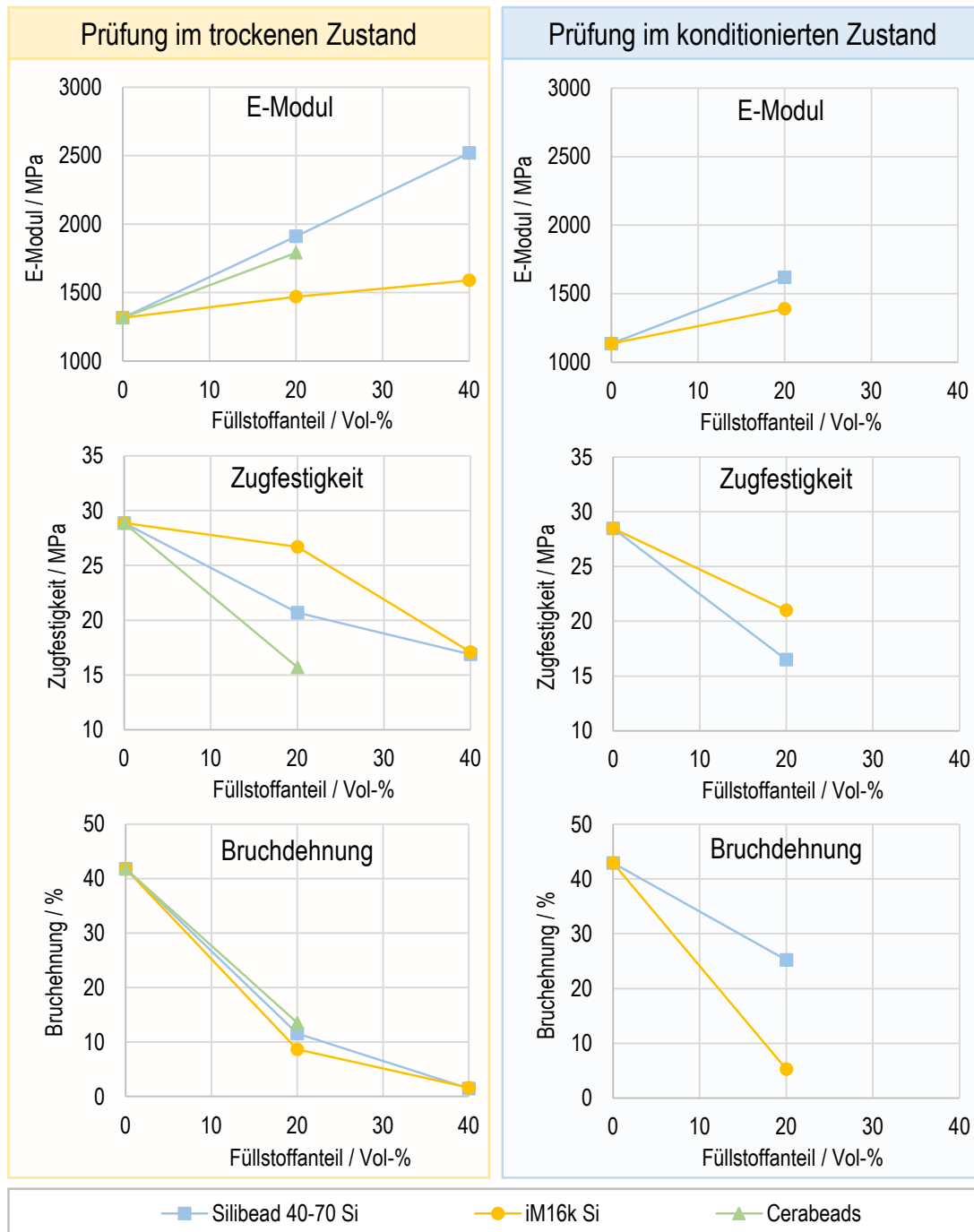


Abbildung 70: Einfluss von Füllstoffart und -anteil auf die mechanischen Eigenschaften in X-Richtung von lasergesinterten PP-Trockenmischungen im trockenen und konditionierten Zustand bei Raumtemperatur

Die Zugfestigkeit sinkt bei allen betrachteten Füllstoffen mit zunehmendem Füllstoffanteil verglichen mit der Festigkeit der PP-Matrix signifikant. Die besten Zugfestigkeiten erreichen die Mischungen aus PP und IM16k-Glashohlkugeln. In Kombination mit der PA-Matrix ist die Zugfestigkeit mit IM16k deutlich schlechter als mit Glaskugeln aus Vollmaterial.

Nach der Konditionierung ändern sich überraschenderweise sowohl die mechanischen Eigenschaften des ungefüllten PP-Matrixwerkstoffs von BASF als auch die mechanischen Eigenschaften der gefüllten PP-Werkstoffe, obwohl keine signifikante Wasseraufnahme während der Konditionierung gemessen werden konnte (siehe Kap 8.1). Polypropylen ist aufgrund seines unpolaren Charakters bekannt dafür, nahezu kein Wasser aufzunehmen und extrem langzeitbeständig gegen dieses zu sein [BBO+13]. Dennoch ist der E-Modul des BASF Ultrasint PP nat 01 nach der Konditionierung um 13,8 % reduziert und die Zugfestigkeit um 1,5 %. Diese Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass es sich bei dem Material von BASF nicht um ein reines PP Homopolymer handelt. Die Reduktion der Festigkeit der glasgefüllten Materialien beträgt bei einem Füllstoffanteil von 20 Vol-% für beide Materialien ca. 20 % und liegt damit deutlich höher als die Reduktion der Festigkeit des reinen Matrixmaterials nach der Konditionierung.

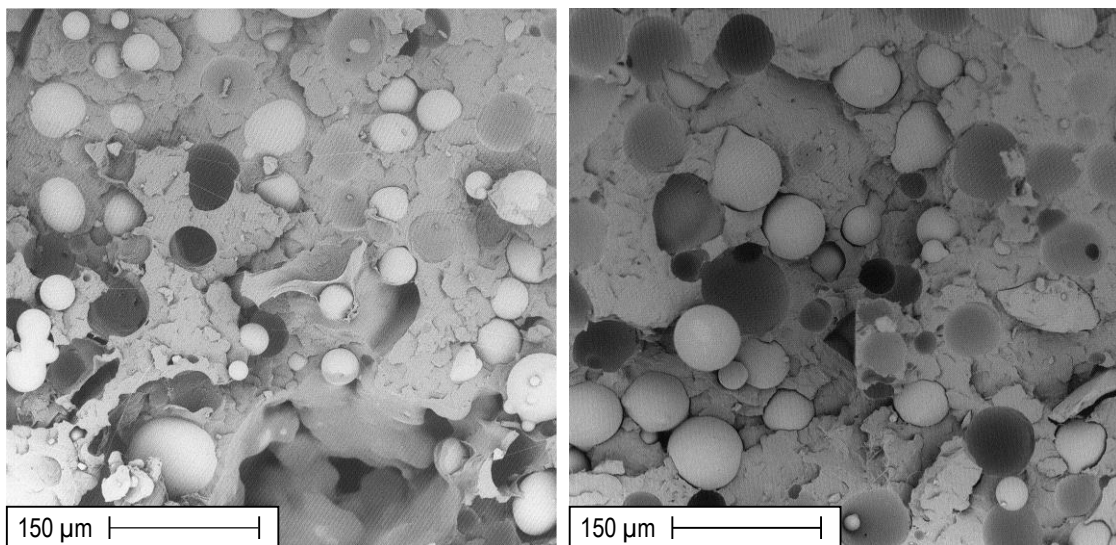


Abbildung 71: Bruchflächen PP mit 20 Vol-% Silibeads 40 – 70 Si₃. Links trocken geprüft, rechts konditioniert

Von den Bruchflächen der Zugproben aus PP-Trockenmischungen wurden ebenfalls REM-Aufnahmen angefertigt (siehe Abbildung 71 und Abbildung 72). Die REM-Aufnahmen der Trockenmischung mit Glaskugeln zeigen sowohl im trockenen als auch im konditionierten Zustand eine eher unzureichende Haftung. Die Glaskugeln weisen nach dem Bruch keine Anhaftungen von Matrixmaterial mehr auf. Das Versagen des Verbundwerkstoffs ist somit dominiert durch das Versagen der Grenzflächenhaftung. Im konditionierten Zustand sind keine Ablösungen aus den Glaskugeln zu erkennen, die in der Kombination aus Silibead-Glaskugeln mit der PA-Matrix nach der Konditionierung beobachtet wurden. Die REM-

Aufnahmen der Trockenmischung mit Glashohlkugeln zeigen deutlich sichtbare Unterschiede im Bruchbild nach der Konditionierung, die auf eine reduzierte Grenzflächenhaftung hindeuten.

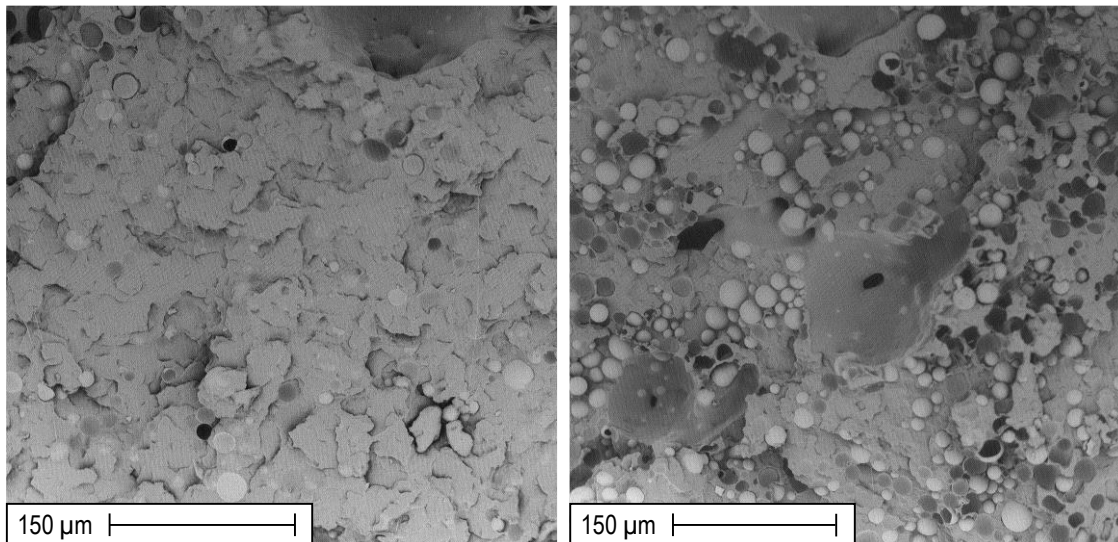


Abbildung 72: Bruchflächen PP mit 20 Vol-% iM16k Si. Links trocken geprüft, rechts konditioniert

Polypropylen ist ein unpolares Material, das ohne Modifikation des Matrixmaterials nur schwache Wechselwirkungen zu anorganischen Füllstoffen aufbauen kann. Die Adhäsionskräfte beruhen auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Somit ist die schlechtere Adhäsion an den polaren Glasoberflächen im trockenen Zustand im Vergleich zur PA-Matrix zu erklären. Die augenscheinlich bessere Haftung der Glashohlkugeln hängt vermutlich mit der geringeren Steifigkeit dieser zusammen. Die Glashohlkugeln behindern weniger stark die Dehnung des Matrixmaterials und sorgen somit für geringere Spannungsspitzen an der Grenzfläche. Da die PP-Matrix selbst bei geringeren Spannungen versagt als die PA-Matrix, kommt es weniger häufig zum Bruch der Glashohlkugeln. Die deutliche Reduktion der Festigkeit der glasgefüllten PP-Werkstoffe nach der Konditionierung ist ebenso wie die Beeinflussung des Matrixmaterials selbst schwierig zu erklären. Möglicherweise beruht dieses auch darauf, dass es sich bei dem BASF Ultrasint PP nat 01 nicht um ein reines PP-Homopolymer handelt. Eine weitere Ursache könnte darin liegen, dass sehr geringe Mengen Wasser während der Konditionierung durch Diffusionsprozesse in den Verbundwerkstoff aus PP und Glasfüllstoff gelangen. Aufgrund der polaren Eigenschaften der Glasoberfläche wird vermutet, dass sich Wassermoleküle bevorzugt an diese anlagern und so für eine Schwächung der Wechselwirkungen zu der PP-Matrix sorgen. Während der Konditionierung der PP-Bauteile im Schnellkonditionierungsverfahren für 7 Tage konnte jedoch keine signifikante Wasseraufnahme gemessen werden (siehe Kap. 8.1). Es kann sich folglich nur um sehr geringe Mengen an Wasser handeln, welches die Grenzschichthaftung offensichtlich dennoch deutlich reduziert. Anhand einer Beispielrechnung zur Gewichtszunahme einer

Probe mit 20 Vol-% Glaskugeln in der untersuchten Partikelgröße erkennt man jedoch, dass die Gewichtszunahme der Probe bedingt durch ein Monolayer Wasser auf der Oberfläche dieser Glaskugeln so gering ausfällt, dass sie mit den verwendeten Messmitteln nicht zu bestimmen ist. Auch eine sehr geringe Wasseraufnahme kann somit die Haftung an der Glaskugeloberfläche signifikant beeinflussen.

Aufgrund des deutlich geringeren Elastizitätsmoduls, das mit den untersuchten PP-Trockenmischungen erzielt wird, der schlechteren Verarbeitbarkeit und dem unerwartet hohen Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Eigenschaften der lasergesinterten PP-Materialien wird der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen auf gefüllte PA613-Materialien gelegt. Gefülltes PA613 erscheint besser geeignet, um der übergeordneten Zielsetzung gerecht zu werden, eine ökonomisch sinnvolle Fertigung von Funktionsbauteilen mit erhöhter Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit auf Standard-LS-Systemen mit Klingenbeschichter zu ermöglichen. Die Untersuchungen zeigen zudem, dass die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit die mechanischen Eigenschaften gefüllter Lasersinterbauteile signifikant beeinflussen kann. Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt für glaskugelgefülltes Material. Da die meisten Bauteile während ihres Einsatzes mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt stehen, ist daher die Angabe mechanischer Eigenschaften im konditionierten Zustand essenziell.

8.3.2 Einfluss von Silanhaftvermittlern

Die Problematik der Füllstoffe mit Silanbeschichtungen, die vom Füllstoffhersteller selbst aufgebracht wurden, liegt darin, dass oftmals nicht angegeben wird, welche exakte chemische Zusammensetzung die Silanbeschichtungen haben. Während für die Silibeads angegeben ist, dass es sich um eine Gamma-Aminopropyltriethoxysilan-Beschichtung handelt, macht der Hersteller der Spherglass-Glaskugeln beispielsweise keine näheren Angaben zur chemischen Zusammensetzung der Beschichtung. Über XPS-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass Stickstoff in dieser enthalten ist. Um eine genaue Kontrolle über die Art des Haftvermittlers zu haben und über die Güte, mit der der Haftvermittler auf die Füllstoffoberfläche aufgebracht wird, werden Untersuchungen mit Glaskugeln gemacht, die selbst im Labor mit Haftvermittlern beschichtet wurden. Die entsprechende Methode wurde unter meiner Betreuung im Rahmen der Masterarbeit von Maren Kosanke [Kos22] entwickelt und ist in Kap. 6.2 beschrieben. Da im Labormaßstab nur kleine Mengen Füllstoff mit Haftvermittlern ausgestattet werden konnten, erfolgen die nachfolgenden Untersuchungen an kleinen Zugstäben vom Typ 1BA und die Verarbeitung auf der AMCM-Anlage mit Raumverkleinerung. Vor der Verarbeitung der selbst beschichteten Glaskugeln wurde über XPS-Messungen nachgewiesen, dass die funktionellen Gruppen wie erwünscht durch die Silanisierung auf die Glasoberfläche aufgebracht wurden (siehe Anhang 13.1).

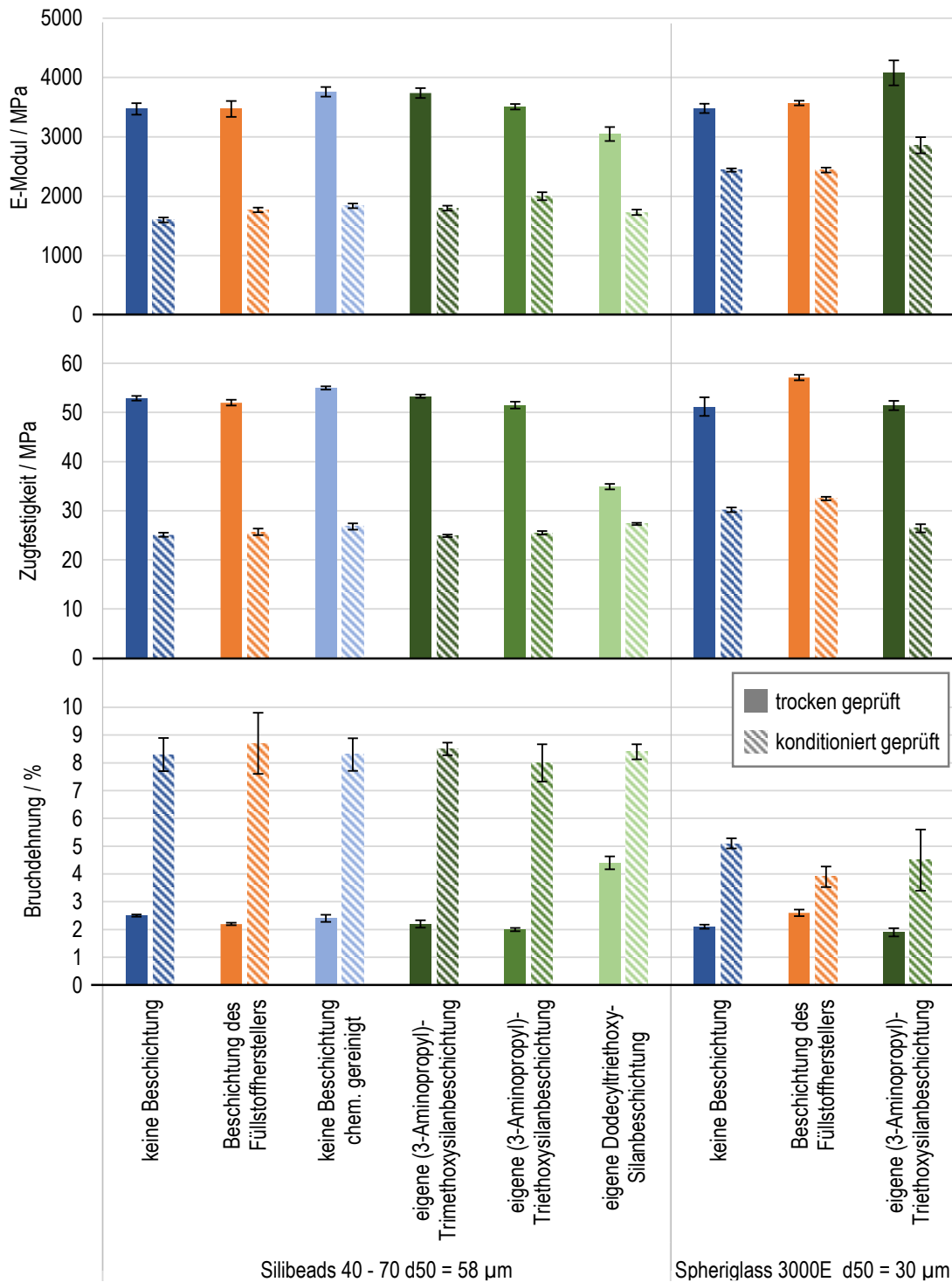


Abbildung 73: Zugeigenschaften von lasergesinterten PA613-Trockenmischungen mit 20 Vol-% Silibeads oder Spherglass Glaskugeln. Zugprüfungen an 1BA-Probenkörpern in X-Richtung gefertigt. [KKM+23]

Die mechanischen Eigenschaften von lasergesinterten PA613-Trockenmischungen mit Glaskugeln, die mit unterschiedlichen Haftvermittlern ausgestattet sind, sind in Abbildung 73 zusammengefasst. Der Vergleich zwischen unbeschichteten Glaskugeln und solchen

mit Silanhaftvermittlern zeigt, dass mit keinem der untersuchten Silanhaftvermittler eine starke Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht wird. Nach der Konditionierung fällt auch die Zugfestigkeit für Verbundwerkstoffe mit beschichteten Glaskugeln stark ab und REM-Aufnahmen der Bruchfläche zeigen keine verbleibenden Anhaftungen des Matrixmaterial an den Glaskugeln (siehe Abbildung 111 bis Abbildung 114 im Anhang). Die Ablösungen, die in Kombination mit den Glaskugeln aus Kalk-Natron-Glas (A-Glas) nach der Konditionierung entstehen, sind mit der geringeren Beständigkeit von A-Glas gegen hydrolytische Beanspruchung zu begründen und wurden bereits in Kapitel 8.3.1 diskutiert. Es ist festzustellen, dass die untersuchten Silanbeschichtungen die Beständigkeit des A-Glases gegen Wassereinwirkung nicht verbessern.

Während die Beschichtung mit Aminosilanen die mechanischen Eigenschaften tendenziell geringfügig verbessert, führt die Beschichtung mit Dodecyltriethoxysilan zu einem signifikanten Abfall der Zugfestigkeit im trockenen Zustand. Dodecyltriethoxysilan besitzt eine unpolare Kohlenwasserstoffkette als funktionelle Gruppe. Diese verschlechtert die Haftung im trockenen Zustand, indem sie die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polyamid und der Glasoberfläche verhindert. Somit ist die Haftung bereits im trockenen Zustand schlecht und eine Konditionierung hat geringere Auswirkungen.

Der signifikante Einfluss von Dodecyltriethoxysilan auf die Materialeigenschaften belegt, dass die Silanbeschichtung im Lasersinter-Prozess nicht thermisch zerstört wird, wie zunächst vermutet wurde. Dennoch konnten mit den Aminosilan-Beschichtungen keine signifikanten Verbesserungen der Eigenschaften im konditionierten Zustand erzielt werden. Wie bereits beschrieben, soll die Aminogruppe des Silans mit der Carboxylgruppe am Ende der Polyamidketten unter Wasserabspaltung reagieren und so eine stabile kovalente Bindung bilden. Da die Grenzflächenadhäsion nach der Konditionierung dennoch stark abnimmt, kommt es entweder nicht zur Ausbildung einer ausreichenden Anzahl kovalenter Bindungen aufgrund ungünstiger Reaktionsbedingungen im Lasersinterprozess, oder die Silanschicht löst sich unter Last von der Glasoberfläche ab. Das Polymer wird durch den Laser nur für einen kurzen Zeitraum erhitzt und kühlt dann relativ schnell auf die Temperatur der Baukammer ab, was die Beweglichkeit der Polymerketten und die Reaktionsgeschwindigkeit einschränkt. In Kombination mit der Tatsache, dass weder Druck noch Scherkräfte auf das Polymer ausgeübt werden, könnte die Hypothese aufgestellt werden, dass die reaktiven Endgruppen der Polymerketten nur selten mit den funktionellen Gruppen des Silans in Kontakt kommen. Im nachfolgenden Kapitel wird überprüft, ob sich eine größere Scherung und Druckeinwirkung positiv auf die Füllstoff-Matrix-Haftung auswirken, indem das gleiche Material im Spritzgussprozess verarbeitet wird.

8.3.3 Vergleich Lasersintern einer Trockenmischung mit Spritzgussproben

Um die These zu überprüfen, ob die äußere Druckeinwirkung und Scherrate im Spritzgussprozess die Reaktion zwischen den Polyamidketten und den Silanhaftervermittlern begünstigen, wird nachfolgend die gleiche Materialkombination aus Spherglass 3000E-Glaskugeln und einer PA613-Matrix im Spritzgussprozess verarbeitet. Zudem ermöglicht der Vergleich zu Spritzgussproben aus dem gleichen Material eine Bewertung der verwendeten LS-Prozessparameter.

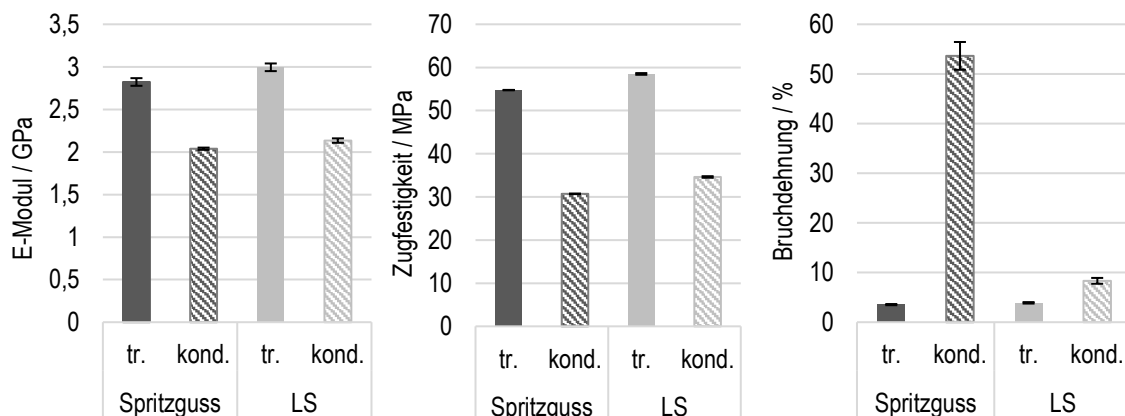


Abbildung 74: Vergleich der Zugeigenschaften von PA613 mit 20 Vol-% Spherglass 3000E Si zwischen der Fertigung im LS-Verfahren in X-Richtung und spritzgegossenen Probekörpern. [KKM+23]

Das PA613-Material ist nur in Pulverform verfügbar und nicht als Granulat. Für die Verarbeitung im Spritzgussprozess wird zunächst eine Trockenmischung aus PA613-Pulver mit 20 Vol-% Spherglass-Glaskugeln im Rhönradmischer hergestellt. Die verwendeten Spherglass-Glaskugeln sind mit einem Silanhaftervermittler des Füllstoffherstellers beschichtet. Die Trockenmischung wird anschließend mithilfe eines Doppelschneckenextruders compounding und zu Granulat verarbeitet. Das Compounding im Doppelschneckenextruder stellt sicher, dass es zu einer guten Durchmischung von Polyamid und Glaskugeln kommt und dass für den Spritzgussprozess Granulat vorhanden ist, sodass dichte Bauteile ohne Lufteinschlüsse hergestellt werden können. Das Granulat wird anschließend auf einer Spritzgussanlage mit einer Einzelschnecke bei 240 °C zu Zugproben vom Typ 1A weiterverarbeitet. Abbildung 74 zeigt den Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Spritzgussproben mit lasergesinterten Zugproben vom Typ 1A aus dem gleichen Material.

Der E-Modul und die Zugfestigkeit der lasergesinterten Probe sind sowohl im trockenen wie auch im konditionierten Zustand geringfügig höher als die der spritzgegossenen Probe. Die Bruchdehnung ist im trockenen Zustand für beide Verarbeitungsverfahren gleich, steigt jedoch nach der Konditionierung für die Spritzgussbauteile deutlich stärker an. Diese Ergebnisse zeigen zunächst, dass die Verarbeitungsparameter im Lasersinterprozess gut sind, da die Festigkeit sogar höher ist als die der Spritzgussprobe. Die höhere Festigkeit und der

höhere Elastizitätsmodul der LS-Probe sind anhand der höheren Kristallinität erklärbar, die lasergesinterte Bauteile aufgrund der langsamen Abkühlgeschwindigkeit im Vergleich zu spritzgegossenen Bauteilen typischerweise aufweisen. Die höhere Bruchdehnung der Spritzgussprobe kann ebenfalls durch die niedrigere Kristallinität in Kombination mit der geringeren Oberflächenrauheit erklärt werden.

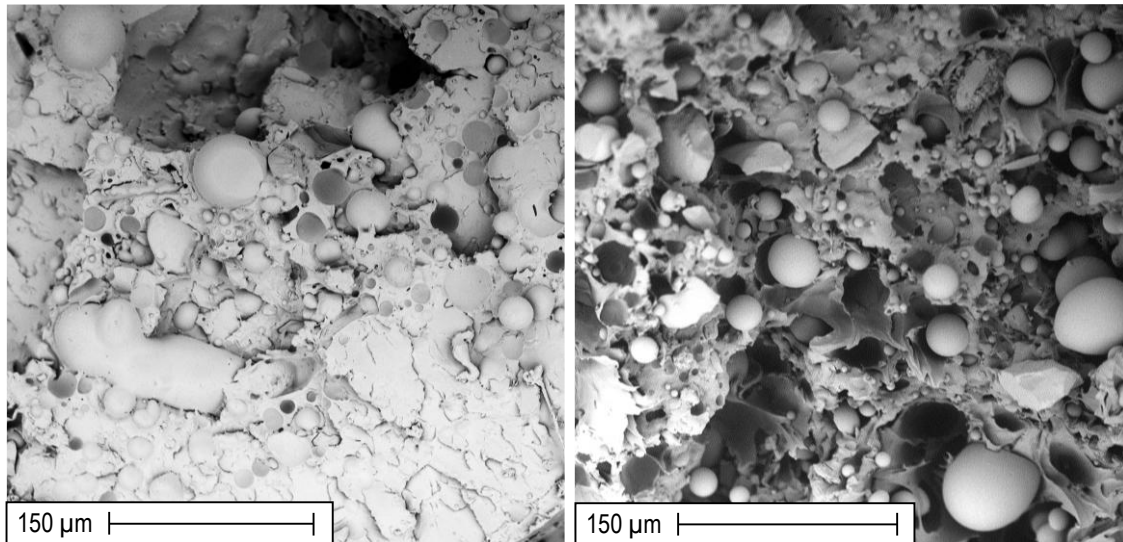


Abbildung 75: Bruchfläche von Spritzgussproben aus PA613 mit 20 Vol-% Spherglass 3000E CP03. Links trocken geprüft, rechts konditioniert

REM-Aufnahmen der Bruchfläche der spritzgegossenen Probe zeigen, dass es ebenso wie bei den LS-Probekörpern zu einer Reduzierung der Füllstoff-Matrix-Haftung nach der Konditionierung kommt (siehe Abbildung 75). Auch im Spritzgussprozess kann die Silanbeschichtung der Glaskugeln nach der Wasseraufnahme demnach keine gute Füllstoff-Matrix-Haftung sicherstellen. Die Verarbeitungsbedingungen im LS-Prozess sind dementsprechend nicht der Grund dafür, dass die mechanischen Eigenschaften stark durch die Wasseraufnahme beeinflusst werden. Es handelt sich folglich um ein generelles Problem bei der Verwendung von Polyamiden mit sphärischen Glasfüllstoffen.

8.3.4 Anisotropie bei Füllstoffen mit großem Aspektverhältnis

In den bisherigen Untersuchungen wurden ausschließlich die mechanischen Eigenschaften von in X-Richtung liegend gebauten Zugproben betrachtet. Aufgrund des Schichtaufbaus tritt auch bei ungefüllten Lasersinterbauteilen typischerweise eine leichte Anisotropie auf. Diese zeigt sich in der Regel vor allem durch eine geringere Bruchdehnung in Z-Richtung im Vergleich zur XY-Ebene. Die Ergebnisse, die in Kombination mit sphärischen Füllstoffen oder Fasern in den unterschiedlichen Aufbaurichtungen erzielt werden, werden in Abbildung 76 den mechanischen Eigenschaften von ungefülltem PA613 gegenübergestellt. Zum

Vergleich sind zusätzlich die Ergebnisse dargestellt, die mit den kommerziell verfügbaren gefüllten Materialien von EOS erzielt wurden.

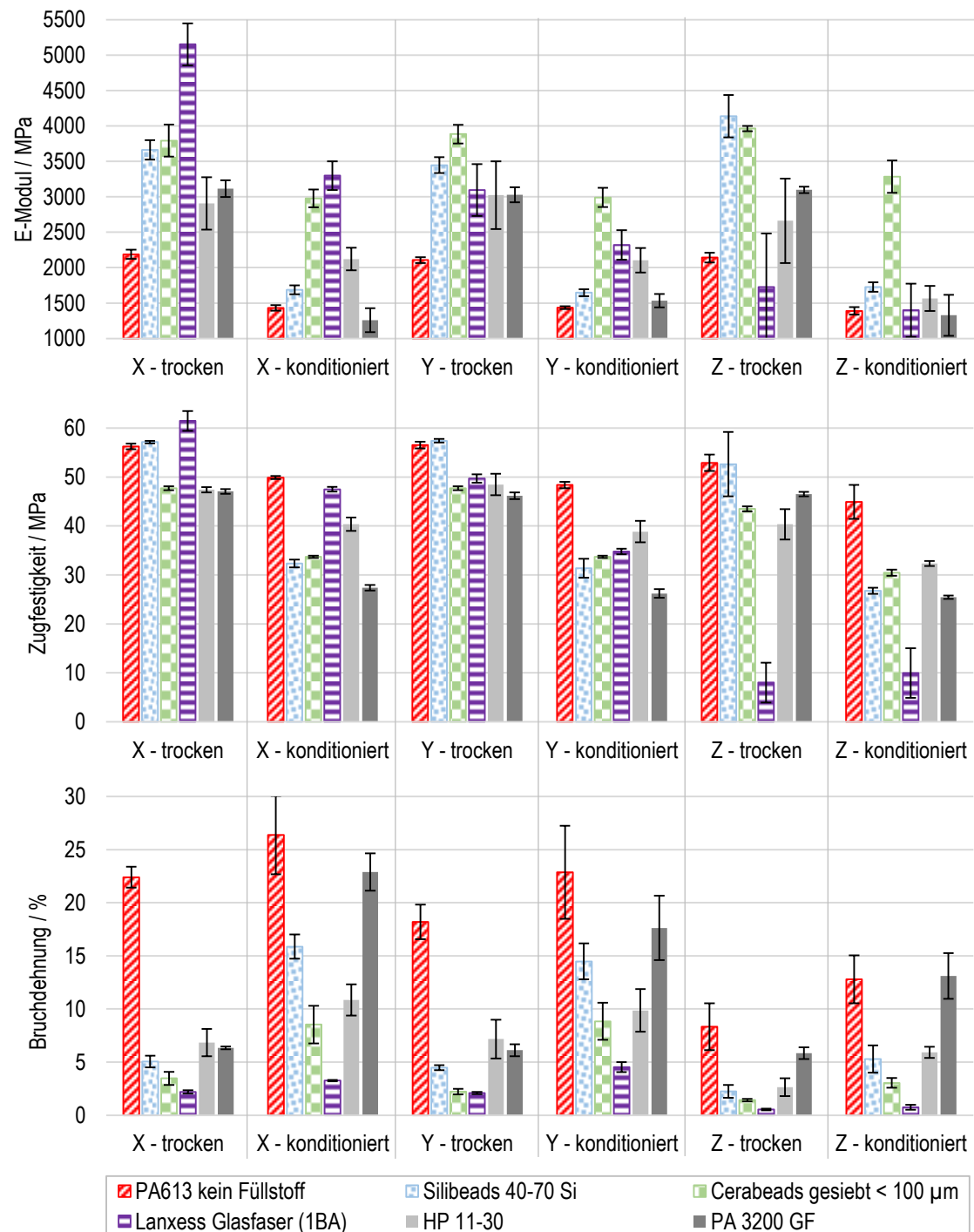


Abbildung 76: Anisotropie der mechanischen Eigenschaften von PA613-Trockenmischungen mit 20 Vol-% Füllstoffanteil im Vergleich zu den Benchmarkmaterialien

Das ungefüllte PA613 zeigt erwartungsgemäß nahezu isotrope mechanische Eigenschaften. Hinsichtlich des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit sind nur geringe Unterschiede zwischen den Raumrichtungen festzustellen. Die Zugfestigkeit in Z-Richtung liegt im

trockenen Zustand lediglich 6 % und im konditionierten Zustand 9 % unter den Werten der Bauebene (XY-Ebene). Die Bruchdehnung in Z-Richtung beträgt etwa die Hälfte der Bruchdehnung in der XY-Ebene. Der plastifizierende Effekt der Wasseraufnahme während der Bauteilkonditionierung beeinflusst das Material in allen Raumrichtungen nahezu gleichermaßen stark.

Die gefüllten PA613-Materialien mit Glaskugeln und Keramikugeln zeigen hinsichtlich der Isotropie ein ähnliches Verhalten wie das ungefüllte PA613. Die Zugfestigkeit in Z-Richtung ist geringfügig niedriger als in der XY-Ebene, während die Bruchdehnung in Z-Richtung etwa halb so groß ist wie bei liegend gebauten Probekörpern. Ein Unterschied zum ungefüllten Material zeigt sich beim Elastizitätsmodul: Mit sphärischen Füllstoffen ist dieser in Z-Richtung sogar geringfügig höher als in der XY-Ebene. Besonders vorteilhaft sind die Cerabead-Keramikugeln, die im konditionierten Zustand deutlich bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als Glaskugeln. Dieser Effekt beruht auf der besseren Füllstoff-Matrix-Haftung nach der Konditionierung durch die rauen Oberflächen der Cerabeads und ist in allen Raumrichtungen gleichermaßen zu beobachten.

An dem kommerziellen EOS PA 3200 GF Material können ähnliche Effekte beobachtet werden wie für die Trockenmischung aus PA613 und Silibead-Glaskugeln. Bei dem PA 3200 GF handelt es sich um eine Trockenmischung aus ca. 22 Vol-% Glaskugeln mit PA12-Pulver (siehe Kap. 6.1.4.1). Bis auf die reduzierte Bruchdehnung in Z-Richtung zeigt das PA 3200 GF weitgehend isotrope Eigenschaften. Nach der Konditionierung treten jedoch drastische Einbußen der mechanischen Eigenschaften auf. Die Zugfestigkeit sinkt um 42 %, und der Elastizitätsmodul reduziert sich um 60 %. Diese prozentualen Verluste entsprechen weitgehend den Ergebnissen für die PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibead-Glaskugeln. Das von EOS beworbene Merkmal einer hohen Bauteilsteifigkeit des PA 3200 GF wird somit nicht mehr erfüllt, sobald Bauteile ausreichend lange bei Normklima gelagert wurden und Luftfeuchtigkeit aufgenommen haben. Nach der Konditionierung beträgt der Elastizitätsmodul in X-Richtung lediglich 1250 MPa und liegt damit sogar unter dem Wert des ungefüllten Standardmaterials PA 2200, bei dem nach der gleichen Konditionierung ein Elastizitätsmodul von 1350 MPa gemessen wurde. Die neu entwickelte Trockenmischung aus Cerabeads bietet hinsichtlich Festigkeit und Steifigkeit erhebliche Vorteile gegenüber dem kommerziell verfügbaren PA 3200 GF Material. Nach der Konditionierung ist die Bauteilsteifigkeit der PA613-Trockenmischung mit Cerabeads um 140 % größer als die des PA 3200 GF. Die Zugfestigkeit ist um 24 % größer.

Neben den Füllstoffen mit Partikelfüllung wurden auch fasergefüllte Materialien bezüglich ihrer Anisotropie untersucht. Die Trockenmischung aus PA613-Pulver mit 20 Vol-% Kurzglasfasern zeigt eine erhebliche Anisotropie, die so groß ist, dass das Material nicht für die Fertigung von Funktionsbauteilen empfohlen werden kann. Während in X-Richtung die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul die besten Eigenschaften im Vergleich zu allen anderen

Füllstoffen bei gleichem Füllstoffanteil aufweisen, sind die mechanischen Eigenschaften in Z-Richtung sehr schlecht. Die Zugfestigkeit in Z-Richtung beträgt lediglich etwa 10 MPa, und die Werte zeigen eine hohe Streuung. Abbildung 77 zeigt einen CT-Scan der Trockenmischung aus PA613 mit 20 Vol-% Glasfasern.

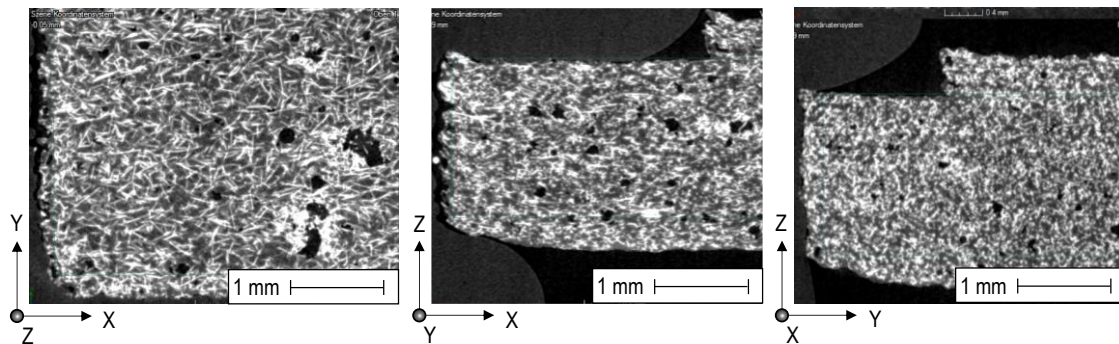


Abbildung 77: CT-Aufnahme PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Glasfasern

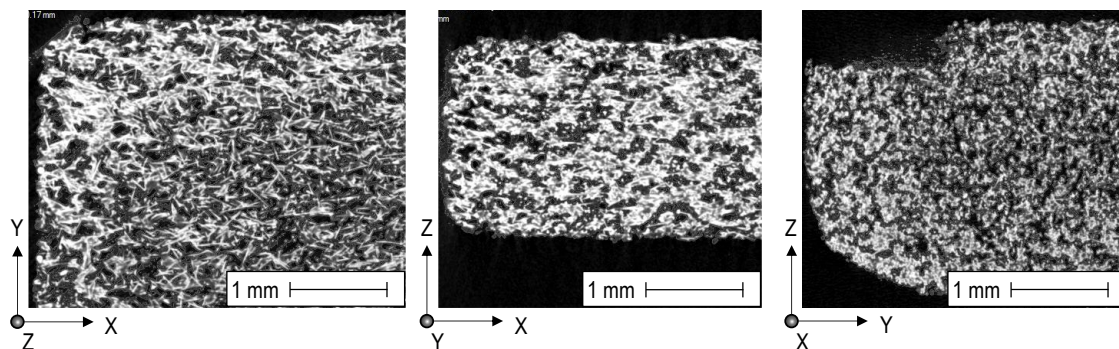


Abbildung 78: CT-Aufnahme PA613-Trockenmischung mit 40 Vol-% Glasfasern

Tabelle 8-1: Tensororientierung der Glasfasern in einem lasergesinterten Bauteil aus einer PA613 Trockenmischung mit 20 Vol-% Füllstoffanteil

	X	Y	Z
X	0,44	- 0,0081	0,022
Y	- 0,0081	0,39	- 0,041
Z	0,022	- 0,041	0,17

Aus den CT-Aufnahmen wurde mit der Software VG-Studio die Orientierung der Glasfasern extrahiert und als Orientierungstensor in Tabelle 8-1 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die meisten Glasfasern in X-Richtung orientiert sind, etwas weniger in Y-Richtung und kaum Fasern in Z-Richtung. In der Trockenmischung liegen die Fasern ungebunden vor. Beim Beschichtungsprozess zieht der Beschichter die Fasern der Trockenmischung dementsprechend in Beschichtungsrichtung (X-Richtung) und die Fasern liegen überwiegend in der Beschichtungsebene. Die Orientierung der Fasern korreliert mit dem Elastizitätsmodul und

der Zugfestigkeit in den unterschiedlichen Raumrichtungen. Aufgrund der sehr geringen Festigkeit in Z-Richtung wird vermutet, dass die geringere Schüttdichte der Trockenmischung mit Faser die Verbindung der einzelnen Schichten untereinander zusätzlich zur Ausrichtung der Fasern reduziert.

Bei dem kommerziellen HP11-30-Material handelt es sich um ein PA11-Pulver mit eincompoundierten Carbonfasern (siehe Kap. 6.1.4.2). Die Anisotropie des HP11-30-Materials ist deutlich geringer als bei der Trockenmischung mit Glasfasern. Der Elastizitätsmodul ist im trockenen Zustand in Z-Richtung 10 % niedriger als in der XY-Ebene und nach der Konditionierung 26 %. Vom HP11-30-Material wurden ebenfalls CT-Scans (siehe Abbildung 79) angefertigt, aus denen mittels VG-Studie die Faserorientierung extrahiert wurde. Aufgrund des geringeren Dichteunterschieds zwischen Carbonfasern und Polymermatrix sind die Fasern schlechter zu erkennen und der resultierende Orientierungstensor ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

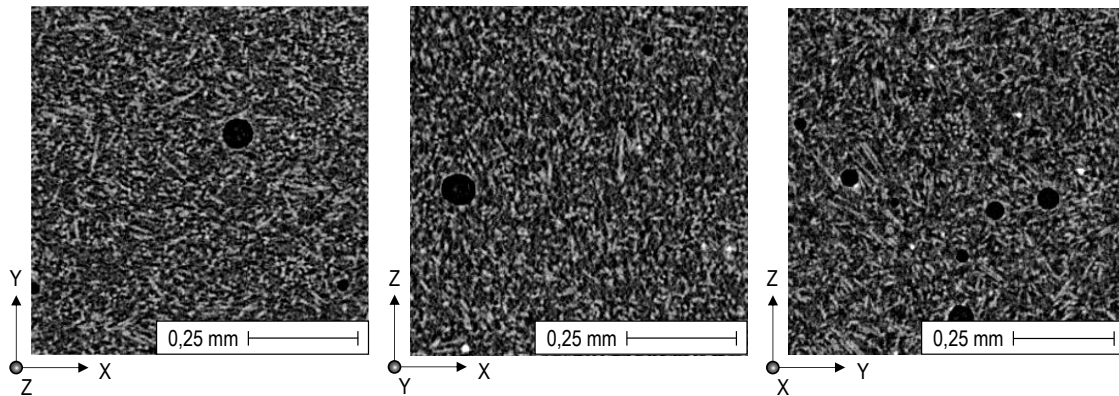


Abbildung 79: CT-Aufnahme HP 11-30

Tabelle 8-2: Tensororientierung der Carbonfasern in einem lasergesinterten Bauteil aus HP 11-30 Material

	X	Y	Z
X	0,37	- 0,0068	0,0085
Y	- 0,0068	0,24	- 0,013
Z	0,0085	- 0,013	0,39

Die Tensororientierung zeigt, dass beim HP11-30 mehr Carbonfasern in Z-Richtung ausgerichtet sind als Glasfasern in der Trockenmischung mit PA613. Dieses Ergebnis passt zu der geringeren Anisotropie, die in den Zugversuchen gemessen wurde. Zum einen verhindert das Eincompoundieren der Fasern in die Kunststoffpartikel eine starke Ausrichtung im Beschichtungsprozess, zum anderen ist die durchschnittliche Länge der Carbonfasern im HP11-30 mit nur 50 μm deutlich kürzer als die der Glasfasern mit 140 μm . Bei einer

Schichthöhe von 120 μm können die Fasern somit in Z-Richtung ausgerichtet sein, ohne vom Beschichter „glatt gezogen zu werden“. Das mittlere Aspektverhältnis der Carbonfaser ist mit 6,75 eher gering, sodass eine begrenzte Verstärkungswirkung zu erwarten ist.

Der Elastizitätsmodul der PA11-Matrix ist geringer als der der PA613-Matrix. Die PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Cerabeads bietet eine höhere Bauteilsteifigkeit als das HP11-30-Material. In X-Richtung trocken ist der E-Modul der PA613-Trockenmischung mit Cerabeads 31 % größer als der des HP11-30 Material, im konditionierten Zustand in Z-Richtung sogar um 110 %. Die PA613-Trockenmischung mit Cerabeads ist damit das einzige Material, welches in dieser Untersuchung eine signifikante Steigerung der Bauteilsteifigkeit in Z-Richtung im konditionierten Zustand, verglichen mit ungefülltem PA613, bieten kann.

8.3.5 Einfluss der Füllstoffpartikelgröße

Zusätzlich zu den bisher dargestellten und diskutierten Ergebnissen für Trockenmischungen mit Silibeads 40-70 und Spheriglass 3000E wurden Trockenmischungen mit Glaskugeln weiterer Größenfraktionen untersucht. Die Spannweite der untersuchten Partikelgrößenfraktion reicht von einem d_{50} von 3,3 μm bis zu einem d_{50} von 58 μm . Da von den Glaskugeln teilweise nur kleine Mengen verfügbar waren, wurden alle nachfolgend dargestellten Ergebnisse an kleinen Zugproben vom Typ 1BA ermittelt und die Verarbeitung erfolgte auf der AMCM-Anlage mit Bauraumverkleinerung. Mit Ausnahme der Spheriglass 5000 Glaskugeln sind alle Glaskugeln mit einem Silanhaftvermittler ausgestattet, welcher nach Angaben des Füllstoffherstellers für PA geeignet ist. Wie bereits in Kapitel 8.3.2 gezeigt werden konnte, ist der Einfluss der Silanhaftvermittler jedoch gering, sodass auch die unbeschichteten Spheriglass 5000 Glaskugeln mit den anderen Ergebnissen verglichen werden können.

Die Ergebnisse der Zugprüfungen sind in Abbildung 80 in Abhängigkeit des volumenbezogenen d_{50} -Wertes der Glaskugeln dargestellt. Neben den Verarbeitungseigenschaften (siehe Kap. 7.5.4) beeinflusst die Partikelgröße erheblich die mechanischen Eigenschaften, die aus der Verarbeitung entsprechender Trockenmischungen im Lasersinterprozess resultieren. Die Ergebnisse im trockenen Zustand zeigen ein Optimum für Glaskugeln mit einem d_{50} von 30 μm . Für Glaskugeln mit kleinerer Partikelgrößenverteilung ist die Zugfestigkeit im trockenen Zustand deutlich geringer. Die Trockenmischungen mit den beiden kleinsten Glaskugeltypen haben in den Hausnerversuchen eine deutlich reduzierte Pulverfließfähigkeit gezeigt, aus der bei der Verarbeitung auf der Lasersinteranlage ein sichtbar raueres Pulverbett resultierte. Es wird vermutet, dass die schlechtere Zugfestigkeit der Trockenmischungen mit den Glaskugeln mit einem d_{50} von 13 μm bzw. 3,3 μm mit der schlechteren Verarbeitbarkeit und der rauen Pulverbetttoberfläche einhergeht.

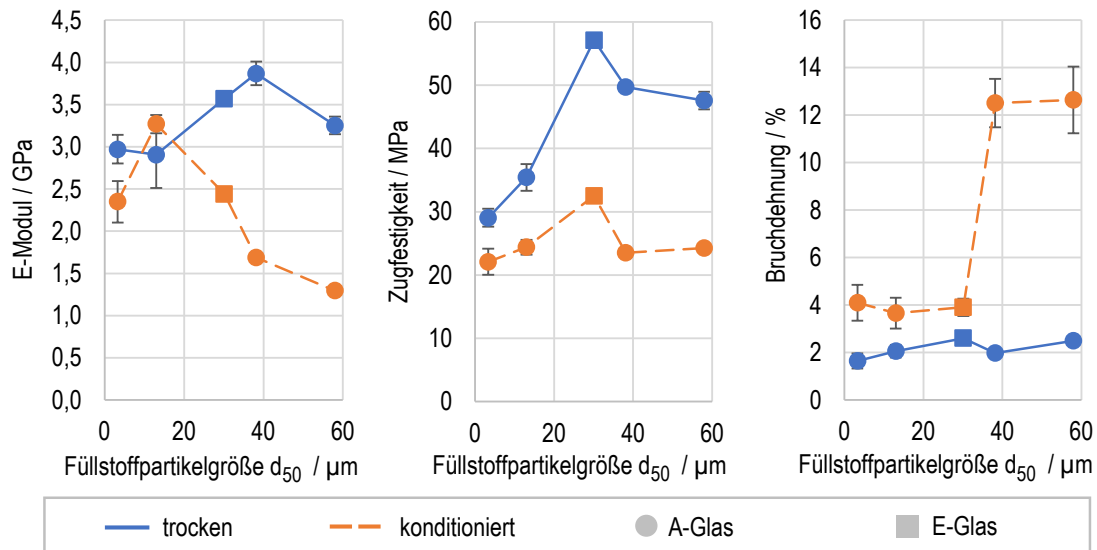


Abbildung 80: Auswirkung der Partikelgröße der verwendeten Glaskugeln auf die mechanischen Eigenschaften von PA613-Trockenmischungen bei 20 Vol-% Füllstoffanteil. Prüfung in X-Richtung an 1BA-Zugproben. Glaskugeltypen von klein nach groß: Omicron NP2 Si, Spherglass 5000, Spherglass 3000E Si, Silibeads 0-50 Si, Silibeads 40-70 Si

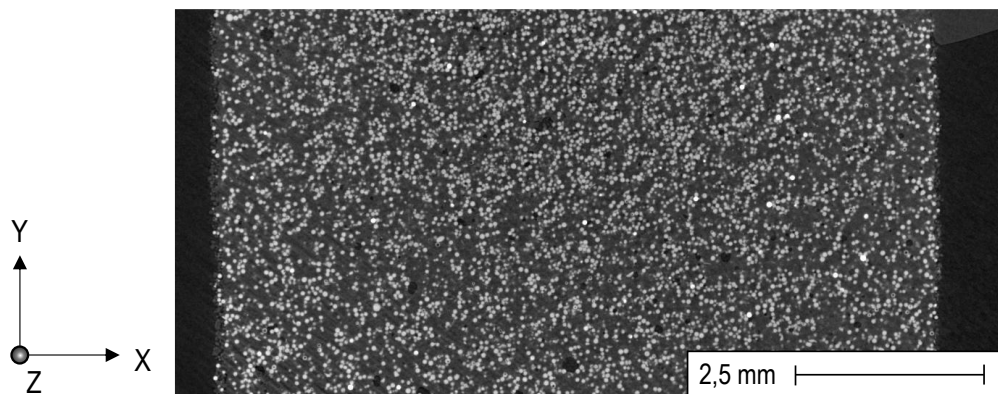


Abbildung 81: Verteilung von Silibead 40-70 Glaskugeln in lasergesintertem Bauteil bei der Verarbeitung einer Trockenmischung mit 20 Vol-% Füllstoffanteil

Zusätzlich zeigen insbesondere die Bruchflächen der Trockenmischung mit den kleinen Glaskugeln eine ungleichmäßigere Verteilung dieser (siehe Abbildung 89). Es sind Bereiche erkennbar, an denen mehrere Omicron-Glaskugeln direkt aneinander liegen und wiederum andere Bereich in denen nur Matrix-Material erkennbar ist. Die größeren Silibeads 40-70 sind gut in CT-Aufnahmen erkennbar. Auch bei diesen lässt sich eine gewisse Ungleichmäßigkeit bei der Verteilung im Bauteilvolumen ausmachen.

Während die Trockenmischungen mit den kleinen Glaskugeln mit einem d_{50} von 13 μm bzw. 3,3 μm im trockenen Zustand deutlich schlechtere Eigenschaften bieten, werden diese nicht so stark von der Konditionierung beeinflusst. Insbesondere im Hinblick auf die

Bauteilsteiligkeit bieten kleinere Glaskugeln nach der Konditionierung bessere Eigenschaften als größere. Für die beiden großen Glaskugeltypen steigt die Bruchdehnung nach der Konditionierung sprunghaft an. Kleine Füllstoffe besitzen mehr Oberfläche bei gleichem Volumenanteil. Die Anzahl der mit dem Füllstoff wechselwirkenden Kettensegmente steigt dementsprechend mit abnehmendem Füllstoffpartikeldurchmesser an. Bei einer homogenen Verteilung sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Füllstoffpartikeln kleiner. Sie bewirken geringere Ungleichmäßigkeiten im Verzerrungsfeld der Matrix bei äußeren Lasten. Es wird vermutet, dass sich die Füllstoffe dadurch erst bei höherer Spannung von der Matrix ablösen. Große Füllstoffpartikel bewirken dementsprechend auch große Unregelmäßigkeiten im Verzerrungsfeld des Matrixmaterials. Die Zwischenräume der großen Partikel sind ebenfalls größer. Nach der Ablösung der Partikel zieht sich das verbleibende Matrixmaterial zu einer Pore um die Partikel auf. Es wird vermutet, dass das Matrixmaterial aufgrund des größeren Querschnitts in den Zwischenräumen zwischen den Partikeln eine größere Dehnung zulässt, bevor es durch die Querkontraktion zur Einschnürung und zum Versagen des Materials kommt und dass daraus die größere Bruchdehnung resultiert.

Eine weitere Untersuchung hinsichtlich der Auswirkung der Füllstoffpartikelgröße wurde an Trockenmischungen mit Cerabeads vorgenommen. Im Anlieferungszustand besitzen die Cerabeads #1700 einen volumenbezogenen d_{50} -Wert von 90 μm und einen d_{90} -Wert von 125 μm . Mehr als 10 Vol-% der Partikel sind damit größer als die Schichtdicke von 120 μm , mit der das Material im Lasersinterprozess verarbeitet wurde. Partikel, die größer als die Schichthöhe sind, können zwar in gewissen Grenzen dennoch abgelegt werden, indem sie Lücken der darunter liegenden Schicht auffüllen, dennoch ist die vorliegende Partikelgrößenverteilung am oberen Limit für die Verarbeitung mit einer Schichtdicke von 120 μm . Durch Sieben mit einem Luftstrahlsieb mit einer Maschenweite von 100 μm wurde das Grobgut aus dem Cerabeads-Pulver entfernt und der d_{90} -Wert auf 104,5 μm gesenkt. Beide Größenfraktionen wurden mit PA613-Pulver gemischt und zu Zugproben verarbeitet.

Die Bauteile aus den PA613-Trockenmischungen mit Cerabeads sind haptisch rauer als Bauteile aus Trockenmischungen mit den kleineren Glaskugeln. Insbesondere bei den Bauteilen mit der Größenfraktion, aus der das Grobgut nicht entfernt wurde, tritt dieser Effekt auf. Da die Oberfläche von Lasersinterbauteilen durch teilweise eingeschmolzene und anhaftende Partikel bestimmt wird [Del21], ist es logisch, dass gröbere Füllstoffpartikel die Oberflächenrauheit vergrößern. Bezüglich des E-Moduls und der Zugfestigkeit konnte keine signifikante Änderung nach der Entfernung des Grobguts festgestellt werden. Wie in Abbildung 82 dargestellt, ist jedoch die Bruchdehnung höher, wenn vor der Verarbeitung das Grobgut entfernt wird. Eine Ursache für die höhere Bruchdehnung kann die geringere Oberflächenrauheit der Bauteile ohne Grobgut sein. Zusätzlich verursachen größere Partikel wie bereits diskutiert bei guter Haftung stärkere Inhomogenitäten im Verzerrungsfeld des Matrixmaterials unter äußerer Belastung. Darin könnte eine weitere Ursache für die geringere Bruchdehnung liegen. Weiterhin könnten Partikel, die größer sind als die

Schichtdicke von 120 μm die Beschichtungsqualität negativ beeinflussen. Rein visuell beurteilt war das jedoch bei den Cerabeads nicht der Fall.

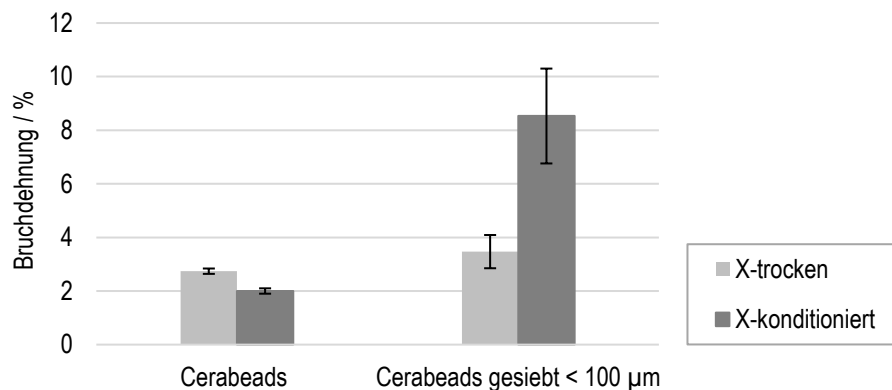


Abbildung 82: Auswirkung des Grobguts > 100 μm in Keramikfüllstoffpartikeln auf die Bruchdehnung von PA613-Trockenmischungen mit 20 Vol-% Füllstoffanteil bei Prüfung in X-Richtung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit kleineren Glaskugeln bessere Ergebnisse erzielt werden, aber die Partikelgröße von Füllstoffen in Trockenmischungen nach unten durch die Verschlechterung der Pulverfließfähigkeit und damit auch der Verarbeitbarkeit begrenzt ist. Diese Grenze liegt bei Partikeln mit einem volumenbezogenen d_{50} -Wert von 13 μm oder weniger. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von Trockenmischungen mit Glaskugeln liegt das Optimum des Glaskugeldurchmesser deshalb bei 32 μm . Kleinere Glaskugeln zeigen bessere Eigenschaften nach einer Konditionierung als größere. Sehr grobe Partikel mit einem Durchmesser größer als der Schichtdicke sind ebenfalls nicht empfehlenswert. Diese erhöhen die Oberflächenrauheit und reduzieren die Bruchdehnung.

8.3.6 Auswirkung der Pulverherstellungsmethode: Einarbeiten im Fällungsprozess

In den vorausgehenden Kapiteln wurden die mechanischen Eigenschaften von Bauteilen diskutiert, die aus Trockenmischungen von Kunststoffpulver mit Füllstoffen hergestellt wurden. In diesem Kapitel wird untersucht, ob das Lasersintern von Pulver mit im Fällungsprozess eingearbeiteten Keramikpartikeln zu anderen mechanischen Eigenschaften führt als die Verarbeitung einer Trockenmischung mit gleichen Bestandteilen. Der Herstellungsprozess des Pulvers mit eingefällten Füllstoffen ist in Kapitel 6.5 beschrieben und der Vergleich der Verarbeitungseigenschaften mit einer Trockenmischung gleicher Zusammensetzung findet sich in Kapitel 7.

Es wurden zwei Iterationen von PA613-Pulver mit eingefällten Keramikfüllstoffen untersucht, wobei die zweite Version (V2) optimierte thermische Eigenschaften und einen

erhöhten Füllstoffanteil besitzt. Von der zweiten Version stand nicht genug Pulver zur Verfügung, um normgerechte Zugproben vom Typ 1A in Z-Richtung bauen zu können, daher wurden für dieses Material in Z-Richtung verkürzte Probekörper gebaut, die keine korrekte Messung des E-Moduls ermöglicht haben. Alle anderen Werte wurden an normgerechten Proben vom Typ 1A ermittelt. Abbildung 83 zeigt die mechanischen Eigenschaften der Trockenmischungen und der Pulver mit eingefällten Füllstoffen im Vergleich. Aufgrund des unterschiedlichen Füllstoffanteils können nur die beiden V1 bzw. die beiden V2-Pulver miteinander verglichen werden.

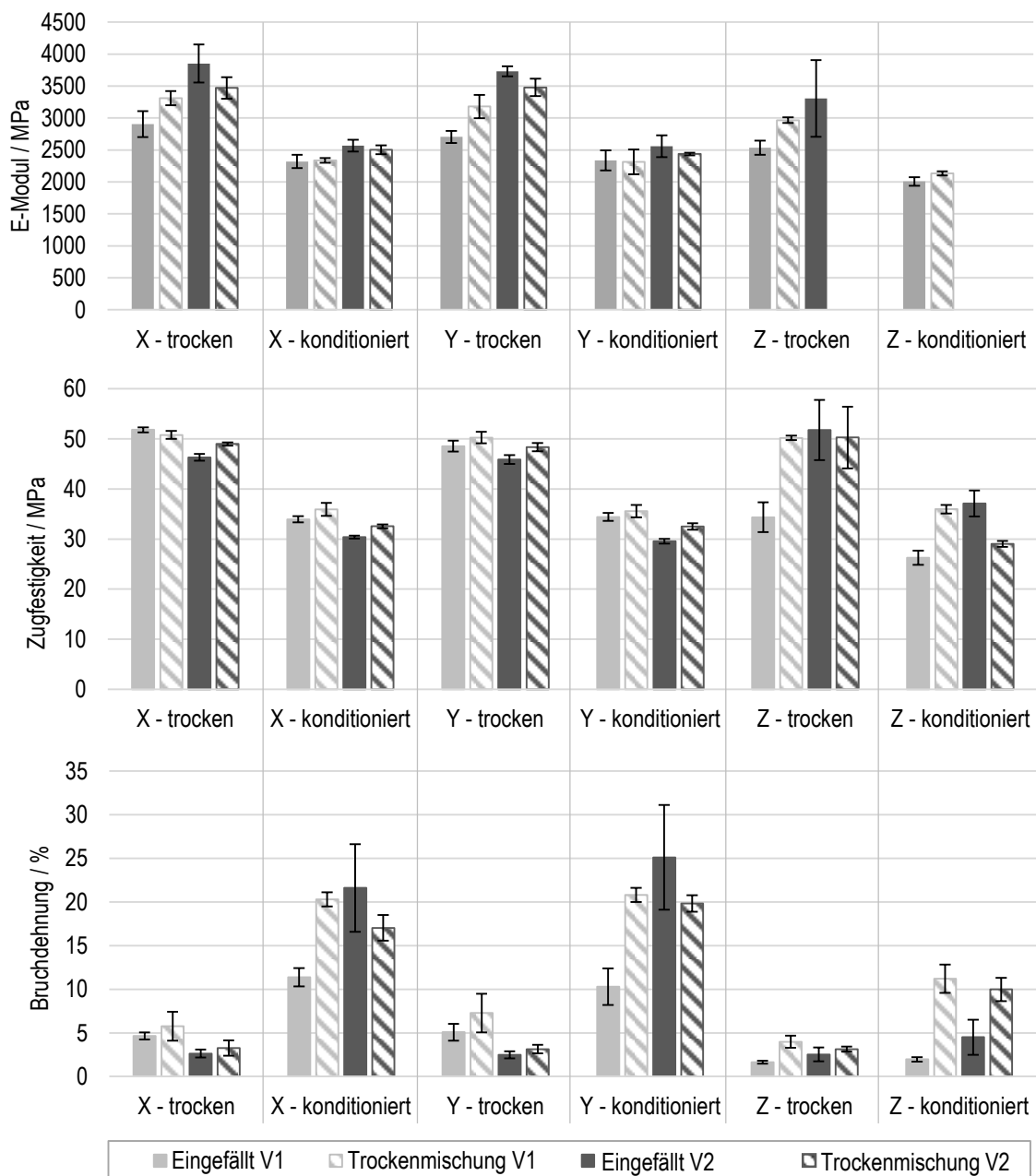


Abbildung 83: Vergleich der mechanischen Eigenschaften einer PA613-Trockenmischung mit Keramikugeln und PA613-Pulver mit eingefällten Keramikugeln

Das V1-Material mit eingefällten Keramikugeln weist im Gegensatz zu der V1-Trockenmischung eine deutliche Anisotropie auf. Während E-Modul und Zugfestigkeit der beiden Materialien in der XY-Ebene ähnlich sind, hat das V1-Material mit eingefällten Keramikugeln in Z-Richtung eine deutlich geringere Zugfestigkeit. Weiterhin hat die V1-Trockenmischung eine etwas höhere Bruchdehnung. Aufgrund des Doppelpeaks beim Aufschmelzen des V1-Materials mit eingefällten Keramikugeln musste die Bauraumtemperatur bei der Verarbeitung mit 188°C deutlich niedriger gewählt werden als mit 206,5°C bei der V1-Trockenmischung mit Standard-PA613-Pulver. Die reduzierte Bauraumtemperatur verschlechtert mit hoher Wahrscheinlichkeit die Anbindung der einzelnen Schichten untereinander. Weiterhin beträgt die Porosität des V1-Materials mit eingefällten Keramikugeln nach Messung im Tauchwägungsverfahren ca. 9 %, während die Porosität der V1-Trockenmischung nur ca. 4,5 % beträgt. Es wird vermutet, dass die höhere Porosität auch durch die niedrigere Bauraumtemperatur zu begründen ist. Die erhöhte Porosität des V1-Materials mit eingefällten Keramikugeln ist auch in CT-Scans erkennbar (siehe Abbildung 84). Die CT-Aufnahmen zeigen weiterhin, dass die Keramikugeln in dem Material mit eingefälltem Füllstoff tendenziell homogener verteilt sind, während in der Trockenmischung häufiger Anhäufungen von Keramikugeln vorkommen, bei denen sich diese gegenseitig berühren.

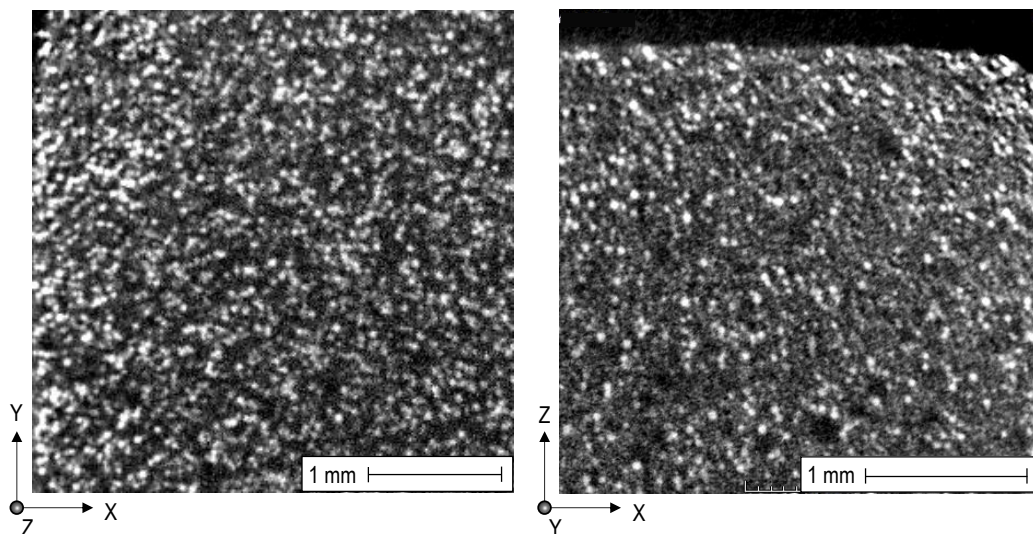


Abbildung 84: CT-Aufnahmen Trockenmischung Evonik V1 (links) und Eingefällt V1 (rechts)

Das V2-Material mit eingefällten Keramikugeln weist optimierte thermische Eigenschaften auf und konnte ebenso wie die V2-Trockenmischung bei 206,5°C Bauraumtemperatur verarbeitet werden. Die im Tauchwägungsverfahren gemessene Porosität ist für beide Materialien gleich. Die Zugfestigkeit in Z-Richtung des V2-Materials mit eingefällten Keramikugeln ist deutlich höher im Vergleich zur ersten Version. Die mechanischen Eigenschaften, also E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung des V2-Materials mit eingefällten Keramikugeln liegen damit insgesamt auf einem ähnlichen Niveau wie die bei der V2-Trockenmischung.

Obwohl die Werte von E-Modul und Zugfestigkeit der beiden V2-Materialien sehr ähnlich sind, ist ein deutlicher Unterschied im Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der beiden Materialien sichtbar (siehe Abbildung 85). Die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Trockenmischung knickt im konditionierten Zustand bei deutlich niedrigerer Spannung ab. Anders ausgedrückt zeigt das V2-Material mit eingefällten Keramikkugeln einen annähernd linearen Verlauf zwischen Spannung und Dehnung bis zu einer größeren Grenzspannung. Das führt dazu, dass sich die V2-Trockenmischung bei einer Zugbeanspruchung von 22 MPa ca. 2 % dehnt, während das V2-Material mit eingefällten Keramikkugeln sich nur um 1 % dehnt. Dieser Unterschied wird nicht erfasst, wenn nur die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul ausgewertet werden.

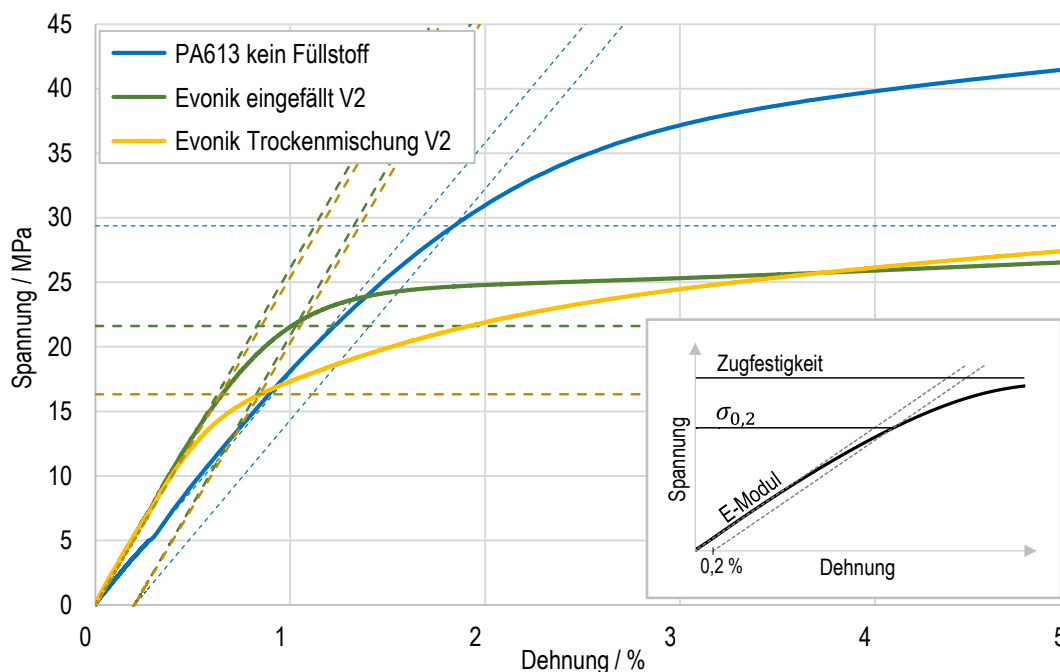


Abbildung 85: Vergleich des lineareren Zugspannungsbereichs eines PA613-Pulvers mit eingefällten Keramikkugeln und einer PA613-Trockenmischung. X-Richtung konditioniert

Aus diesem Grund wird für alle Materialien die Spannung ermittelt, bei der es zu einer Abweichung von 0,2 % Dehnung vom linear-elastischen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung kommt. Diese Spannung wird als $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung bezeichnet. Es wird vermutet, dass die geringere $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung der Trockenmischung in konditioniertem Zustand darauf hindeutet, dass die Füllstoffpartikel schon bei einer geringeren Spannung anfangen die Haftung zum Matrixmaterial zu verlieren, sodass die Steifigkeit des Verbundmaterials sinkt. Im Material mit den eingefällten Füllstoffen lösen sich die Füllstoffpartikel im konditionierten Zustand entsprechend dieser Hypothese erst bei einer etwas höheren Grenzspannung ab. Diese ist jedoch trotzdem so gering, dass die Ablösung passiert, bevor die maximale Tragfähigkeit des Matrixmaterials erreicht ist. In beiden Fällen überträgt nach

dem Versagen der Haftung allein das Matrixmaterial die Zugkräfte, sodass beide Materialien ungefähr die gleiche Zugfestigkeit besitzen. Im Rahmen der Modellierung der Materialeigenschaften wird diese Hypothese näher untersucht (siehe Kap. 9.2). Die Methode für die Ermittlung der $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung ist in Abbildung 85 dargestellt.

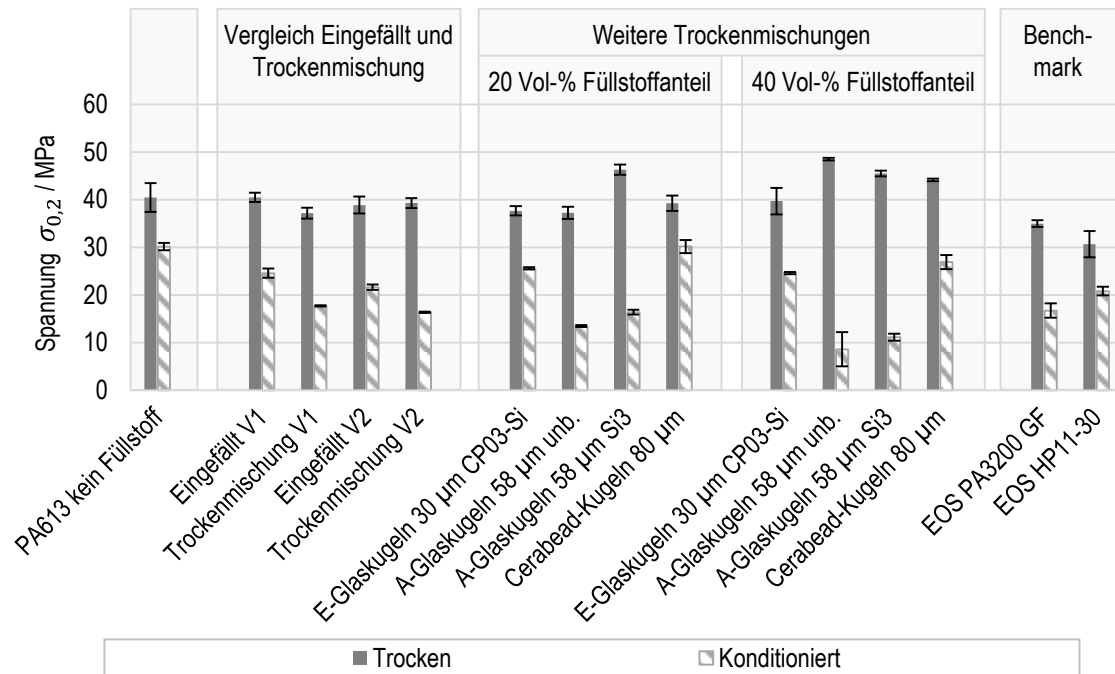


Abbildung 86: Vergleich der Zugspannung bei einer Abweichung von 0,2 % vom linearelastischen Zusammenhang ($\sigma_{0,2}$) für PA613-Trockenmischungen und Pulver mit eingefällten Füllstoffen

Entsprechend der erläuterten Methodik wurde die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung für ungefülltes PA613 und weitere gefüllte Materialien berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 86 dargestellt. Für ungefülltes PA613 beträgt die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung trocken ca. 40 MPa und konditioniert ca. 30 MPa. Hieran ist erneut die plastifizierende Wirkung der Wasseraufnahme im Polyamid zu erkennen. Die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung ist im trockenen Zustand für die Trockenmischung und die Materialien mit eingefällten Keramikkugeln annähernd gleich und nur minimal geringer als für ungefülltes PA613. Nach der Konditionierung ist die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung für die Materialien mit eingefällten Keramikkugeln höher als für die Trockenmischungen, wie bereits an dem Verlauf der in Abbildung 85 dargestellten Zugkurven diskutiert wurde. Die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung liegt bei diesen Materialien im konditionierten Zustand deutlich unter der $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung des konditionierten Matrixmaterials. Das Verbundmaterial weicht somit früher vom linear-elastischen Zusammenhang ab als das Matrixmaterial. Der Keramikfüllstoff verhält sich auch bei deutlich höheren Spannungen noch linear-elastisch. Die Abweichung vom linear-elastischen Zusammenhang bei einer Spannung unter der $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung des Matrixmaterials wird deswegen mit dem graduellen Versagen der Füllstoff-Matrix-Haftung erklärt. Die Untersuchung der Bruchflächen des Materials

mit eingefällten Keramikugeln und der äquivalenten Trockenmischung kann diese These unterstützen (siehe Abbildung 87). Die Haftung der Keramikpartikel in dem Material mit eingefällten Keramikugeln scheint augenscheinlich etwas besser zu sein. Im trockenen Zustand ist die Haftung mit den glatten Keramikugeln jedoch schlechter als mit Glaskugeln oder Cerabeads mit rauer Oberfläche. Die chemische Zusammensetzung der Keramikugeln in dem Material von Evonik darf nicht näher diskutiert werden, dennoch bieten diese offensichtlich eine schlechtere chemische Adhäsion zum Polyamid und bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen zum Matrixmaterial. Aufgrund der glatten Oberflächen kommt es nicht zu einer mechanischen Verklammerung wie bei den Cerabead-Keramikugeln.

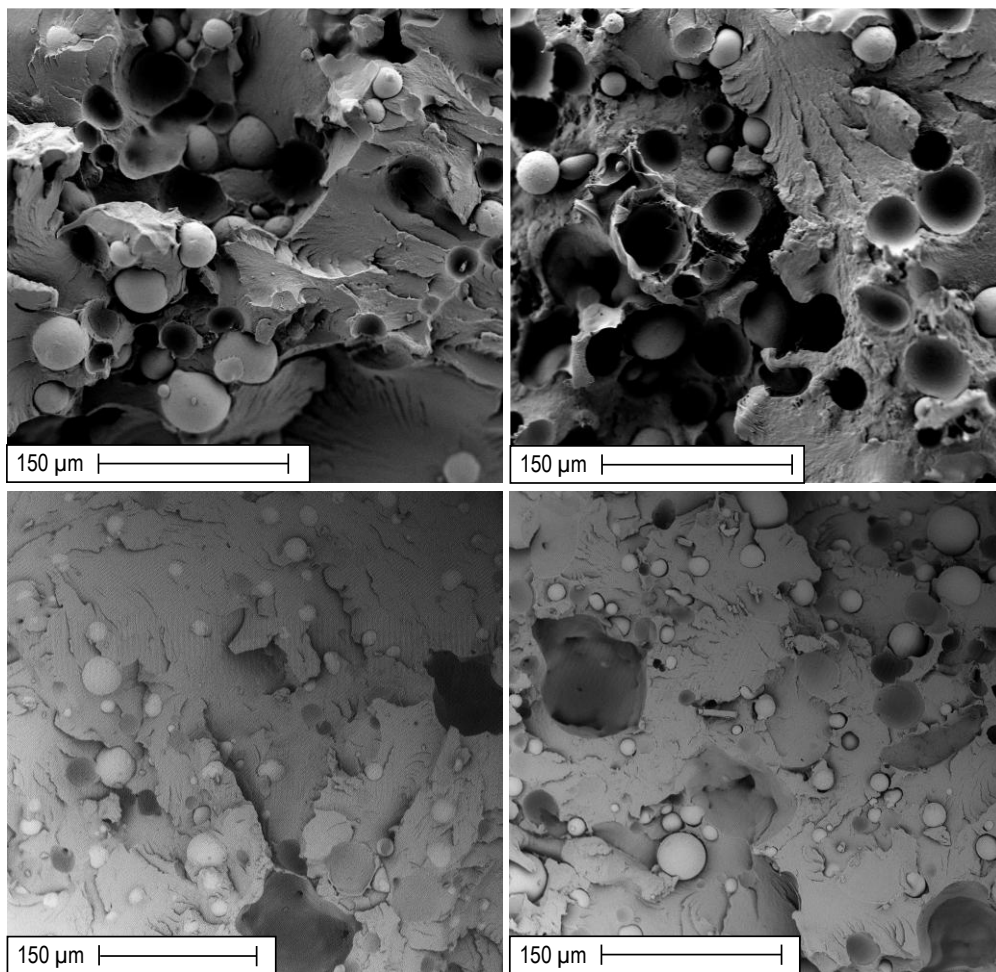


Abbildung 87: Bruchflächen Evonik Trockenmischung V1 (oben) und Evonik eingefällt V1 (unten). Links trocken geprüft rechts konditioniert

Zur weiteren Einordnung sind die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannungen weiterer Trockenmischungen in Abbildung 86 dargestellt. Während die Verbundwerkstoffe aus Trockenmischungen mit Glaskugeln und Cerabeads die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung des Matrixmaterial erreichen oder teilweise sogar übertreffen, sinken insbesondere die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannungen der Trockenmischungen mit Glaskugeln nach der Konditionierung stark unter den Wert des Matrixmaterials ab. Dabei schneiden insbesondere die Glaskugeln aus A-Glas sehr schlecht ab. Dieses

Ergebnis korreliert sehr gut mit dem bereits diskutierten Haftungsverlust von Glaskugeln nach der Konditionierung. Mit Cerabead-Keramikkugeln wird auch nach der Konditionierung die gleiche $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung erreicht wie mit ungefülltem Matrixmaterial. Das deutet darauf hin, dass zunächst eine plastische Deformation des Matrixwerkstoffes auftritt, bevor es zum Haftungsverlust der Cerabead-Partikel kommt. Ein größerer Füllstoffvolumenanteil verstärkt dabei die Effekte, die auch schon bei 20 Vol-% Füllstoffanteil sichtbar werden. Insbesondere in Kombination mit A-Glaskugeln sinkt die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung mit höherem Füllstoffanteil weiter ab und liegt nur noch bei ca. 10 MPa, also nur einem Drittel der Spannung, die das ungefüllte Matrixmaterial ertragen kann, bis es zu einer Abweichung von 0,2 % vom linear-elastischen Zusammenhang kommt.

8.3.7 Auswirkung der Pulverherstellungsmethode: Compoundieren und kryogenes Mahlen

Compoundieren und kryogenes Mahlen stellt eine weitere Herstellungsmöglichkeit für gefüllte Pulver mit in den Partikeln eingearbeiteten Füllstoffen dar. Die Beschreibung der Methode und der verwendeten Parameter finden sich in Kapitel 6.4. Die Analyse der Pulvereigenschaften und der Vergleich mit Pulvereigenschaften von Trockenmischungen erfolgen detailliert in Kapitel 7. In diesem Kapitel sollen die mechanischen Eigenschaften einer Trockenmischung aus PA613 mit 20 Vol-% Omicron NP2 Glaskugeln mit den Eigenschaften eines compoundierten Pulvers mit gleichem Füllstoff und Füllstoffanteil verglichen werden. Dem kryogen gemahlenen Pulver wurden zusätzlich 0,075 Ma-% Aerosil 200 vor der Verarbeitung zugemischt, um eine ausreichende Fließfähigkeit für die Dosierung und den Pulverauftrag zu erreichen. Aufgrund der geringen Menge an verfügbarem Pulver wurde die AMCM-Anlage mit Bauraumverkleinerung zur Verarbeitung verwendet und es werden Zugproben vom Typ 1BA gedruckt. Die Ergebnisse wurden unter meiner Betreuung im Rahmen der Studienarbeit von Robert Wiebe [Wie23] erarbeitet und bereits teilweise veröffentlicht [KWS26]. Die mechanischen Eigenschaften sind in Abbildung 88 dargestellt.

Aufgrund der höheren Abkühlgeschwindigkeit im Herstellungsprozess und der damit verbundenen niedrigeren Schmelztemperatur muss das kryogen gemahlene Pulver mit einer Bauraumtemperatur von 183 °C bei deutlich geringerer Temperatur verarbeitet werden als die Trockenmischung. Diese kann bei 195,5 °C verarbeitet werden, ohne dass das Pulverbett aufschmilzt. Trotz der geringeren Bauraumtemperatur ist die Porosität der Bauteile aus kryogen gemahlenem Material mit 0,5 % im Vergleich zu den 3,8 % der Trockenmischung deutlich geringer. Die Zugfestigkeit der Bauteile aus kryogen gemahlenem Pulver ist im trockenen Zustand 52 % höher als die der Trockenmischung. Auch im konditionierten Zustand zeigt sich eine signifikante Verbesserung um 30 %. Im Vergleich zu allen anderen Trockenmischungen mit A-Glaskugeln erreicht das kryogen gemahlene Material die beste Zugfestigkeit im konditionierten Zustand, wenn man die E-Glaskugeln aus der Betrachtung herauslässt (siehe Abbildung 80). Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, dass die

Werte für das kryogen gemahlene Material an kleinen 1BA-Zugproben ermittelt wurde, während die meisten anderen Ergebnisse an größeren Zugproben vom Typ 1A gemessen wurden. Bei der kleineren Probengeometrie ist der Einfluss der rauen lasergesinterten Oberfläche größer, wodurch an kleineren 1BA Proben tendenziell geringere Eigenschaften gemessen werden als an 1A Zugstäben. Dennoch haben die kleinen 1BA-Zugstäbe im konditionierten Zustand bessere Ergebnisse geliefert als die großen 1A-Zugstäbe der Trockenmischung.

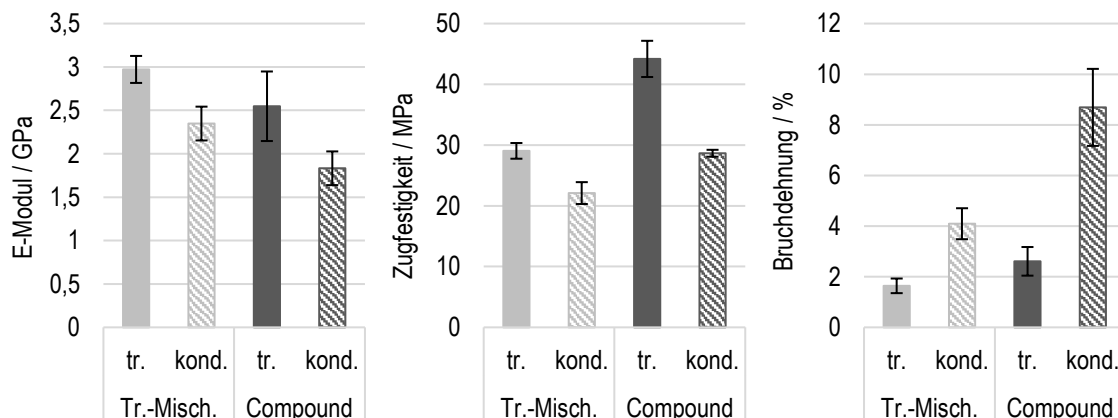


Abbildung 88: Zugeigenschaften PA613 + 20 Vol-% Omicron NP2 Glaskugeln d_{50} 3,3 μm . Vergleich zwischen Trockenmischung und compoundiertem und gemahlenem Pulver. 1BA Probengeometrie gefertigt in X-Richtung

Die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung liegt bei dem compoundierten Material trocken bei 39,7 MPa und konditioniert immer noch bei 24,6 MPa. Die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung der Trockenmischung beträgt trocken nur 24,7 MPa und nach der Konditionierung fällt der Wert auf 19,6 MPa. Das compoundierte Material mit kleinen Glaskugeln bieten somit im konditionierten Zustand auch hinsichtlich der $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung bessere Werte als Trockenmischungen mit größeren A-Glaskugeln (vergleiche Abbildung 86).

Die Ergebnisse bestätigen die Beobachtung, dass die mechanischen Eigenschaften nach der Konditionierung besser sind, wenn man kleinere Glaskugeln verwendet. Durch das Eincompoundieren und Mahlen wird die Verarbeitbarkeit des Materials verbessert, da die Pulverbettqualität gesteigert wird. Somit wird der Vorteil der kleineren Partikel anders als in Trockenmischungen nutzbar. Das compoundierte Material weist in den Messungen einen etwas geringeren E-Modul auf als die Trockenmischung. Der Grund hierfür kann nicht eindeutig ermittelt werden. Eventuell sorgt die homogenere Verteilung der Glaskugeln im Matrixmaterial für eine etwas geringere Behinderung der Bauteildehnung und somit für einen geringfügig niedrigeren E-Modul.

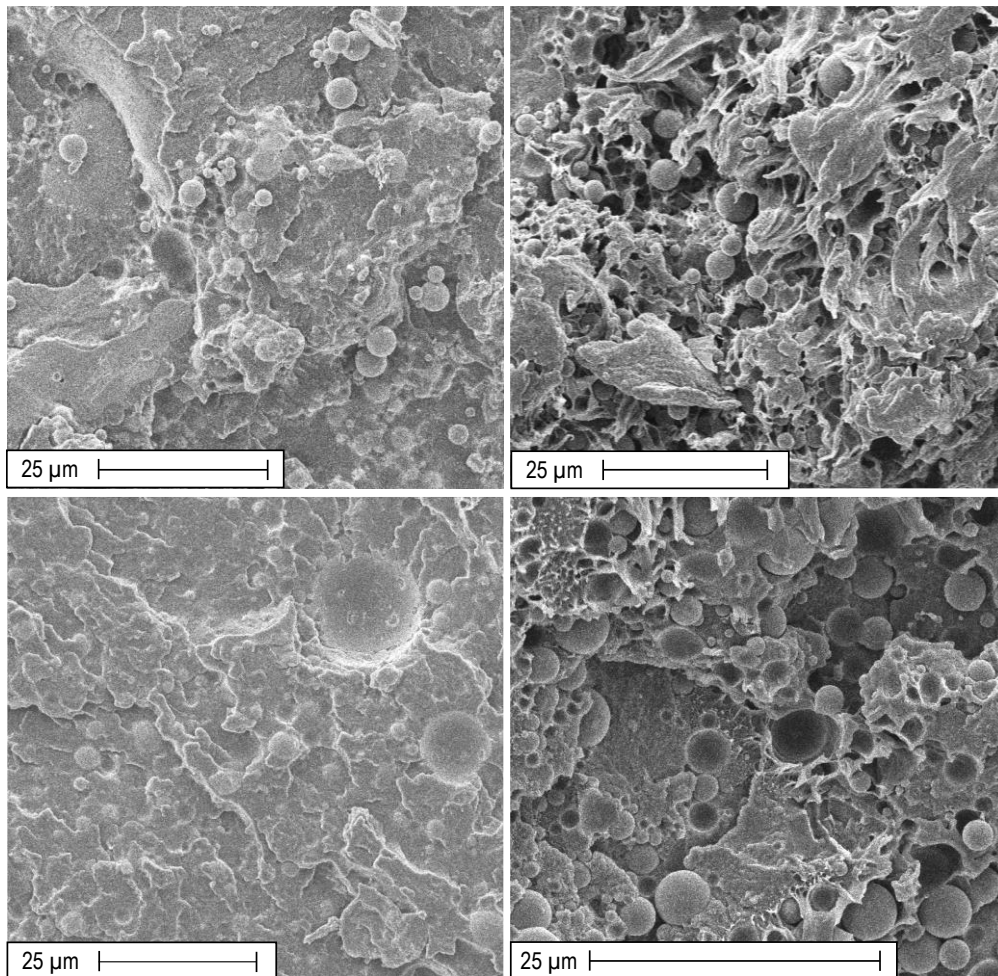


Abbildung 89: Bruchflächen PA613 + 20 Vol-% Omicron NP2 Glaskugeln Trockenmischung oben und compoundiert und gemahlen unten. Links trocken geprüft rechts konditioniert [Wie23]

Von den Bruchflächen der Zugproben wurden nach der Zugprüfung REM-Aufnahmen angefertigt (siehe Abbildung 88). Wie bereits für die anderen untersuchten Glaskugeln beobachtet und erläutert wurde, kommt es nach der Konditionierung zu einer deutlich sichtbaren Verschlechterung der Füllstoff-Matrix-Haftung. Im Vergleich zwischen Trockenmischung und Compound zeigt sich eine bessere Haftung der Füllstoffpartikel im Compound. Insbesondere im trockenen Zustand sind in der Trockenmischung abgelöste Partikel erkennbar, während die Partikel im Compound sich nicht vollständig vom Matrixmaterial ablösen. Es wird vermutet, dass sich die bessere Haftung aus der homogenen Verteilung der Füllstoffpartikel und der damit einhergehenden besseren Benetzung mit Matrixmaterial ergibt. Nach der Konditionierung ist die Füllstoff-Matrix-Haftung bei beiden Materialien deutlich reduziert, was wie für die anderen untersuchten Glaskugeltypen durch die Interkalation von Wasser zu erklären ist. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Glasoberfläche und den Amidgruppen des Polyamids werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und den Wassermolekülen ersetzt. Dieser Effekt kann jedoch nicht den

Unterschied der mechanischen Eigenschaften der Trockenmischung und dem Compound erklären. Vorausgehende Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass eincompoundierte E-Glaskugeln mit einem d_{50} von 30 μm , die danach im Spritzgussprozess weiterverarbeitet wurden, keine bessere Haftung aufwiesen als eine LS-Trockenmischung. Der Unterschied zwischen dem Compound mit Omicron Glaskugeln und der entsprechenden Trockenmischung wird daher auch im konditionierten Zustand über die schlechteren Verarbeitungseigenschaften der Trockenmischung mit kleinen Füllstoffpartikeln begründet.

8.3.8 Quasistatische Zugeigenschaften bei erhöhter Umgebungstemperatur

Neben einer höheren Bauteilsteifigkeit bei Raumtemperatur ist ein weiteres Ziel bei der Entwicklung der gefüllten Materialien eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit und eine erhöhte Bauteilsteifigkeit bei höheren Umgebungstemperaturen. Zusätzlich zu den Zugversuchen bei Raumtemperatur werden daher Zugversuche bei 50 und 80 °C Umgebungstemperatur durchgeführt. Dabei werden ungefülltes PA613 und PA613-Trockenmischungen mit Silibead-Glaskugeln und Cerabead-Keramikkugeln untersucht. Die Ergebnisse werden mit den Eigenschaften der beiden kommerziellen Materialien von EOS verglichen. Abbildung 90 zeigt die Ergebnisse der Zugprüfungen bei erhöhter Umgebungstemperatur als Mittelwert über die Raumrichtungen X, Y und Z. E-Modul und Zugfestigkeit der partikelgefüllten Materialien verhalten sich näherungsweise isotrop, das fasergefüllte HP11-30 Material zeigt eine etwas stärkere Anisotropie. Die richtungsabhängigen Ergebnisse finden sich im Abschnitt 13.8 des Anhangs.

Die Steifigkeit von ungefülltem PA613 nimmt mit steigender Temperatur deutlich stärker ab als die Zugfestigkeit. Bei einer Temperatur von 80 °C und trockener Prüfung beträgt die Steifigkeit nur noch 10 % des Wertes bei Raumtemperatur, die Festigkeit liegt noch bei 59 % des Ausgangswertes.

Sphärische Füllstoffe erhöhen auch bei erhöhter Umgebungstemperatur die Bauteilsteifigkeit. Weiterhin ist der prozentuale Abfall der Steifigkeit bei der Erwärmung auf 80 °C geringer als beim ungefüllten Material. Im trockenen Zustand beträgt die verbleibende Steifigkeit mit 20 Vol-% Silibeads 17 % des Ausgangswertes, mit Cerabeads sogar 27 %. Da es sich sowohl bei den Cerabeads wie auch bei den Glaskugeln um näherungsweise sphärische Partikel handelt, erscheint es zunächst überraschend, dass die Abnahme des Elastizitätsmoduls bei den Cerabeads deutlich geringer ausfällt. Weder das Elastizitätsmodul von Glas noch von der Mullit-Keramik ändern sich bei dieser Temperaturänderung signifikant. Wie in den vorherigen Kapiteln ausgeführt, beruht die Haftung der Glaskugeln an der PA-Matrix hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Glasoberfläche bzw. den Aminogruppen des Silanhaftvermittlers und den Amidgruppen der Polymerkette. Im Gegensatz dazu haftet das Matrixmaterial an der Keramikkugeloberfläche durch mechanische Verklammerung. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer

stärkeren thermischen Bewegung der Moleküle und einer Schwächung der Bindungskräfte der Wasserstoffbrückenbindung. Dieser Zusammenhang könnte erklären, warum die Füllstoff-Matrix-Haftung der Glaskugeln bei einer Erhöhung der Temperatur stärker beeinflusst wird als die der Keramikugeln. Dazu passt auch, dass die Festigkeit der Trockenmischung mit Glaskugeln im trockenen Zustand bei Raumtemperatur höher ist als für ungefülltes PA613, trocken bei 50 und 80 °C jedoch deutlich niedriger. Theoretisch wäre außerdem ein Einfluss des Füllstoffes auf die Kristallinität oder die Kristallstruktur des Matrixmaterials denkbar. In diesem Fall würde beispielsweise eine erhöhte Kristallinität des Matrixmaterials zu einer höheren Temperaturbeständigkeit des E-Moduls führen. Die DSC-Untersuchungen gefüllter LS-Bauteile zeigen tendenziell eine leicht höhere Schmelzenthalpie des Matrixmaterials, wenn Cerabeads als Füllstoff eingesetzt werden.

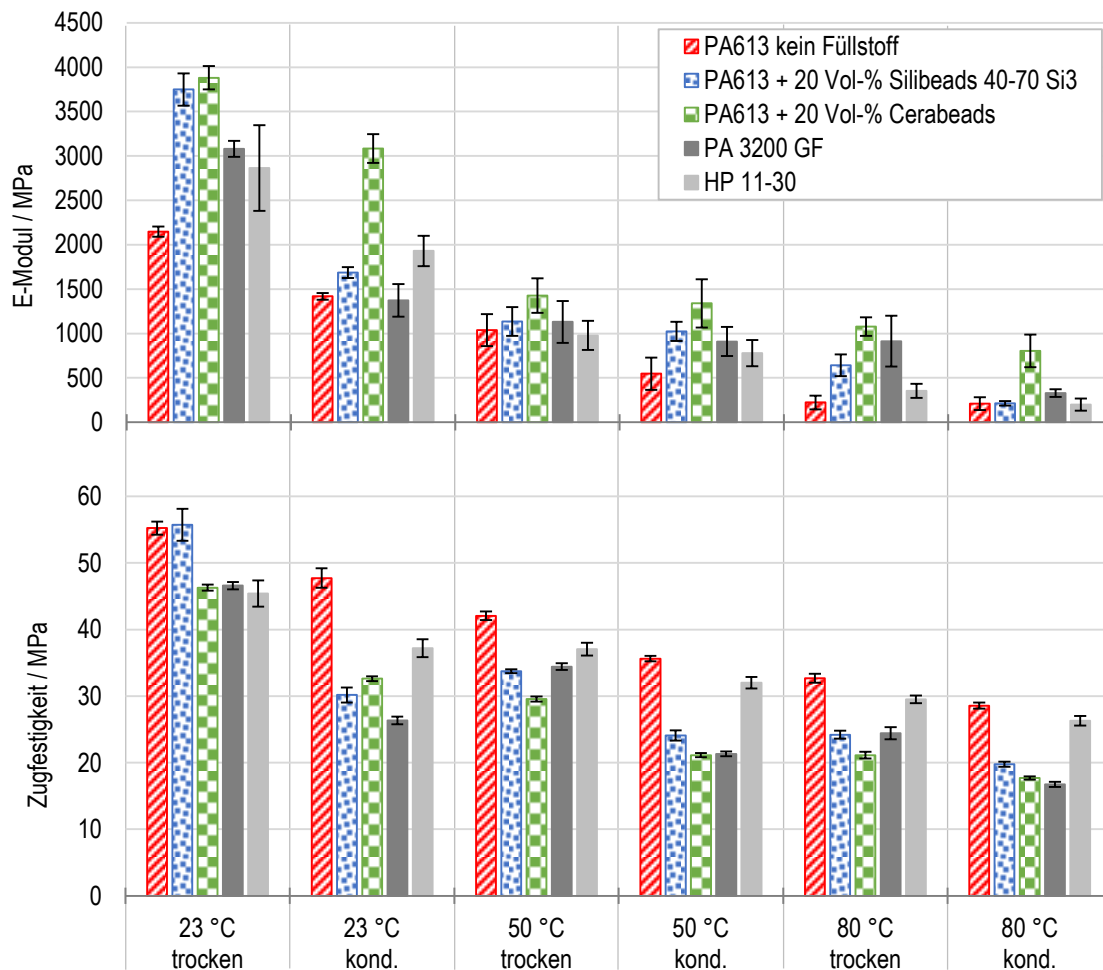


Abbildung 90: Mechanische Eigenschaften gefüllter Lasersinterwerkstoffe bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. Mittelwert über alle Raumrichtungen. Messergebnisse aus [Bri24]

Die Festigkeit der Trockenmischung mit Glaskugeln und Cerabeads nimmt stärker ab als die des ungefüllten PA613. Im trockenen Zustand bei 80 °C verbleiben mit Glaskugeln nur

noch 43 % der ursprünglichen Festigkeit, mit Cerabeads sind es 46 %. Die PA613-Matrix erreicht ihre maximale Zugfestigkeit bei 80 °C erst bei einer Dehnung von über 100 %. Da trotz der Querkontraktion die Zugkraft steigt, muss es zu einer starken Ausrichtung der Polyamidketten kommen, die die Festigkeitssteigerung in Lastrichtung bewirkt. Füllstoffpartikel behindern die lokale Dehnung und den Ausrichtungseffekt der Ketten in der Matrix. Neben einer möglichen Reduktion der Füllstoff-Matrix-Haftung durch schwächere Wechselwirkungen bei höheren Temperaturen ist dies ein weiterer Ansatz zur Erklärung der geringeren Festigkeit der gefüllten Materialien bei erhöhter Temperatur. Eine Dehnung von über 100 % ist für die meisten Anwendungsfälle nicht relevant, sodass der theoretische Festigkeitsvorteil des ungefüllten Matrixmaterials in der Praxis meist nicht nutzbar ist. Hier ist häufiger die maximal zulässige Deformation der Bauteile begrenzt und daher ist bei ausreichend hoher Duktilität eher die Steifigkeit entscheidend.

Im konditionierten Zustand sinken Festigkeit und Steifigkeit des glaskugelgefüllten Materials wie bereits erläutert stärker ab als für das keramikkugelgefüllte Material. Während die Festigkeit von glaskugelgefülltem Material bei Raumtemperatur durch die Konditionierung um 46 % abnimmt, beträgt die Reduktion bei 80 °C nach der Konditionierung nur 18 %. Diese Beobachtung passt zu der Hypothese, dass die auf Wasserstoff-Brückenbindungen basierende Füllstoff-Matrix-Haftung bereits durch die thermische Schwingung bei erhöhter Temperatur beeinflusst wird, sodass eine zusätzliche Wasseraufnahme einen geringeren Effekt hat.

8.4 Wärmeformbeständigkeit

Zusätzlich zu den in Kapitel 8.3.8 vorgestellten Zugversuchen bei erhöhter Umgebungstemperatur werden in diesem Kapitel die Wärmeformbeständigkeitstemperaturen gefüllter Lasersinterwerkstoffe untersucht. Bei der Messung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur wird die zunehmende Durchbiegung eines Probekörpers unter konstanter Biegespannung von 1,8 MPa gemessen. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur sollte demnach mit der Abnahme des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur korrelieren. Da HDT-Prüfungen mit deutlich geringerem Aufwand durchführbar sind als Zugversuche bei erhöhter Temperatur, wurde die Wärmeformbeständigkeitstemperatur für eine größere Vielfalt an gefüllten LS-Materialien untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 91 dargestellt.

Der PA613-Werkstoff weist ohne Füllstoff im trockenen Zustand eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur von ca. 60 °C auf. Im konditionierten Zustand wurde eine geringfügig höhere Wärmeformbeständigkeit gemessen. Der Elastizitätsmodul von PA613 ist nach der Konditionierung bei Raumtemperatur bereits reduziert, sodass die Anfangsdurchbiegung der Proben höher ist. Für den HDT-Wert ist jedoch nur die Zunahme der Durchbiegung vom Anfangswert aus entscheidend.

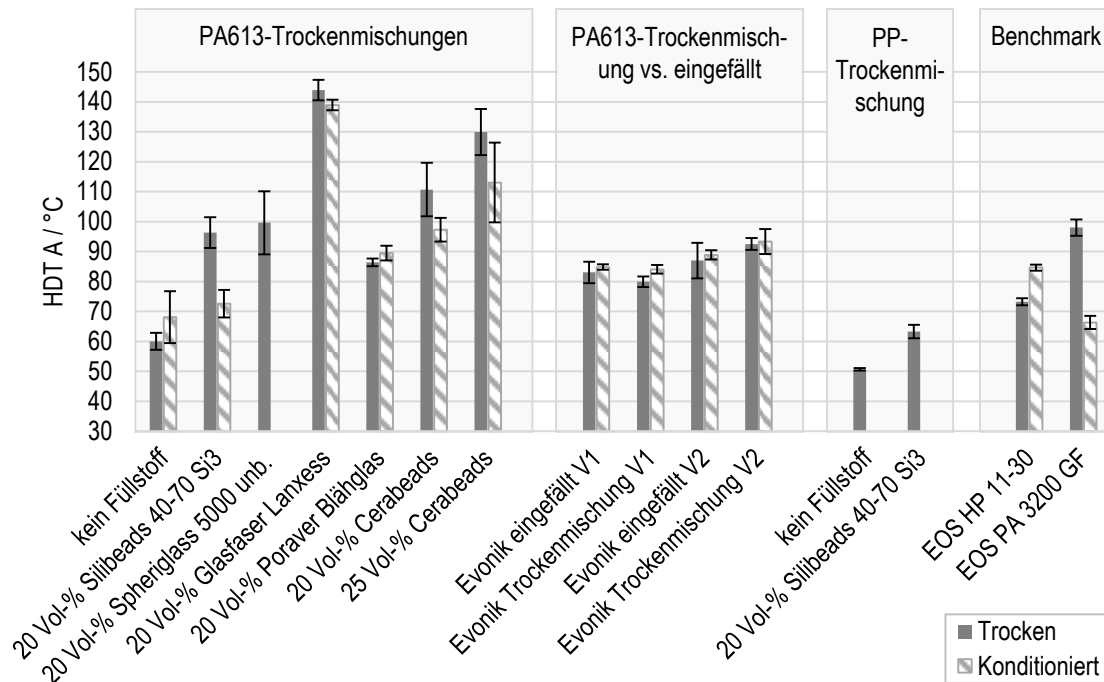


Abbildung 91: Wärmeformbeständigkeitstemperatur gefüllter Lasersinterwerkstoffe bei einer Biegespannung von 1,8 MPa. Probekörper in X-Richtung gefertigt.

Bei den Untersuchungen mittels Zugversuchen bei erhöhter Umgebungstemperatur wurde bereits festgestellt, dass Trockenmischungen aus PA613 und Glaskugeln bzw. Keramikku-
geln eine höhere Bauteilsteifigkeit bei erhöhten Temperaturen bieten und dass die Ab-
nahme der Bauteilsteifigkeit insbesondere in Kombination mit Cerabeads geringer ist. Dazu
passt, dass für eine PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibead-Glaskugeln im trocke-
nen Zustand eine Wärmeformbeständigkeit von 95 °C erreicht wird und mit 20 Vol-%
Cerabeads 110 °C. Nach der Konditionierung ist die Wärmeformbeständigkeit der PA613-
Trockenmischung mit Silibead-Glaskugeln stark reduziert. Dasselbe Verhalten zeigt auch
das kommerzielle PA3200 GF-Material, in dem ebenfalls Glaskugeln als Füllstoff zum Ein-
satz kommen. Wie bereits diskutiert, wird die Füllstoff-Matrix-Haftung insbesondere bei grö-
ßeren Glaskugeln aus A-Glas durch die Konditionierung so weit herabgesetzt, dass diese
nahezu keine Kräfte mehr übertragen. Dementsprechend ist auch die Wärmeformbestän-
digkeit nahezu auf den Wert des Matrixmaterials ohne Füllstoff reduziert. Da die Haftung
der Cerabeads weniger stark beeinflusst wird, tragen diese auch nach der Konditionierung
noch zu einer höheren Wärmeformbeständigkeit bei.

Mit der Erhöhung des Füllstoffvolumenanteils steigt auch die Wärmeformbeständigkeit wei-
ter an. Mit einem Füllstoffanteil von 25 Vol-% Cerabeads wird ein HDT A-Wert von 130 °C
erreicht. Die Steigerung der Wärmeformbeständigkeit mit steigendem Füllstoffanteil ist
auch beim Vergleich der V1- und V2-Materialien von Evonik erkennbar. Dabei spielt es
keine Rolle, ob der Füllstoff als Trockenmischung verarbeitet wird oder im Fällungsprozess
vom Kunststoff umschlossen wurde.

Die beste Wärmeformbeständigkeit erreicht eine PA613-Trockenmischung mit Glasfasern bei Aufbau in X-Richtung mit einem HDT A-Wert von 143 °C. Ebenso wie in den Zugprüfungen ist der Einfluss der Konditionierung für Fasern aufgrund der besseren Kraftübertragung geringer als für Glaskugeln, da das größere Aspektverhältnis der Fasern eine bessere Kraftübertragung ermöglicht. Das kommerzielle HP 11-30-Material wird ebenfalls nicht negativ durch die Konditionierung beeinflusst. Die Wärmeformbeständigkeit liegt allerdings mit einem HDT A von ca. 74 °C deutlich unter den Werten der neuen gefüllten PA613-Materialien. Zum einen ist die Wärmeformbeständigkeit der PA11-Matrix geringer und zum anderen sind die verwendeten Carbonfasern kurz und besitzen nur ein mittleres Aspektverhältnis von 6,6.

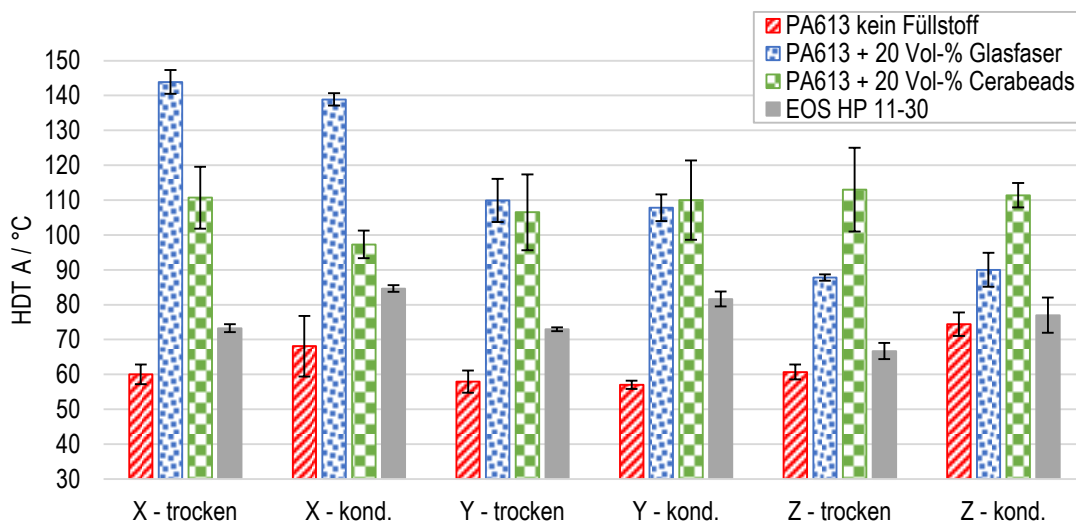


Abbildung 92: Anisotropie der Wärmeformbeständigkeitstemperatur gefüllter Lasersinterwerkstoffe bei einer Biegespannung von 1,8 MPa

Für die fasergefüllten Materialien wurde insbesondere bei Trockenmischungen in den vorausgehenden Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften eine starke Anisotropie festgestellt. Diese wird durch die Ausrichtung der Fasern in Beschichtungsrichtung verursacht (siehe Kap. 8.3.4). Aus diesem Grund wird zusätzlich untersucht, wie sich die Orientierung der Fasern und der Schichtaufbau auf die Wärmeformbeständigkeit in unterschiedlichen Raumrichtungen auswirkt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 92 dargestellt.

Lasergesintertes PA613 ohne Füllstoff und ebenfalls eine PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Cerabead-Keramikkugeln weisen isotrope Wärmeformbeständigkeitstemperaturen auf. Der Schichtaufbau des Lasersinterprozesses führt dementsprechend bei guten Prozessparametern nicht zu einer Anisotropie der HDT-Werte. Im Gegensatz dazu weist die Wärmeformbeständigkeit der Trockenmischung mit Glasfasern eine ausgeprägte Anisotropie auf, die mit der gemessenen Orientierung der Glasfasern korreliert. Während in X-Richtung ein HDT A-Wert von 140 °C erreicht wird, beträgt der Wert in Z-Richtung nur 90 °C. Bei dem HP 11-30 Material mit eincompoundierten Carbonfasern wurde in den

vorausgehenden Untersuchungen eine deutlich geringere Neigung der Fasern zur Ausrichtung in Beschichtungsrichtung festgestellt. Die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften des HP11-30 ist ebenfalls deutlich geringer als die der Trockenmischung mit Glasfasern. Passend dazu erreicht das HP11-30 Material eine isotrope Wärmeformbeständigkeit in der XY-Ebene und weist nur leicht reduzierte Werte in Z-Richtung auf.

In Bezug auf die Wärmeformbeständigkeit werden, betrachtet über alle Raumrichtungen, die besten Eigenschaften mit einer Trockenmischung aus Cerabeads und PA613-Pulver erzielt. Das Material weist isotrope Eigenschaften auf. Bei einem Füllstoffanteil von 25 Vol-% beträgt die HDT A-Temperatur 130 °C. Die Trockenmischung mit Glasfasern zeigt stark anisotrope mechanische Eigenschaften und ebenso eine Anisotropie der Wärmeformbeständigkeit. Im Vergleich zu den beiden kommerziell verfügbaren Materialien erreicht die Trockenmischung aus PA613 mit Cerabead-Keramikkugeln eine deutlich höhere Wärmeformbeständigkeit, insbesondere da die Werte nach der Konditionierung nicht so stark sinken wie bei dem glaskugelgefüllten PA 3200 GF.

8.5 Materialermüdung

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es, die Fertigung von Funktionsbauteilen aus gefüllten Lasersinterbauteilen weiter voranzutreiben. Funktionsbauteile sind häufig nicht nur statisch belastet, sondern müssen dynamische Lasten tragen. Nachfolgend wird deshalb untersucht, wie sich gefüllte LS-Materialien bei zyklischer Belastung verhalten.

8.5.1 Reduktion der Bauteilsteifigkeit nach vorheriger Belastung

Nachfolgend wird untersucht, ob die LS-Bauteile aus gefüllten Materialien ihre Bauteilsteifigkeit nach einer vorausgehenden Belastung verlieren. Dazu wird zunächst standardmäßig nach Norm der Elastizitätsmodul der Zugproben zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung gemessen. Nach der ersten Messung des Elastizitätsmoduls wird die Last weiter erhöht, bis die Spannung im Bauteil 10 MPa beträgt. Danach wird das Bauteil entlastet und erneut der Elastizitätsmodul gemessen und die Last bis auf 10 MPa gesteigert. Nachdem der Elastizitätsmodul fünfmal nach einer vorherigen Belastung mit jeweils 10 MPa gemessen wurde, wird die Vorbelastung immer weiter gesteigert. Die gleiche Probe wird dabei jeweils 5-mal mit der gleichen Vorlast beaufschlagt und der E-Modul wird gemessen, bevor die Last erhöht wird. Für jedes Material werden 5 Zugproben untersucht. Aus den 5 Zugproben wird für jeden Belastungszyklus der Mittelwert des gemessenen E-Moduls gebildet (siehe Abbildung 120 im Anhang). Die Untersuchungen wurden für die Aufbaurichtungen X, Y und Z vorgenommen (siehe Abbildung 121 bis Abbildung 123). Da keine starke Anisotropie festgestellt wurde, ist nachfolgend in Abbildung 93 der Mittelwert über alle Raumrichtungen dargestellt. Die Messerergebnisse wurden unter meiner Betreuung von Thomas Ernst im Rahmen seiner Studienarbeit erzeugt [Ern24].

PA613 ohne Füllstoff zeigt keine signifikante Abnahme des Elastizitätsmoduls nach vorheriger Belastung. Im trockenen Zustand sinkt die Steifigkeit der Zugprobe um 10 % nach einer vorherigen Belastung mit 60 MPa und im konditionierten Zustand nach einer Vorbelastung mit 45 MPa. Die Abnahme des E-Moduls ist durch die Querkontraktion der Zugprobe bei der plastischen Verformung mit hohen Vorbelastungen zu erklären. Für die Berechnung der Abnahme des E-Moduls wird der Ausgangsquerschnitt der unbelasteten Zugprobe verwendet. Die Angabe bezieht sich folglich auf eine Reduktion der Steifigkeit des Gesamtbauteils nach Vorbelastung.

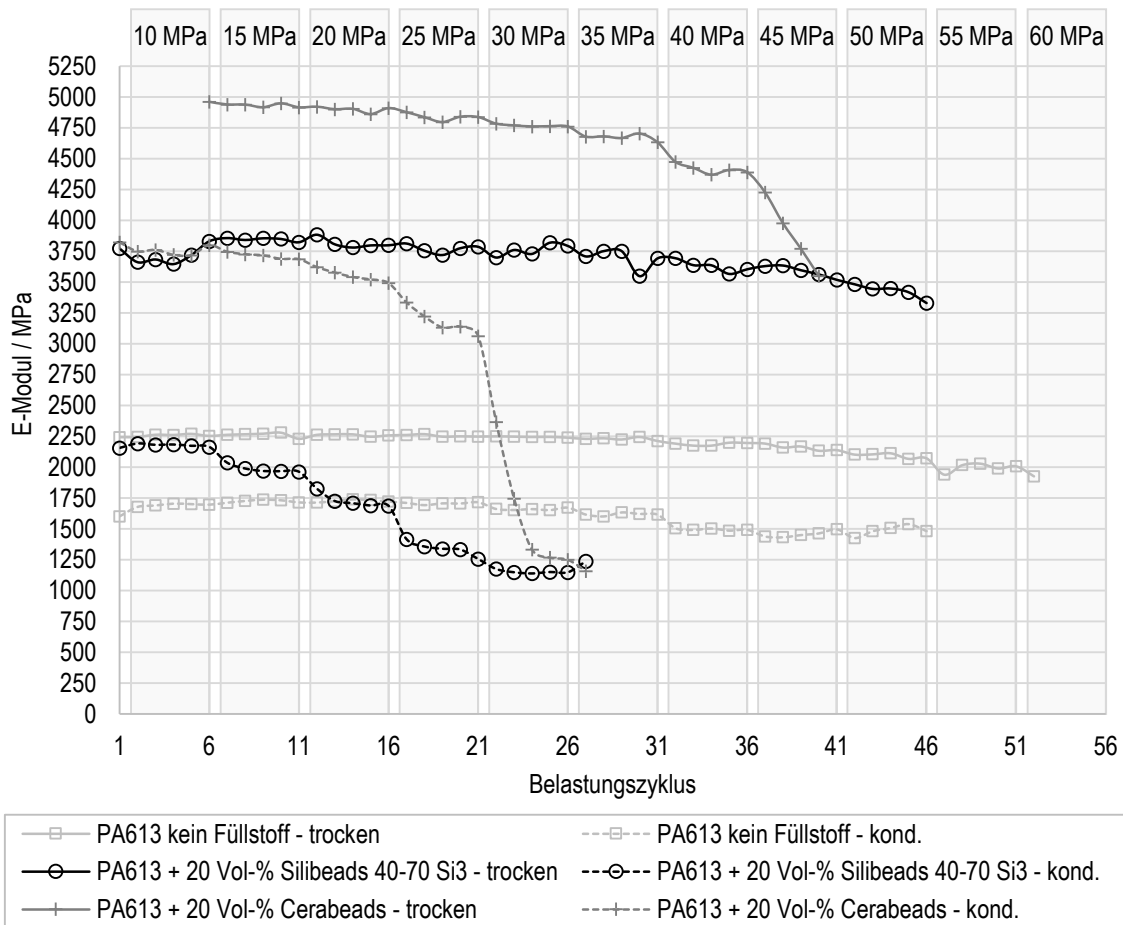


Abbildung 93: Entwicklung des Elastizitätsmoduls von PA613 und PA613-Trockenmischungen bei vorheriger Belastung der Probekörper. Mittelwert über die Aufbautrichtungen X, Y und Z. Messwerte aus [Ern24]

Im trockenen Zustand tritt eine Reduktion des E-Moduls von größer 10 % für die Trockenmischung mit Glaskugeln erstmals nach einer Vorbelastung mit 50 MPa auf und für die Trockenmischung mit Cerabeads nach einer Vorbelastung mit 40 MPa. Die Bruchdehnung der beiden gefüllten Materialien ist im trockenen Zustand kleiner als 5 % und es kommt nicht zu einer sichtbaren Einschnürung. Daher wird vermutet, dass die Steifigkeit der Zugprobe sinkt, weil die Haftung zwischen Füllstoff und Matrixmaterial anfängt zu versagen. Im

trockenen Zustand tritt dieser Effekt jedoch erst kurz vor dem Versagen der Zugprobe bei einer Belastung knapp unter der maximalen Zugfestigkeit auf.

Im konditionierten Zustand ist insbesondere in Kombination mit Glaskugeln ein anderes Verhalten erkennbar. Bereits nach einer Vorbelastung mit 15 MPa tritt ein sichtbarer Verlust der Bauteilsteifigkeit auf. Eine Reduktion der Bauteilsteifigkeit um mehr als 10 % tritt nach einer Vorbelastung mit 20 MPa auf. Die Bauteile werden schon bei einer Belastung deutlich unter der maximalen Zugfestigkeit „weich“ und verlieren ihre Steifigkeit. Die Trockenmischung mit Cerabeads zeigt einen weniger starken Abfall der Bauteilsteifigkeit nach vorheriger Belastung als die Trockenmischung mit Glaskugeln. Bei einer Vorbelastung von 25 MPa sinkt die Steifigkeit um 10 %. Ein deutlicherer Abfall findet erst kurz vor Erreichen der maximalen Bauteilfestigkeit bei einer Vorbelastung mit 30 MPa statt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Korrelation mit den Beobachtungen bezüglich der Füllstoff-Matrix-Haftung aus den quasistatischen Zugversuchen mit REM-Analyse der Bruchfläche. Es ist eine Korrelation zwischen der Vorbelastungsspannung, bei der der E-Modul gefüllter Materialien um mehr als 10 % abnimmt und den $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannungen der Materialien zu erkennen (siehe Abbildung 86).

8.5.2 Dauerschwingversuche

Zusätzlich zur Messung der E-Modul-Abnahme nach vorheriger Belastung wird die Materialermüdung mittels Dauerschwingversuchen charakterisiert. Wie in Kapitel 5.3.6 beschrieben wird dafür eine Zugprobe mit schwellender Zugbeanspruchung beaufschlagt. Die Auswertung erfolgt nach zwei Kriterien. Einerseits wird erfasst, nach wie vielen Lastzyklen es bei einer vorgegebenen Oberspannung zum Bruch der Probe kommt. Andererseits wird ausgewertet, nach wie vielen Lastzyklen eine Dehnung von mindestens 2 % bei der Unterspannung erreicht wird. Die Ergebnisse für die Zyklenzahl, die zum Bruch einer in X-Richtung gefertigten Probe führt, sind in Abbildung 94 dargestellt. Ergebnisse für die Z-Richtung finden sich in Abbildung 124 im Anhang. Teilweise wurden die dargestellten Messerergebnisse im Rahmen der Studienarbeit von Thomas Ernst unter meiner Betreuung erzeugt [Ern24].

Die Versuche zeigen, dass Füllstoffe die Anzahl an Lastzyklen, die eine Probe bei gegebener Oberspannung bis zum Bruch erträgt, verringern. Selbst Glaskugeln, die im trockenen Zustand eine Erhöhung der quasistatischen Zugfestigkeit bewirken, reduzieren die dynamische Festigkeit im trockenen Zustand deutlich. Auch die dynamische Festigkeit von Trockenmischungen mit Cerabeads wird durch den Füllstoff stärker herabgesetzt als die quasistatische Zugfestigkeit. Die Prüfung der Trockenmischung mit Glaskugeln im trockenen Zustand zeigt, dass die dynamische Festigkeit von Verbundwerkstoffen mit sphärischen Füllstoffen auch bei guter Füllstoff-Matrix-Haftung geringer ist als die des ungefüllten Matrixmaterials. Es wird angenommen, dass die von den Füllstoffen verursachten

Spannungsspitzen als Rissinitiator wirken und zum Bruch der Probe führen. Anders als in spritzgegossenen Proben befinden sich in lasergesinterten Trockenmischungen auch Füllstoffpartikel direkt an der Oberfläche der Probekörper, ohne vollständig von Kunststoff ummantelt zu sein (siehe Abbildung 125 im Anhang). Es wird vermutet, dass diese nur teilweise mit der Oberfläche verschmolzenen Partikel besonders kritisch für die Entstehung von Rissen an der Oberfläche der Probekörper sind und entscheidend zum frühzeitigen Versagen der gefüllten Proben beitragen. Ein möglicher Lösungsansatz ist die Einarbeitung der Füllstoffpartikel im Fällungsprozess, da dadurch die Füllstoffpartikel vollständig von Kunststoff umschlossen werden.

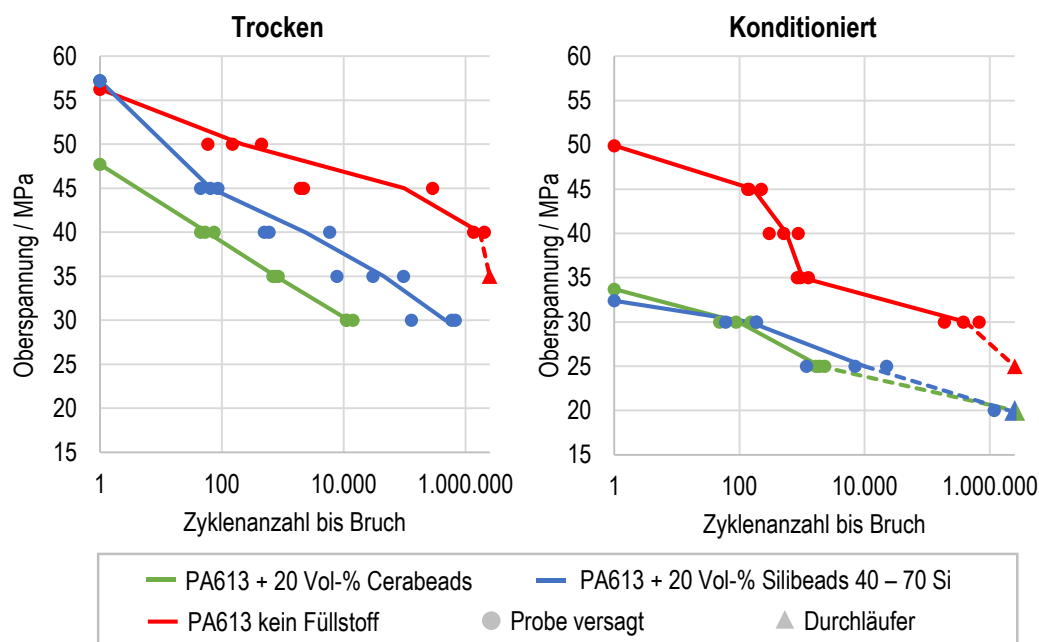


Abbildung 94: Festigkeit von PA613 und PA613-Trockenmischungen unter schwellender Zugbelastung ($\text{Unterspannung} = 0,1 \cdot \text{Oberspannung}$). Probenfertigung mittels Lasersintern in X-Richtung

Nach der Konditionierung sinkt die dynamische Festigkeit der Trockenmischung mit Glaskugeln am stärksten. Wie bereits beschrieben wird die Füllstoff-Matrix-Haftung des glaskugelgefüllten Materials durch eine Wasseraufnahme deutlich verschlechtert, wodurch sowohl die quasistatische Zugfestigkeit wie auch die dynamische Zugfestigkeit verringert werden. Trotz der Vorteile, die für die Trockenmischung mit Cerabeads im konditionierten Zustand bei quasistatischen Zugversuchen beobachtet wurden, liegt die dynamische Festigkeit des Materials im konditionierten Zustand auf dem gleichen Niveau wie die der Trockenmischung mit Glaskugeln. Die kantigere Form der Cerabeads verursacht höhere Spannungsspitzen und könnte dadurch die Materialfestigkeit bei dynamischen Lasten stärker reduzieren als bei quasistatischen Zugversuchen.

Im Betrieb kann ein Funktionsbauteil nicht nur dadurch versagen, dass es bricht. Es kann auch zu einer unzulässig großen Deformation kommen, sodass das Bauteil seine Funktion

nicht mehr wie vorgesehen erfüllen kann. Deshalb wurde die Zunahme der Bauteildehnung unter schwellender Zugbelastung gemessen. Die Dehnung wird dafür bei der Unterspannung gemessen, sodass vor allem die bleibende plastische Deformation durch die dynamische Belastung erfasst wird. Diese Auswertung (siehe Abbildung 95) zeigt ein anderes Bild als die Auswertung der maximalen Anzahl an Lastzyklen, die zum Bruch der Probe führt.

Im trockenen Zustand schneiden beide gefüllten Materialien besser ab als das PA613 ohne Füllstoff. Das bedeutet, die dynamische Belastung führt zu einer geringeren plastischen Bauteildehnung, da die Verformung bei der Unterspannung weniger stark mit steigender Zyklenzahl zunimmt. Während das glaskugelgefüllte Material versagt, indem die Dehnung bei Unterspannung 2 % überschreitet, versagt das Material mit Cerabeads durch Bruch. Die dynamische Belastung führt nicht zu einer Dehnung von mehr als 2 % bei der Unterspannung, bevor es zum Bruch der Probe kommt.

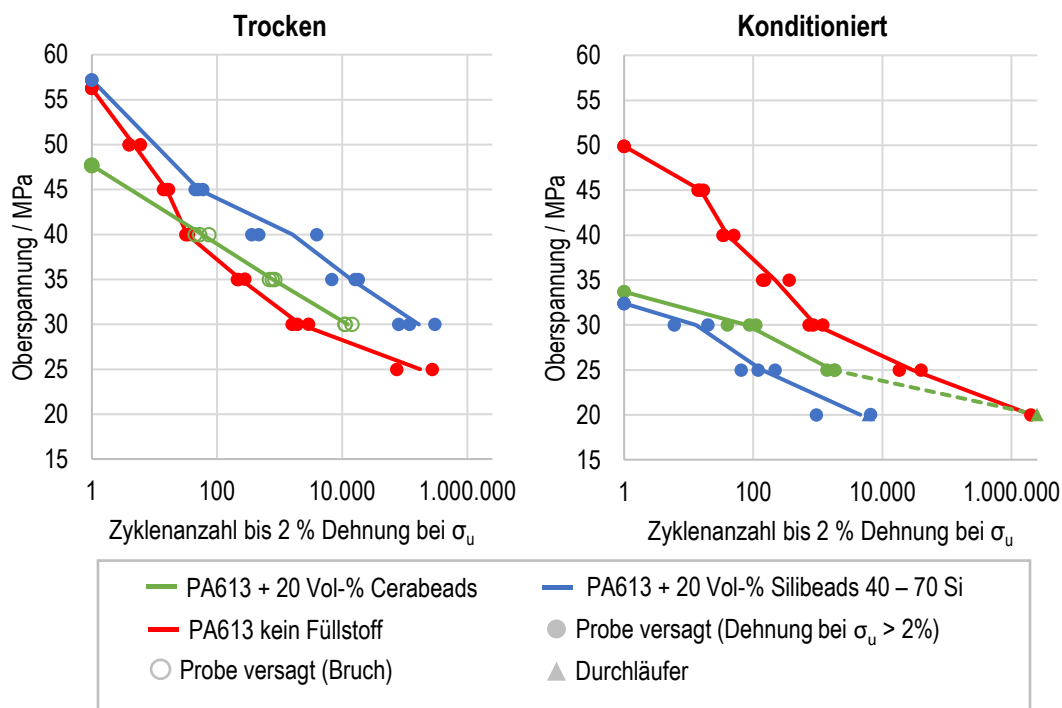


Abbildung 95: Plastische Verformung von PA613 und PA613-Trockenmischungen unter schwellender Zugbelastung (Unterspannung = $0,1 \cdot$ Oberspannung). Versagenskriterium ist eine Dehnung von mehr als 2 % bei der Unterspannung oder ein Probenbruch vor dem Erreichen der 2% Dehnung bei Unterspannung. Probenfertigung durch Lasersintern in X-Richtung

Wie bereits festgestellt, verliert die Trockenmischung mit Glaskugeln nach der Konditionierung durch wiederholte Belastung ihre Steifigkeit, da sich die Glaskugeln vom Matrixmaterial ablösen. Somit behindern die Glaskugeln nicht die Bauteildehnung, sondern wirken wie Poren und führen bereits bei niedrigerer Oberspannung zu einer größeren plastischen Deformation. Bei einer Oberspannung von 25 MPa oder mehr löst sich das Matrixmaterial

offensichtlich nach der Konditionierung auch von den Cerabeads ab, sodass die Trockenmischung mit Cerabeads bei höheren Lasten eine größere Dehnung zeigt als das ungefüllte Material. Bei einer geringeren Belastung mit 20 MPa kommt es bei der Trockenmischung mit Cerabeads jedoch bis 2,5 Mio. Zyklen nicht zu einer Dehnung von mehr als 2 % bei der Unterspannung von 2 MPa. Das ungefüllte Material erreicht bei gleicher Spannung im Mittel bereits nach 2,1 Mio. Zyklen die Dehnung von 2 % bei Unterspannung und versagt nach diesem Kriterium dementsprechend früher. Bei kleinerer Belastung bietet die Trockenmischung mit Cerabeads dementsprechend einen Vorteil gegenüber dem ungefüllten PA613.

8.6 Zusammenfassung und Empfehlung für geeignete LS-Composite-Materialien

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die mechanischen Eigenschaften lasergesinterter Verbundwerkstoffe umfassend untersucht. Dabei konnten einige Einflussfaktoren identifiziert werden, die die Eigenschaften dieser Materialien maßgeblich beeinflussen und die für die Fertigung von Funktionsbauteilen aus diesen Materialien beachtet werden sollten.

Zunächst konnte gezeigt werden, dass die Grenzflächenhaftung zwischen Füllstoff und Matrixmaterial von entscheidender Bedeutung ist. Die Grenzflächenhaftung wird insbesondere bei Füllstoffen mit glatter, polarer Oberfläche erheblich durch Absorption von Luftfeuchtigkeit beeinträchtigt. Während der Konditionierung nehmen Verbundwerkstoffe aus Polyamid und Glas, bezogen auf den Polymermassenanteil, deutlich mehr Wasser auf als das ungefüllte Matrixmaterial oder als Verbundwerkstoffe aus Polyamid und Keramikfüllstoffen. Es wird vermutet, dass sich durch die Interkalation von Wasser die ursprünglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Hydroxylgruppen der Glasoberfläche und den Amidgruppen des Kunststoffes lösen. Stattdessen werden neue Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten und den Wassermolekülen gebildet, wodurch sich das Wasser an der Grenzfläche ansammelt. Die mechanischen Eigenschaften von glaskugelgefülltem PA613 verschlechtern sich nach der Konditionierung erheblich. Diese Problematik konnte nicht durch die Verwendung silanbasierter Haftvermittler gelöst werden und trat ebenfalls bei Vergleichsbauteilen auf, die im Spritzgussverfahren gefertigt wurden. Insbesondere bei größeren Glaskugeln aus A-Glas sind die Eigenschaften nach dem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit so schlecht, dass diese Materialkombination nicht für die Fertigung von Funktionsbauteilen zu empfehlen ist, wenn diese mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommen können, was fast immer der Fall sein dürfte. Dieses Problem besteht auch für das kommerzielle PA 3200 GF-Material von EOS und zeigt die dringende Notwendigkeit, dass die mechanischen Eigenschaften für LS-Materialien in Datenblättern und wissenschaftlichen Veröffentlichungen sowohl im trockenen als auch im konditionierten Zustand angegeben werden, insbesondere von es sich um Materialien auf Basis von Polyamid handelt.

Kleinere Glaskugeln und E-Glas bieten etwas bessere Eigenschaften nach der Konditionierung. Füllstoffe mit einem volumenbezogenen d_{50} -Wert von kleiner als $13\text{ }\mu\text{m}$ sind jedoch nicht für die Verarbeitung als Trockenmischung zu empfehlen. Bei diesen führt die schlechte Pulverfließfähigkeit zu schlechten mechanischen Eigenschaften der Bauteile.

Glasfasern mit einem Aspektverhältnis von 10 sind ebenfalls nicht für die Verarbeitung als Trockenmischung zu empfehlen, obwohl das größere Aspektverhältnis zu einer besseren Kraftübertragung zwischen Füllstoff und Matrix beiträgt. Im Beschichtungsprozess richten sich die Fasern überwiegend in Beschichterverfahrtrichtung (X-Richtung) aus. Die Bauteile weisen eine starke Anisotropie auf und die Eigenschaften in Z-Richtung sind so schlecht, dass das Material als Trockenmischung nicht als geeignet für Funktionsbauteile erscheint.

Cerabead-Keramikkugeln weisen eine deutlich rauere Oberfläche auf als die Glasfüllstoffe. Diese Rauheit führt zu einer mechanischen Adhäsion des Matrixmaterials an der Füllstoffoberfläche und bewirkt bessere mechanische Eigenschaften nach der Konditionierung. Weiterhin wurde festgestellt, dass die chemische Adhäsion von Glasfüllstoffen bei erhöhter Temperatur durch die auftretenden thermischen Schwingungen geschwächt wird. Auch hier bietet die mechanische Verklammerung des Matrixmaterials in der Füllstoffoberfläche der Cerabeads stabilere Eigenschaften und eine höhere Bauteilsteifigkeit bei erhöhter Umgebungstemperatur als Glaskugeln.

Die Einarbeitung von Füllstoffen in die Kunststoffpulverpartikel kann die Verarbeitung von Füllstoffen mit kleinerer Partikelgröße ermöglichen, die Anisotropie bei der Verwendung von Fasern reduzieren und außerdem eine geringfügige Verbesserung der Füllstoff-Matrix-Haftung bewirken. Die Verarbeitungseigenschaften des untersuchten compoundierten und kryogen gemahlenen Pulvers sind aufgrund des schmalen Verarbeitungstemperaturfensters eingeschränkt. Durch das Einfällen von Füllstoffen im Fällungsprozess kann Pulver mit besseren Verarbeitungseigenschaften hergestellt werden. Dieser Prozess ist jedoch komplex und erlaubt nicht die wirtschaftliche Produktion von kleinen Mengen gefüllten Pulvers, das gezielt auf eine einzelne Anwendung angepasst ist.

Aufgrund der Einfachheit, der hohen Wirtschaftlichkeit und der Möglichkeit schnell angepasste Verbundwerkstoffe mit unterschiedlichem Füllgrad herzustellen, wird die Herstellung gefüllter Kunststoffpulver in Form einer Trockenmischung als sinnvoll erachtet, wenn die Füllstoffpartikelgröße und -form dies zulassen. PA613-Trockenmischungen mit Cerabead-Keramikkugeln konnten in den Untersuchungen deutlich höhere Wärmformbeständigkeiten und Bauteilsteifigkeiten nach der Konditionierung erzielen als die kommerziell verfügbaren Benchmarkpulver. Für die Verarbeitung kleinerer Füllstoffe wird eine Einarbeitung in die Pulverpartikel empfohlen.

9 Modellierung von mechanischen Eigenschaften gefüllter LS-Werkstoffe

Neben den experimentellen Untersuchungen der Materialeigenschaften unterschiedlicher gefüllter Lasersintermaterialien soll im Rahmen dieser Arbeit ein Modell aufgebaut werden, das diese Eigenschaften abbilden bzw. vorhersagen kann. Das ermöglicht einerseits eine isolierte Betrachtung der Auswirkung einzelner Einflussgrößen und somit ein besseres Verständnis für das Materialverhalten. Alle Einflussgrößen können im Modell einzeln variiert werden, während sie in der Realität jedoch oftmals miteinander verknüpft sind und somit nicht getrennt betrachtet werden können. Andererseits soll die Modellbildung die Abschätzung von E-Modul und Zugfestigkeit gefüllter LS-Werkstoffe anhand der Materialeigenschaften der Ausgangsmaterialien ermöglichen. Gerade mittels Trockenmischungen ist es möglich, die Steifigkeit des Materials gezielt und ohne großen Aufwand auf unterschiedliche Anwendungen anzupassen. Hierfür ist jedoch ein Materialmodell notwendig, das die Steifigkeit in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil vorhersagen kann, um den experimentellen Aufwand zum Einstellen der gewünschten Materialeigenschaften möglichst gering zu halten.

Die mechanischen Eigenschaften von Bauteilen aus gefüllten Lasersinterwerkstoffen wurden im Rahmen von Kapitel 8 analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass insbesondere die Haftung zwischen Füllstoff und Matrix von entscheidender Bedeutung für die resultierenden Materialeigenschaften ist. Analytische Modelle für die Berechnung des Elastizitätsmoduls von Verbundwerkstoffen gehen jedoch im Allgemeinen von optimaler Haftung zwischen Füllstoff und Matrix aus. Somit sind die im Grundlagenteil vorgestellten Modelle von Halpin und Tsai für Kurzfasern oder von Hashin für sphärische Füllstoffe ungeeignet um die Degradation der Füllstoff-Matrix-Haftung nach einer Konditionierung abzubilden (siehe Kap. 2.4.3). Aus diesem Grund soll ein FEM-Modell aufgebaut werden, um die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe bei unterschiedlichen Grenzflächenadhäsionskräften abbilden zu können.

9.1 Randbedingungen der FEM-Modellierung

Die FEM-Simulationen werden in der Software ANSYS Mechanical durchgeführt. Die Grundidee der Simulationen besteht darin, das Materialverhalten der gefüllten LS-Werkstoffe mittels möglichst kleiner Elementarzellen abzubilden. Die Reduktion des Bauteils, also z. B. einer Zugprobe, auf eine möglichst kleine Elementarzelle verringert die Anzahl der notwendigen Elemente für die Vernetzung auf ein Maß, welches die Berechnung auf einem einzelnen Simulationsrechner in akzeptabler Zeit ermöglicht. Der Aufbau und die Randbedingungen dieser Zellen müssen so gewählt werden, dass sich durch wiederholtes Aneinanderfügen der Elementarzellen makroskopische Bauteilstrukturen abbilden lassen.

Die verwendeten Randbedingungen der Simulation sind in Abbildung 96 dargestellt. Die würfelförmige Elementarzelle wird auf der Unterseite mit einer reibungsfreien Lagerung, also einem Loslager versehen, welches nur Kräfte in Richtung der Verschiebung an der Oberseite aufnehmen kann und nicht die Querkontraktion behindert. An den Seitenflächen wird mit zwei weiteren reibungsfreien Lagern und einem Starrkörper als Hilfsgeometrie zum einen für eine statisch zulässige Lagerung gesorgt und zum anderen dafür, dass die Elementarzelle auch nach der Verformung noch ebene Seitenflächen hat und keine Einschnürung auftritt. Der Kontakt zwischen dem Starrkörper und der Elementarzelle ist so gewählt, dass nur Normalkräfte übertragen werden und keine Scherkräfte. Der Starrkörper ist senkrecht zur Beanspruchungsrichtung der Elementarzelle verschiebbar und behindert nicht die gleichmäßige Querkontraktion der Elementarzelle. Durch die Randbedingungen verformt die aufgeprägte Verschiebung die würfelförmige Elementarzelle zu einem länglichen Quader. Auch nach der Verformung lassen sich die Elementarzellen aneinanderfügen, sodass aus einer Vielzahl an verformten Elementarzellen beispielsweise der Mittelbereich einer verformten Zugprobe unter Last abgebildet werden kann.

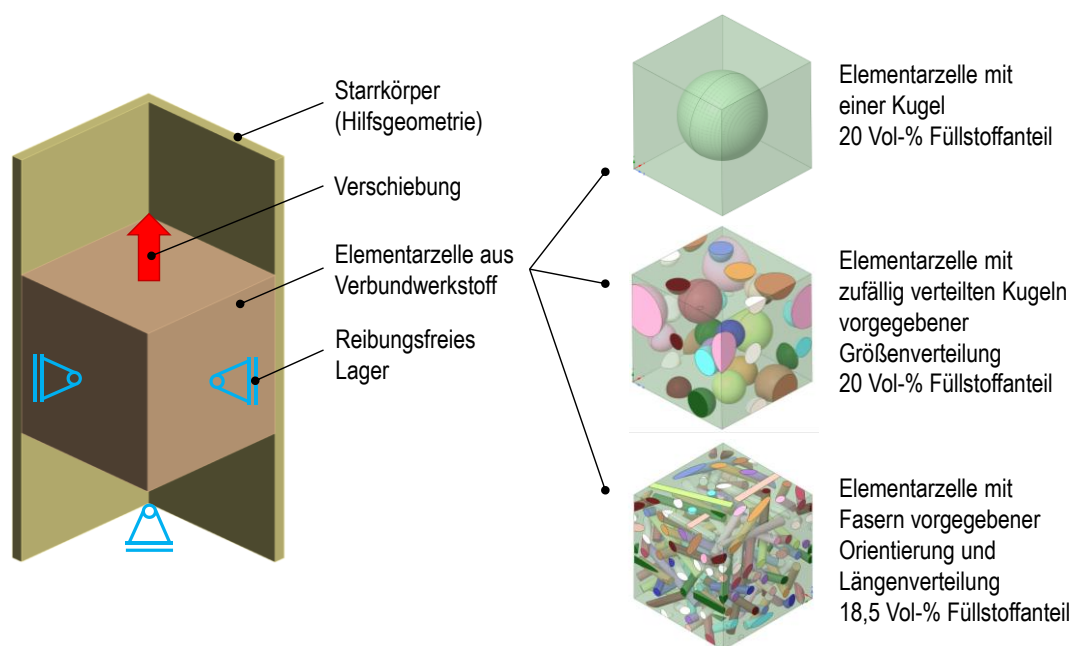


Abbildung 96: Randbedingungen der FEM-Simulation und Aufbau der verwendeten Verbundwerkstoff-Elementarzellen

Zur Simulation des E-Moduls wird eine Verschiebung auf die Elementarzelle aufgeprägt, die eine Dehnung von 0,25 % bewirkt. Die Kraftreaktion am Loslager an der Unterseite der Elementarzelle wird ausgewertet und mit der Querschnittsfläche der Elementarzelle auf den Elastizitätsmodul umgerechnet. Für die Simulation der Zugfestigkeit wird die Elementarzelle so weit gedehnt, bis die resultierende Kraft am Loslager an der Unterseite bedingt durch die Fließkurve des Materials und die Querkontraktion ihr Maximum überschreitet und wieder abnimmt. Die Maximalkraft wird auf den Ausgangsquerschnitt der Probe bezogen

und ergibt somit die simulierte Zugfestigkeit. Dabei muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der Randbedingungen des Modells und der Verwendung sich wiederholender Elementarzellen keine lokale Einschnürung einer makroskopischen Zugprobe abgebildet werden kann. Die simulierten Festigkeitswerte sind somit tendenziell etwas zu hoch, auch wenn es bei den untersuchten Materialien in den experimentellen Zugversuchen nur zu geringfügigen Einschnürungen kommt.

Es werden drei unterschiedliche Typen von Elementarzellen mit Füllstoff untersucht und zusätzlich ein einfacher Würfel ohne Füllstoff zum Abgleich des Matrixmaterialmodells mit der Realität. Für sphärische Füllstoffe werden zwei unterschiedliche Elementarzellen verglichen. Zum einen wird eine Elementarzelle mit zufällig verteilten Partikeln untersucht, wobei die Partikelgrößenverteilung anhand der Messergebnisse auf den betrachteten Füllstoff angepasst wird. Die Geometrie wird mit dem Material-Designer von ANSYS erzeugt. Zum anderen wird eine simplere Elementarzelle mit einem einzigen Füllstoffpartikel in der Mitte untersucht. In diesem vereinfachten Modell wird angenommen, dass alle Füllstoffpartikel gleich groß sind und in einem einfachen kubischen Gitter angeordnet sind. Für Fasern wird eine Elementarzelle mit verteilten Zylindern mit einem Aspektverhältnis von zehn verwendet. Die Orientierung der Fasern in der Elementarzelle wird entsprechend den Ergebnissen der CT-Analyse an den lasergesinterten Proben gewählt (siehe Tabelle 8-1). Die Geometrie wird ebenfalls mit dem Material-Designer von ANSYS erzeugt. Bei der vorgegebenen Faserorientierung und dem vorgegebenen Aspektverhältnis kann der Algorithmus des Material Designers nur Elementarzellen mit einem maximalen Faservolumenanteil von 18,5 Vol-% erzeugen, da sich ansonsten Fasern überschneiden würden. Das deutet darauf hin, dass es in den Lasersinterbauteilen mit einem Glasfaseranteil von 20 und 40 Vol-% zwangsläufig zu Porosität kommt, da nicht genügend Matrixmaterial vorhanden ist, um die Lücken zwischen den Fasern bei der gegebenen Ausrichtung zu füllen, da die Fasern beim Aufschmelzen des Kunststoffes offensichtlich nicht stark genug kompaktieren.

Für die Materialeigenschaften der Mullit-Keramik und für Glas werden Literaturdaten verwendet. Die Materialeigenschaften des PA613-Matrixmaterials werden an ungefüllten LS-Zugprüfkörpern bei verschiedenen Temperaturen und Konditionierungszuständen gemessen. Das plastische Materialverhalten des PA613-Werkstoffes wird als multilineare isotrope Verfestigungskurve in ANSYS implementiert. Für die Bestimmung dieser Fließkurve wird die wahre Spannung und die wahre Dehnung aus den Zugversuchsdaten berechnet. Bei einer Abweichung von 0,2 % Dehnung vom linearelastischen Zusammenhang wird von einer beginnenden plastischen Deformation ausgegangen und die zugehörige Spannung wird als Grenzspannung für den Beginn der plastischen Deformation im Materialmodell hinterlegt. Der Anteil der elastischen Dehnung wird aus der wahren Dehnung herausgerechnet und die so ermittelte Kurve wird ab der ermittelten Grenzspannung für plastische Deformation als Fließkurve in ANSYS hinterlegt. Für die Querkontraktionszahl ν des PA613 wird im trockenen Zustand ein Literaturwert von 0,33 [BDO+22] verwendet. Die

Querkontraktionszahl ist abhängig von der Temperatur und der Konditionierung. Da nur für den trockenen Zustand bei Raumtemperatur Literaturdaten verfügbar waren, werden diese entsprechend des folgenden Formelzusammenhangs [BDO+22] für die anderen Zustände abgeschätzt:

$$\nu = 0,3 + 0,2 * \left(1 - \frac{E^*}{E_0}\right) \quad (29)$$

Das E^* steht dabei für den Elastizitätsmodul bei den Umgebungsbedingungen, für die die Querkontraktionszahl berechnet werden soll. Entsprechend der bekannten Werte bei Raumtemperatur im trockenen Zustand ergibt sich damit ein E_0 von 2811 MPa. Die für die Simulationen verwendeten Materialkennwerte sind in Tabelle 9-1 zusammengefasst.

Tabelle 9-1: Zusammenfassung der verwendeten Materialkennwerte für die Simulation

		23 °C trocken	23 °C kond.	50 °C trocken	50 °C kond.	80 °C trocken	80 °C kond.
E-Modul / MPa	PA613	2188	1450	959	879	242	202
	Glas [Xan05]	63000					
	Mullit [Sch05]	227500					
Querkon- traktionsz.	PA613	0,330	0,374	0,432	0,437	0,483	0,486
	Glas [Xan05]	0,23					
	Mullit [Sch05]	0,28					

Für die Modellierung der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrixmaterial werden drei unterschiedliche Fälle betrachtet. Im ersten Fall herrscht optimale Haftung zwischen Füllstoff und Matrix. Es kommt nicht zu einer Ablösung oder Verschiebung. Dafür wird in ANSYS der Kontakttyp „Verbund“ verwendet.

Im zweiten Fall herrscht keine Haftung zwischen Füllstoff und Matrix. Es können nur Druckkräfte bzw. Scherkräfte mittels Reibung übertragen werden. Es wird ein Reibungskoeffizient von 0,5 angenommen. Zur Modellierung wird in ANSYS der Kontakttyp „Reibungsbehaftet“ verwendet.

Im dritten Fall kommt es bei einer vorgegebenen Spannung zur Ablösung zwischen Füllstoff und Matrix. Während der Simulation wird in jedem Element an der Grenzfläche überwacht, ob die Grenzspannung für die Ablösung überschritten wird, sodass ein zunehmender Haftungsverlust an der Grenzfläche mit steigender Belastung simuliert werden kann. Diese Grenzspannung für die Ablösung der einzelnen Grenzflächenelemente in der Simulation wird variiert um die Auswirkung unterschiedlich starker Grenzflächenadhäsionskräfte zu analysieren. Es wird ein Ansatz verwendet, bei dem sowohl Zug- wie auch Scherkräfte zur Ablösung der Grenzfläche führen können („Cohesive-Zone-Method (CZM) im mixed mode“). Es wird angenommen, dass die Grenzspannung für Ablösung durch reine

Zugbelastung gleich hoch ist wie für eine Scherbelastung. Zusätzlich zur maximalen Grenzspannung, die der Kontakt ertragen kann, muss für das Modell die Bruchenergie für die Trennung angegeben werden. In der Cohesive-Zone-Methode wird angenommen, dass die Spannung in der Grenzfläche mit steigender Verschiebung linear ansteigt. Beim Erreichen der maximalen Kontaktkraft fällt diese jedoch nicht schlagartig auf null, sondern ebenfalls linear bis zum Erreichen einer sogenannten kritischen Verschiebung. Es wird also von einem graduellen Versagen der Grenzfläche jedes einzelnen Elementes ausgegangen. Die Fläche unter dieser dreiecksförmigen Spannungs-Verschiebungskurve entspricht der Bruchenergie. Für Polyamid wird als Literaturwert für die Bruchenergie ein Wert von 3000 J/m^2 angenommen [BRR14]. Aus Zugversuchen mit ungefülltem PA613 wird die maximale Spannung (σ_{max}) ermittelt und mit dem Wert der Bruchenergie (G_c) von 3000 J/m^2 wird die kritische Verschiebung für das Versagen von Polyamid bestimmt (δ_f). Dafür wird der lineare Ansatz der Cohesive-Zone-Methode von ANSYS zugrunde gelegt:

$$\delta_{f,PA} = \frac{2 \cdot G_c}{\sigma_{max}} \quad (30)$$

Für die Simulation der Ablösung der Füllstoffpartikel von der PA613-Matrix wird nachfolgend angenommen, dass die kritische Verschiebung, ab der eine vollständige Ablösung auftritt, konstant ist, unabhängig davon ist wie hoch die maximale Kontaktspannung ist, die übertragen werden kann. Die maximale Kontaktspannung wird in der Simulation variiert, um unterschiedlich gute Grenzflächenhaftung abzubilden. Die Bruchenergie ändert sich bei einer gleichbleibenden kritischen Verschiebung proportional mit der maximalen Kontaktspannung entsprechend des Zusammenhangs in Formel 29.

9.2 Ergebnisse der Modellierung

Zunächst werden die Ergebnisse der Modellierung für sphärische Füllstoffe betrachtet. Dabei wird im ersten Schritt ein Vergleich zwischen der simplen Elementarzelle mit nur einer Kugel und der komplexeren Elementarzelle mit zufällig verteilten Kugeln durchgeführt. Als weitere Vergleichspunkte wird der Elastizitätsmodul mit dem analytischen Modell von Hashin berechnet (siehe Formel 11 im Grundlagenteil). Weiterhin bietet der Materialdesigner von ANSYS die Option direkt den Elastizitätsmodul der generierten Elementarzelle mit zufällig verteilten Kugeln zu berechnen. Dabei lassen sich keine Randbedingungen zur Füllstoff-Matrix-Haftung vorgeben. Die Modellierung direkt im Material Designer und mit dem Modell von Hashin kann somit nur Ergebnisse für eine optimale Füllstoff-Matrix Haftung liefern. Die Ergebnisse der in Kapitel 9.1 vorgestellten Berechnungsmethodik sind im Vergleich zum Hashin-Modell und der direkten Berechnung im ANSYS Material Designer in Abbildung 97 dargestellt.

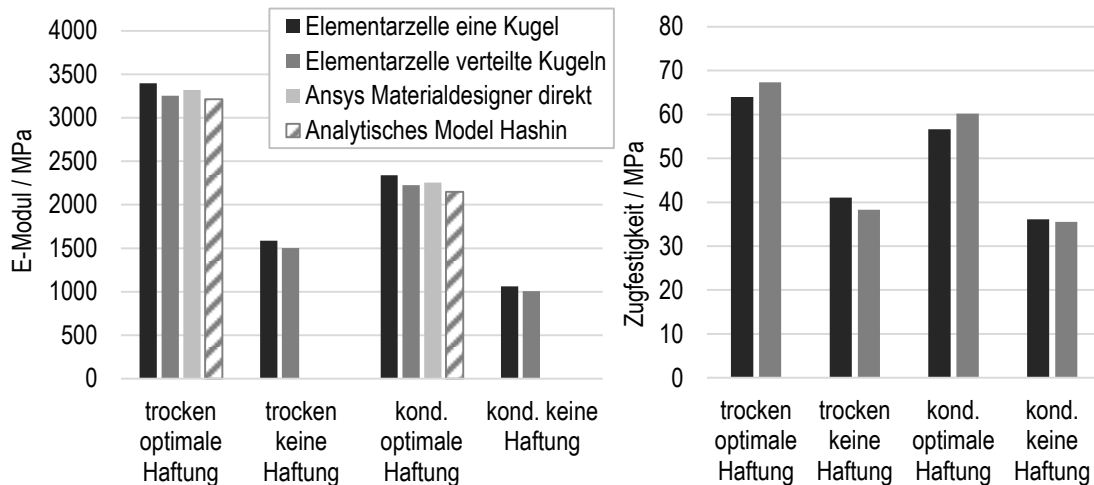


Abbildung 97: Vergleich der FEM-Simulation einer einzelnen Kugel mit einer Elementarzelle mit zufällig verteilten Kugeln und dem Hashin-Modell für PA613 mit 20 Vol-% Glaskugeln

Unter der Annahme optimaler Haftung stimmt der berechnete E-Modul für alle vier Methoden nahezu überein. Das Ergebnis der FEM-Methoden weicht nicht signifikant von der analytischen Berechnung nach dem Hashin-Modell ab. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass für die FEM-Simulation der Elementarzellen valide Randbedingungen gewählt wurden. Der berechnete E-Modul für die simple Elementarzelle mit nur einer Kugel liegt 2 % über dem Ergebnis mit der Elementarzelle mit zufällig verteilten Kugeln. Die Methode der FEM-Simulation in ANSYS Mechanical erlaubt anders als der Material Designer oder das Hashin Modell die Vorgabe anderer Haftungsbedingungen zwischen Füllstoff und Matrix und die Simulation der maximalen Zugfestigkeit. Betrachtet man den Extremfall, dass nur Druckkräfte und Scherkräfte über Reibung übertragen werden können, liefert das Modell mit einer Kugel ebenfalls sehr ähnliche Werte für den E-Modul. Bei der Simulation der Zugfestigkeit liefert die Elementarzelle mit nur einer Kugel tendenziell etwas geringere Werte. Im trockenen Zustand bei optimaler Haftung weichen die Ergebnisse um 5 % voneinander ab. Unter dem Gesichtspunkt, dass die Rechenzeit des Modells mit nur einer Kugel in der Elementarzelle je nach Randbedingungen um den Faktor 15 bis 100 geringer ist als die des Modells mit verteilten Kugeln, wird in den nachfolgenden Untersuchungen die einfache Elementarzelle verwendet um Rechenzeit zu sparen. Insbesondere wenn noch aufwändigere Randbedingungen wie die Kontaktablösung von Füllstoff und Matrix simuliert werden, ergeben sich dadurch erheblich Zeiteinsparungen.

Nachfolgende Simulationen werden daher entsprechend der in Kapitel 9.1 erläuterten Randbedingungen unter Verwendung der einfachen Elementarzelle mit nur einer Kugel durchgeführt. Der Füllstoffanteil wird dabei zwischen 0 und 40 Vol-% variiert. Für alle Füllstoffanteile werden Simulationen mit unterschiedlich starker Grenzflächenhaftung durchgeführt.

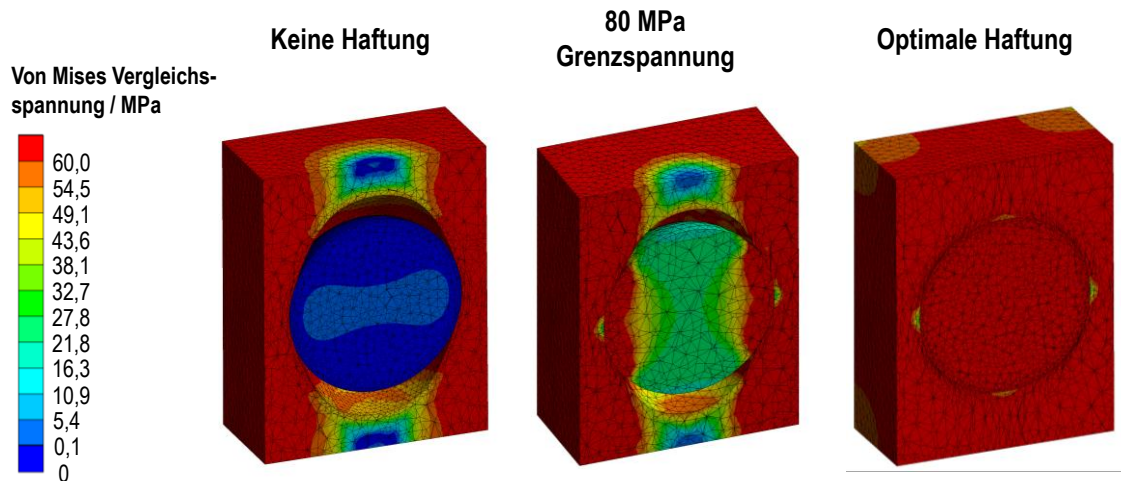


Abbildung 98: Von Mises Vergleichsspannung von trockenem PA613 mit Glaskugelfüllung bei 25 % Dehnung und unterschiedlichen Haftungsbedingungen

Abbildung 98 zeigt die von Mises Vergleichsspannung bei einer Bauteildehnung von 25 % für drei unterschiedliche Haftungsbedingungen zwischen Füllstoff und Matrix. Bei der Simulation ohne Haftung zwischen Füllstoff und Matrix überträgt die Glaskugel nahezu keine Kräfte. Es zieht sich eine Pore um das Füllstoffpartikel auf, sodass dieser nach dem Versagen der Matrix lose in der aufgetrennten Pore liegen bleiben würde. Dieses Verhalten passt optisch gut zu den REM-Aufnahmen der PA613-Trockenmischung mit Silibeads 40-70 nach der Konditionierung (siehe Abbildung 65).

Das mittlere Bild zeigt das Ergebnis mit einer Grenzflächenfestigkeit von 80 MPa bei einer Dehnung von 25 %. Zu Beginn der Simulation haftet der Füllstoffpartikel an der Matrix. Mit zunehmender Spannung und Verformung im Bauteil kommt es zu einer graduellen Ablösung der Füllstoffpartikel, die an der Ober- und Unterseite der Kugel beginnt. An diesen Stellen treten Spannungsspitzen mit hohen Zugkräften auf. Bei einer Dehnung von 25 % haften die Randbereiche der Kugel immer noch am Matrixmaterial. In dem Simulationsmodell ist nicht berücksichtigt, dass es zum Riss des Matrixmaterials kommen kann. Das Versagen erfolgt dadurch, dass in der Fließkurve ab einer vorgegebenen Grenzspannung keine Verfestigung mehr erfolgt und somit die Gesamtkraft durch die Querkontraktion wieder abnimmt. In der Realität könnte es zu einem Versagen des Matrixmaterials in der Nähe der Grenzschicht kommen. Je nach Haftung entsteht dann ein Bruchbild, bei dem an den Füllstoffpartikeln seitlich noch Matrixmaterial haftet oder bei höherer Grenzspannung Anhaftungen von Matrixmaterial an der Oberseite der Kugel verbleiben. Bei einer Grenzspannung von mehr als 110 MPa kommt es im Modell mit 20 Vol-% Glaskugeln nicht mehr zu einer Ablösung des Matrixmaterials. Das Ergebnis entspricht dann der Simulation mit optimaler Haftung.

E-Modul und Zugfestigkeit der Simulationen für ein lasergesintertes PA613 mit Glaskugeln als Füllstoff sind in Abbildung 99 dargestellt.

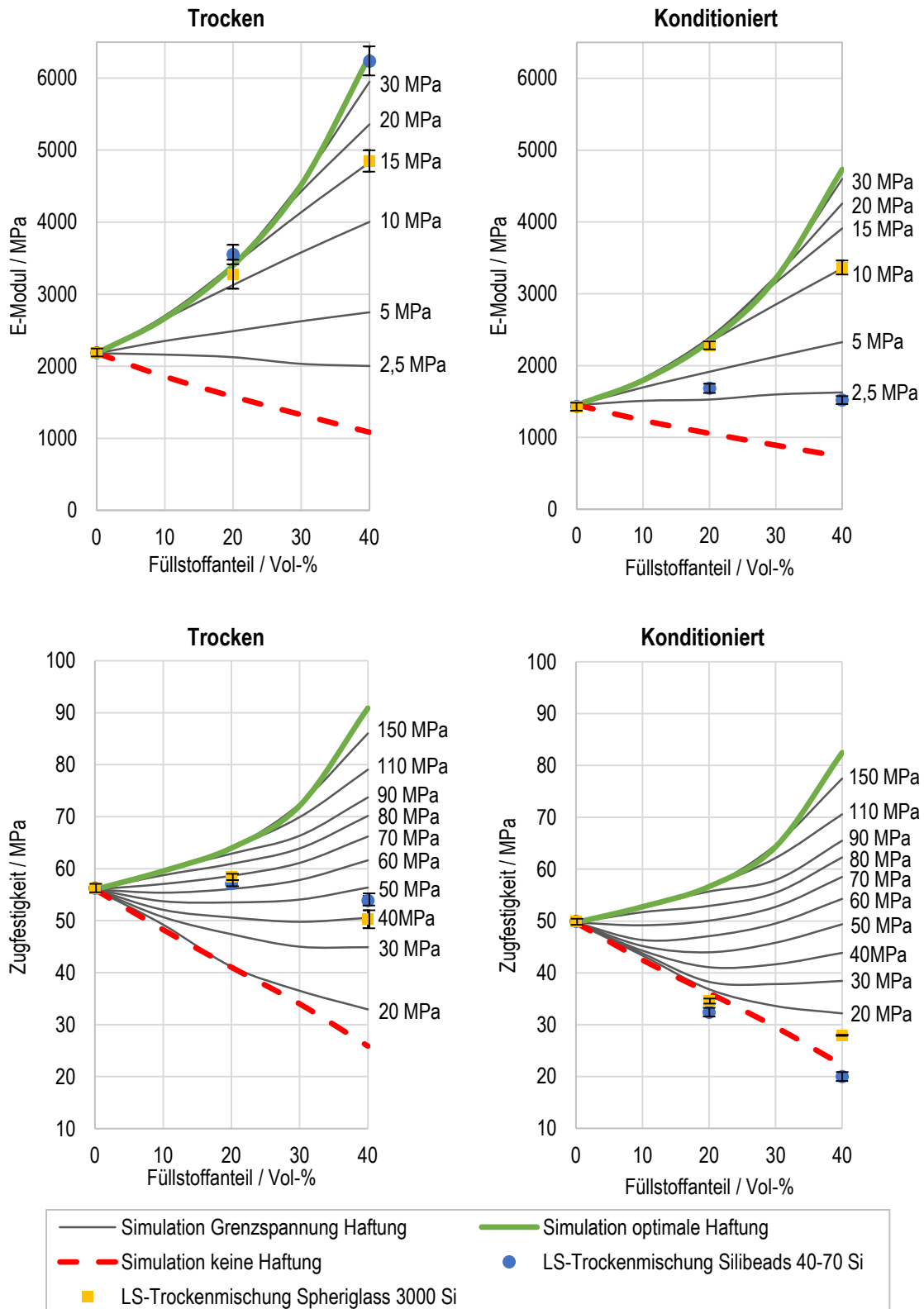


Abbildung 99: FEM-Simulation von E-Modul und Zugfestigkeit von lasergesintertem PA613 mit Glaskugeln als Füllstoff bei Raumtemperatur mit unterschiedlicher Grenzspannung für die Festigkeit der Füllstoff-Matrix-Grenzfläche

Die Simulationen zeigen, dass sich die Grenzflächenhaftung mit zunehmendem Füllstoffanteil immer stärker auf die Materialeigenschaften auswirkt. Während der simulierte E-Modul im trockenen Zustand bei einer Grenzflächenhaftung von mehr als 30 MPa mit 40 Vol-% Glaskugeln auf ca. 6000 MPa steigt, führt eine Grenzflächenhaftung von 2,5 MPa dazu, dass der E-Modul gegenüber dem ungefüllten Material leicht abfällt. Wenn man annimmt, dass die Grenzfläche keine Zugkräfte übertragen kann, fällt der E-Modul auf 1000 MPa ab. Bei einer Grenzspannung von mindestens 40 MPa für die Ablösung der Adhäsion wird der gleiche E-Modul erzielt wie bei der Simulation mit optimaler Haftung. Die maximale Dehnung von 0,25 % während der Prüfung des E-Moduls führt dann nicht zu einer Ablösung der Glaskugeln.

Für das Erreichen einer hohen Zugfestigkeit wird eine größere Grenzflächenhaftung der Füllstoffpartikel benötigt. Mit zunehmendem Füllstoffanteil steigen die Spannungsspitzen zwischen den Füllstoffpartikeln an, sodass eine höhere Grenzflächenfestigkeit notwendig ist, um das theoretische Maximum der Zugfestigkeit zu erreichen. Die Simulationen mit einer Grenzflächenhaftung von mehr als 66 MPa im trockenen bzw. von mehr als 61 MPa im konditionierten Zustand sind dabei jedoch eher als theoretische Betrachtung zu bewerten. Oberhalb dieser Spannungen kommt es im Matrixmaterial voraussichtlich zu einer Rissbildung nahe der Grenzschicht und somit zum Materialversagen, da die wahre Spannung der PA613-Matrix im Zugversuch maximal diese Werte erreicht, bevor es zum Bruch kommt.

Die Simulation erlaubt die getrennte Betrachtung der Auswirkung einer Konditionierung und der Grenzschichthaftung. So kann dem Matrixmaterial in der Simulation die Eigenschaften von konditioniertem PA613 zugewiesen werden, ohne gleichzeitig die Grenzflächenhaftung zu verändern. Betrachtet man beispielweise einen Füllstoffanteil mit 20 Vol-% Glaskugeln und eine konstante maximale Grenzflächenhaftung von 60 MPa, sinkt der simulierte E-Modul von 3400 MPa auf 2350 MPa. Die Festigkeit sinkt von 56,1 MPa auf 47,1 MPa.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit Trockenmischungen aus PA613 und Glaskugeln können durch die Simulation gut abgebildet werden. Im trockenen Zustand liegt der E-Modul der beiden untersuchten Trockenmischungen relativ nah an den Werten, die man im Modell für Grenzflächenfestigkeiten von mehr als 40 MPa erhält. Die experimentell ermittelte Zugfestigkeit liegt für einen Füllstoffanteil von 20 Vol-% zwischen den simulierten Werten für eine Grenzflächenfestigkeit von 60 und 70 MPa. Dazu passt, dass für diese Materialien in der REM-Analyse der Bruchfläche teilweise Reste von Matrixmaterial auf den Glaskugeln erkennbar waren und demnach eine Mischung aus Versagen der Füllstoff-Matrix-Haftung und Versagen des Matrixmaterials zum Bruch des Verbundwerkstoffes geführt hat. Bei einem Füllstoffanteil von 40 Vol-% sinkt die Zugfestigkeit der experimentell untersuchten Trockenmischungen mit Glaskugeln im Vergleich zu 20 Vol-% ab. Gemäß des Modells sinkt die Grenzflächenfestigkeit bei dieser Erhöhung des Füllstoffanteils dementsprechend von scheinbar von 60 bis 70 MPa auf 40 bis 50 MPa ab. In der

Realität kann jedoch auch eine höhere Porosität oder eine unvollständige Benetzung oder eine schlechtere Dispersion bei hohem Füllgrad zu einem Abfall der Festigkeit führen. Diese Einflussgrößen sind im Modell nicht berücksichtigt und können daher auch nicht vom Modell abgebildet werden.

Der Vergleich der experimentellen Untersuchungen mit den Simulationsergebnissen für den konditionierten Zustand bestätigt, dass die Änderung der Eigenschaften des Verbundwerkstoffs nicht nur durch die Eigenschaftsänderung des Matrixmaterials verursacht wird, sondern dass die Grenzflächenhaftung durch die Konditionierung deutlich reduziert wird. Für Silibeads 40 – 70 sinkt die Grenzflächenhaftung von 45 - 60 MPa auf ca. 2,5 MPa ab, sodass es bereits während der Messung des E-Moduls zur Ablösung der Füllstoffpartikel kommt. Aus dem Vergleich mit dem Modell ergibt sich für die Trockenmischung mit Spherglass 3000 E eine etwas bessere Grenzflächenhaftung von ca. 10 MPa. Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Erkenntnissen, die bei der Analyse der Bruchflächen im REM gewonnen wurden und der qualitativen Beurteilung der Grenzflächenhaftung mittels der berechneten $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannungen (siehe Kapitel 8.3.6).

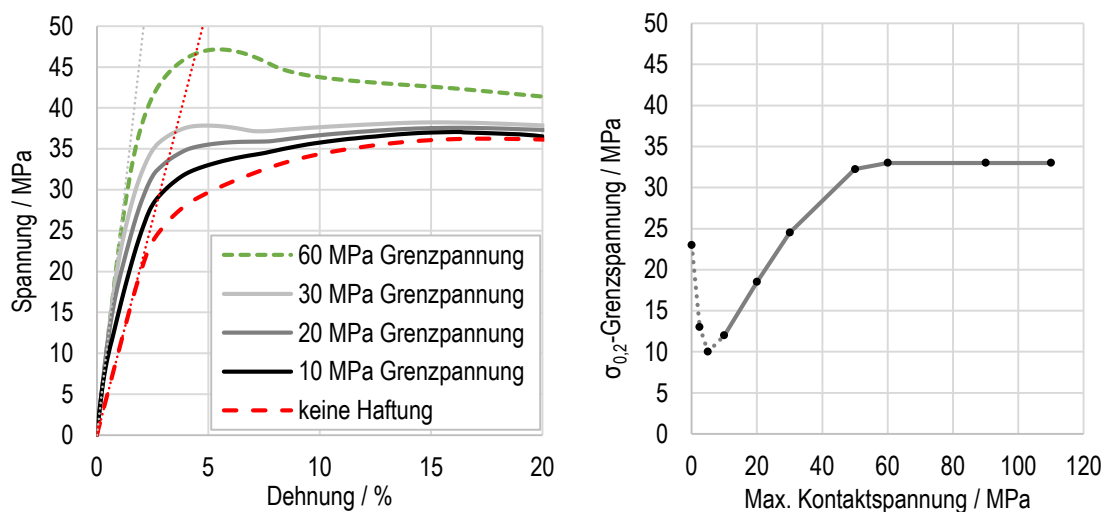


Abbildung 100: Simulierte Spannungs-Dehnungs-Kurven für PA613 mit 20 Vol-% Glaskugeln im konditionierten Zustand mit unterschiedlicher Grenzspannung für die Füllstoff-Matrix-Haftung (links) und Darstellung der resultierenden $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung in Abhängigkeit der eingestellten Grenzspannung für die Füllstoff-Matrix-Haftung (rechts)

Für den Vergleich mit den experimentell ermittelten $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannungen werden die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannungen aus den simulierten Spannungs-Dehnungskurven mit unterschiedlicher Füllstoff-Matrix-Haftung extrahiert (siehe Abbildung 100). Eine Grenzflächenhaftung von 10, 20 und 30 MPa führt zum gleichen E-Modul und nahezu zu gleichen Zugfestigkeiten. Beim Vergleich des Verlaufs der Zugkurven bestätigt sich jedoch, dass eine höhere Grenzspannung für die Ablösung des Füllstoffes zu einem linearen Zusammenhang zwischen

Spannung und Dehnung bis zu einer höheren Spannung führt. Die in Kapitel 8.3.6 aufgestellte Hypothese kann damit grundsätzlich bestätigt werden. Das gilt allerdings nur, wenn die Grenzspannung für die Ablösung des Füllstoffes größer ist als 0 MPa. Ansonsten kommt es logischerweise nicht zu einem Abknicken der Spannungs-Dehnungs-Kurve, da die Füllstoffpartikel von vornherein abgelöst sind. Auch wenn die Grenzspannung der Füllstoff-Matrix-Haftung so gering ist, dass es bereits während der E-Modul-Messung zur Ablösung des Füllstoffes kommt, hat die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung nur eine begrenzte Aussagekraft für die Füllstoff-Matrix-Haftung. Weiterhin steigt die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung nur so lange mit zunehmender Füllstoff-Matrix-Haftung an, wie diese der limitierende Faktor ist. Am Beispiel der konditionierten PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Glaskugel ist zu erkennen, dass ab einer max. Haftung von 60 MPa die $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung nicht weiter ansteigt. In diesem Bereich sorgt die plastische Deformation des Matrixmaterials für die Abweichung vom linear-elastischen Verlauf und nicht die Ablösung der Füllstoffpartikel. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Methode der $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung durchaus zur Beurteilung der Adhäsionskraft zwischen Füllstoff und Matrix herangezogen werden kann, jedoch nur, wenn der E-Modul des Verbundwerkstoffes nahe am simulierten Optimum liegt. Dann steht eine höhere $\sigma_{0,2}$ -Grenzspannung für eine bessere Füllstoff-Matrix-Haftung.

Die Simulationen wurden zusätzlich für ein PA613 mit Cerabead-Füllung durchgeführt. Dafür wird ebenfalls die vereinfachte Elementarzelle mit einer einzelnen Kugel genutzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 126 und Abbildung 127 im Anhang dargestellt. Der höhere Elastizitätsmodul der Mullit-Keramik im Vergleich zu den Glaskugeln steigert leicht den Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffes, wenn die Grenzflächenhaftung ausreichend hoch ist um die entsprechenden Kräfte zu übertragen. Bei einer Grenzflächenhaftung von mindestens 40 MPa ergibt sich entsprechend der Simulation eine Steigerung der Steifigkeit um 3 % bei 20 Vol-% Füllstoffanteil und um 10 % bei 40 Vol-% Füllstoffanteil. Mit zunehmendem Füllstoffanteil wirkt sich der höhere E-Modul der Keramik stärker aus. Da bereits der E-Modul von Glas um Größenordnungen höher ist als der des PA613 bringt die weitere Steigerung der Steifigkeit des Füllstoffes entsprechend der Modellierung nur einen geringen Vorteil. Für die simulierte Zugfestigkeit macht es bei gleicher Grenzflächenhaftung keinen Unterschied, ob Keramikugeln oder Glaskugeln verwendet werden. Die Festigkeit der Kugeln limitiert nicht die Bauteilfestigkeit, sondern entweder die Füllstoff-Matrix-Adhäsion oder die Festigkeit der Matrix selber. Die experimentell ermittelten E-Module der PA613-Trockenmischung mit Cerabeads liegen etwas über den Werten des Modells für optimale Haftung. Ursachen können die Abweichung der Cerabeads von der simulierten perfekt sphärischen Partikelform sein oder die bereits diskutierte mögliche Steigerung der Bauteilkristallinität in Kombination mit Cerabeads.

Anderes als bei den Simulationen für eine Partikelfüllung können die Simulationen für fasergefülltes PA613 nicht an einer vereinfachten Elementarzelle durchgeführt werden. Es werden Elementarzellen im Material-Designer erzeugt, die die gleiche Orientierung der

Fasern aufweisen, die für die LS-Proben im CT gemessen wurden, um die tatsächlichen Eigenschaften korrekt abbilden zu können. Im Material-Designer können mit der vorgegebenen Faserorientierung nur Elementarzellen bis zu einem Füllgrad von max. 18,5 Vol-% erzeugt werden. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 101 dargestellt.

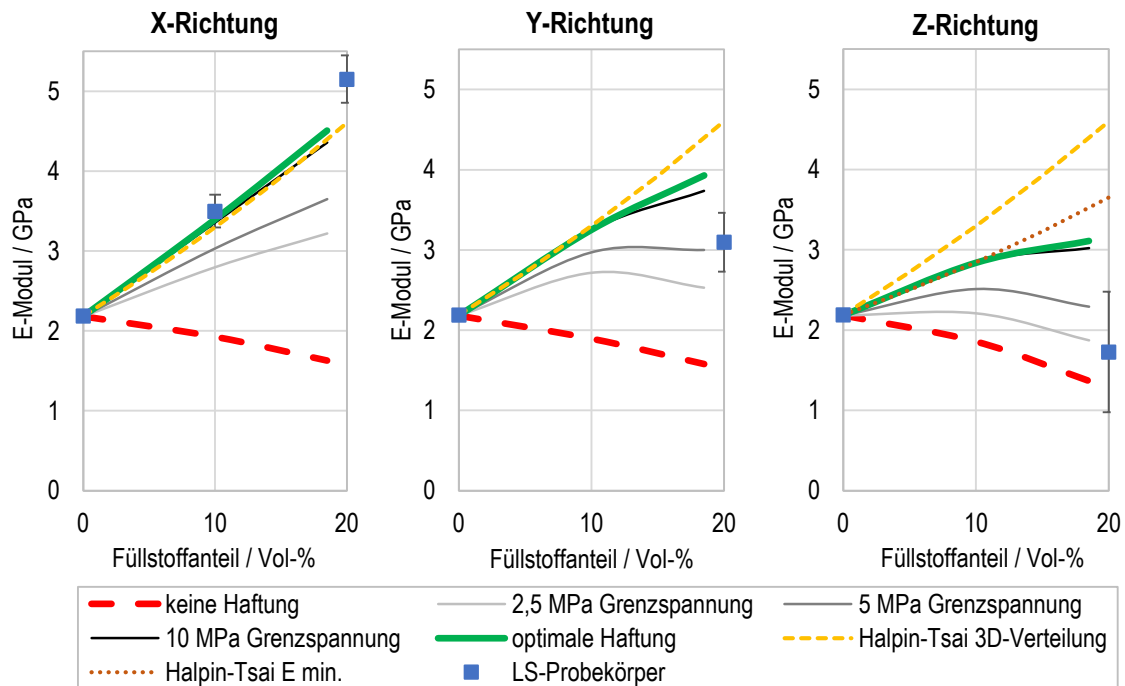


Abbildung 101: FEM-Simulation des E-Moduls in unterschiedlichen Aufbaurichtungen von lasergesintertem PA613 mit Glasfasern als Füllstoff bei Raumtemperatur mit unterschiedlicher Grenzflächenhaftung

Die Simulationen werden für X-, Y- und Z-Richtung durchgeführt. Unter Verwendung des Orientierungstensors aus den CT-Messungen ergibt sich dabei qualitativ die gleiche Anisotropie, die auch in den experimentellen Untersuchungen an PA613-Trockenmischungen mit Glasfasern gemessen wurde. Der simulierte E-Modul bei guter Haftung ist in Y-Richtung 13 % niedriger als in X-Richtung und in Z-Richtung 34 %. Mit dem analytischen Halpin-Tsai Modell ist nur eine Berechnung des E-Moduls bei ausgerichteten Fasern entlang der Fasern oder quer dazu möglich. Aus diesen Werten wird ein gemittelter Wert gebildet, der zufällig verteilte Fasern in allen Raumrichtungen abbilden soll (Halpin-Tsai 3D-Verteilung). Dieser Wert stimmt relativ gut für die in X-Richtung simulierte Steifigkeit überein. In Z-Richtung liegt selbst die Abschätzung nach Halpin-Tsai für den E-Modul quer zur Faserrichtung bei ausgerichteten Fasern (Halpin-Tsai E min) über dem E-Modul der FEM-Simulation.

Der Vergleich der FEM-Simulation zu den experimentellen Ergebnissen mit Glasfasern zeigt, dass die Anisotropie in der Realität noch größer ist als aufgrund des gemessenen Faserorientierungstensor vom Modell vorhergesagt wird. Das könnte darauf hindeuten, dass es zusätzlich zur Ausrichtung der Fasern weitere Effekte gibt, die die Anisotropie der LS-Bauteile mit Fasern vergrößern. Das wurde bereits aufgrund der sehr geringen

Festigkeit der PA613-Trockenmischung mit Fasern in Z-Richtung vermutet. Beispielsweise kann die niedrige Pulverbettdichte aufgrund der schlechten Pulverfließfähigkeit mit Fasern zu einer schlechten Anbindung der einzelnen Schichten in Z-Richtung führen.

Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit Glasfasern und Glaskugeln zeigt, dass Fasern in X-Richtung bei gleicher Festigkeit der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix bessere Eigenschaften aufweisen. Insbesondere bei einer niedrigen Grenzspannung für die Füllstoffmatrixhaftung von z.B. 5 MPa ergeben sich somit große Unterschiede in der Bauteilsteifigkeit in X-Richtung zwischen den glaskugel- und glasfasergefüllten Bauteilen. Dies ist durch die bessere Krafteinleitung in die Fasern zu erklären, wenn diese Längs zur Belastungsrichtung liegen. Somit können von außen wirkende Zugspannungen vom Matrixmaterial durch Scherspannung in die Faser übertragen werden, während bei sphärischen Füllstoffen primär Zugspannungen an der Ober- und Unterseite der Partikel dafür relevant sind. Der Vergleich der unterschiedlichen Orientierungen zeigt, dass dieser Effekt bei fasergefüllten Bauteilen umso größer ist, je mehr Fasern in Lastrichtung liegen. Für eine geringe Grenzflächenhaftung werden mit Fasern somit in X-Richtung bessere Eigenschaften erzielt als in Z-Richtung.

Zusätzlich zur Simulation der Materialeigenschaften bei Raumtemperatur werden Simulationen für erhöhte Umgebungstemperatur durchgeführt. Dafür werden die Materialdaten für das Matrixmaterial aus Zugversuchen bei erhöhter Temperatur eingesetzt. Die Ergebnisse für glasgefülltes PA613 sind in Abbildung 102 dargestellt.

E-Modul und Zugfestigkeit der experimentellen Untersuchungen können bis auf einzelne Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Simulation für keine und für optimale Füllstoff-Matrix-Haftung eingegrenzt werden. Bereits bei den experimentellen Untersuchungen des Verbundwerkstoffes aus PA613 und Glaskugeln wurde vermutet, dass die Füllstoff-Matrix-Haftung bei erhöhter Temperatur auch ohne Konditionierung geschwächt wird, da die Wasserstoffbrückenbindungen durch die stärkeren thermischen Schwingungen geschwächt werden. Diese These wird beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Modell ebenfalls unterstützt. Der Vergleich mit dem Modell ergibt im trockenen Zustand eine maximale Adhäsion von ca. 65 MPa. Bei 80 °C fällt diese auf ca. 30 MPa. Konditioniert liegt die Festigkeit teilweise unter den minimalen Werten der Simulation. Es ist davon auszugehen, dass die Füllstoff-Matrix-Haftung sehr gering ist und weitere Faktoren wie z. B. Porosität die Festigkeit im Vergleich zum Modell weiter reduzieren.

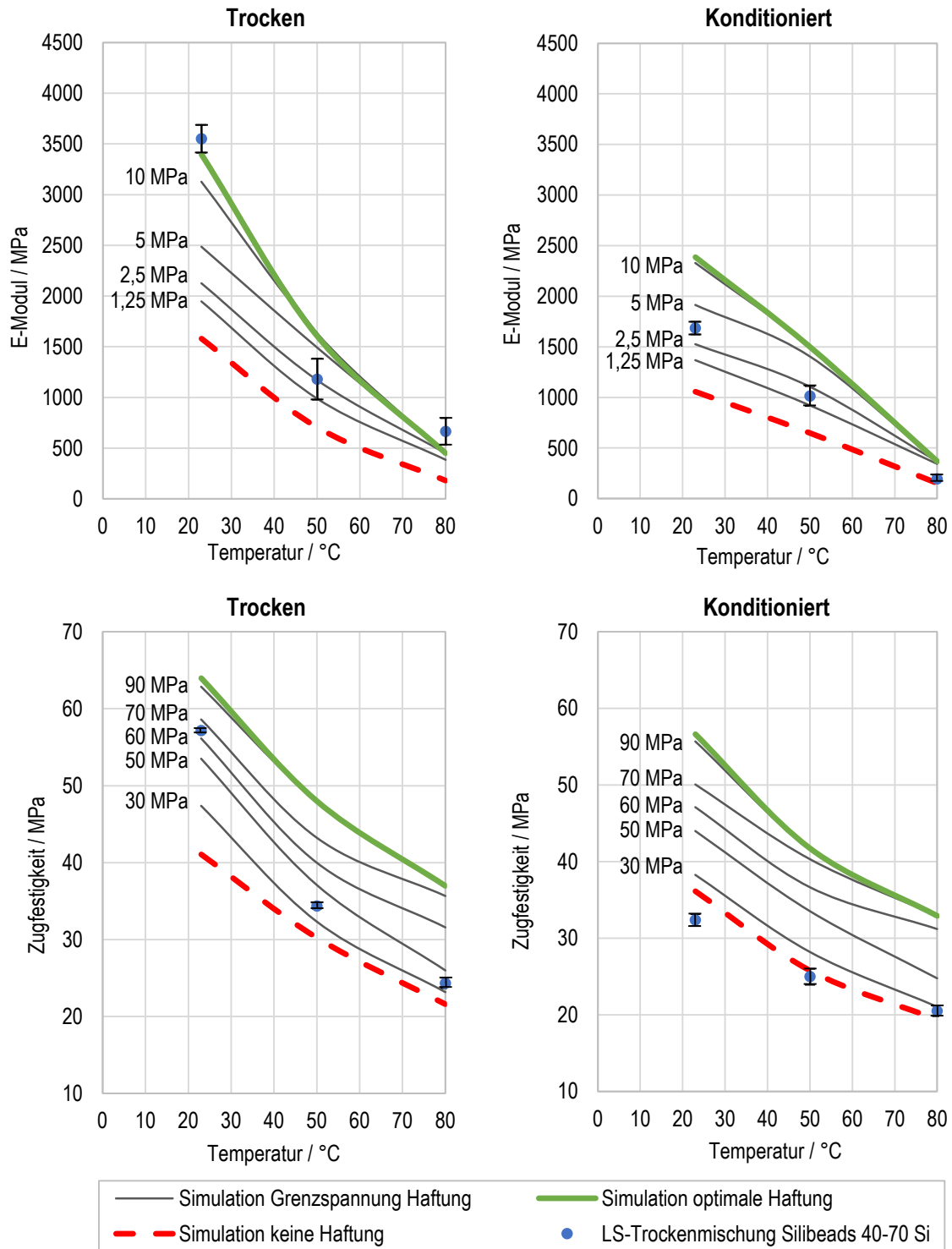


Abbildung 102: FEM-Simulation der Auswirkung der Umgebungstemperatur auf E-Modul und Zugfestigkeit von lasergesintertem PA613 mit 20 Vol-% Glaskugeln bei unterschiedlicher Grenzflächenhaftung

Die simulierte Bauteilsteifigkeit für PA613 mit Cerabeads als Füllstoff ist bei 80 °C deutlich niedriger als die experimentell gemessenen Werte (siehe Abbildung 128 im Anhang). Ursächlich könnte die tatsächliche Abweichung der Form der Cerabeads von einer idealen Kugel sein. Weiterhin könnte eine erhöhte Kristallinität des Matrixwerkstoffes in Kombination mit Cerabeads (siehe Kap. 8.2) zu einer höheren Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit führen. Zusätzlich ist die Messung des Elastizitätsmoduls mittels optischer Dehnungsmessung durch die Glasscheibe der Temperatorkammer relativ fehleranfällig, sodass hier eine andere Ursache liegen könnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die mechanischen Eigenschaften der lasergesinterten Verbundwerkstoffe durch die FEM-Modellierung mit zufriedenstellender Genauigkeit abgebildet werden können. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen für verschiedene Grenzschichtfestigkeiten zwischen Füllstoff und Matrix bietet einen Ansatz die Füllstoff-Matrix-Haftung der gefüllten LS-Probekörper zu quantifizieren. Damit konnten die Hypothesen aus der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften untermauert werden. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen deutet ebenfalls auf eine Abnahme der Haftung zwischen Füllstoff und Matrixmaterial nach einer Konditionierung und bei erhöhter Umgebungstemperatur hin. Diese Abnahme ist besonders für Glaskugeln als Füllstoff stark ausgeprägt und weniger stark für Cerabeads. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Glasfasern in Faserrichtung trotz einer niedrigeren Grenzflächenhaftung bessere mechanische Eigenschaften erzielen als Glaskugeln, da die Kräfte durch das größere Aspektverhältnis besser in die Fasern eingeleitet werden.

10 Case Study: Kühlmittelführendes Bauteil

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es, das Anwendungsfeld für lasergesinterte Bauteile zu erweitern, indem die Herstellung von Funktionsbauteilen aus neuen gefüllten Materialien auf den im Markt verbreiteten Anlagentypen ermöglicht wird. Unter diesem Gesichtspunkt soll zum Abschluss der Arbeit ein Kühlmittelverteiler eines batterieelektrischen KFZs eines großen deutschen Herstellers aus einem der neu entwickelten gefüllten Materialien gefertigt werden. Es geht dabei nicht um die Serienfertigung des Bauteils, sondern um die Herstellung funktionaler Prototypen für Erprobungsfahrten, ohne vorher ein teures Spritzgusswerkzeug anfertigen zu müssen. Die genauen Materialanforderungen des Automobilherstellers dürfen an dieser Stelle nicht quantifiziert werden. Offensichtlich ist, dass für den Anwendungsfall eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit erforderlich ist. Weiterhin muss eine ausreichend hohe Bauteilsteifigkeit auch im Kontakt mit heißem Kühlwasser gewährleistet werden, damit die Klemmkräfte der Schlauchschellen sich nicht unzulässig stark verringern. Das notwendige Eigenschaftsprofil kann nicht durch aktuell verfügbare kommerzielle Materialien abgebildet werden, die sich auf der EOS P3 Anlage verarbeiten lassen.

Entsprechend der Erkenntnisse der vorausgehenden Untersuchungen wird für den Anwendungsfall eine Trockenmischung aus PA613 mit 25 Vol-% gesiebten Cerabeads ausgewählt. Im konditionierten Zustand erreicht das Material immer noch einen Elastizitätsmodul von mehr als 3500 MPa und einen HDT A-Wert von 113 °C. Es zeigt gute Verarbeitungseigenschaften auf einem EOS P3-System mit den erarbeiteten Parametern. Entsprechend eines Angebots des Füllstoffherstellers Itochu Ceratech kann dieser die Cerabeads in einer kleineren Fraktionsgröße mit einem d_{99} von 105 μm für 1,50 €/kg bei einer Abnahme von 1000 kg anbieten [Rad23].

Die Trockenmischung aus PA613 mit 25 Vol-% Cerabeads erfüllt damit die Anforderungen an die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Automobilherstellers. Zusätzlich können durch den kostengünstigen Füllstoff die Materialkosten pro Kilogramm um fast 50 % gesenkt werden. Trotz der höheren Dichte des gefüllten Materials sinken auch die volumenbezogenen Materialkosten um 20 %. Die Materialkosten der Trockenmischung aus PA613 mit 25 Vol-% Cerabeads liegen damit deutlich unter den Preisen für ungefülltes PA613-Kunststoffpulver und ebenfalls deutlich unter den Preisen für das EOS PA12-Pulver, das das Standardmaterial für die meisten Anwendungen darstellt. Aufgrund der hohen Preise des Kunststoffpulvers bietet das trockene Zumischen der Cerabeads ein erhebliches Einsparpotenzial.

Tabelle 10-1: Technische Daten: PA613 Trockenmischung mit 25 Vol-% Cerabeads gesiebt < 100 μm

		x		y		z	
		trocken	kond.	trocken	kond.	trocken	kond.
Zugmodul	/ MPa	5181	3588	5576	3552	5669	3622
Zugfestigkeit	/ MPa	48,4	30,0	48,3	30,9	43,5	30,5
Bruchdehnung	/ %	1,9	9,9	1,8	8,8	1,3	1,9
HDT A	/ °C	130	113	isotrop			

Der Kühlmittelverteiler konnte erfolgreich aus der neu entwickelten PA613-Trockenmischung mit 25 Vol-% Cerabeads gefertigt werden. Die guten Verarbeitungseigenschaften lassen auch die Fertigung größerer und komplexer Bauteile zu, ohne dass es zu Prozessinstabilitäten kommt. Der lasergesinterter Kühlmittelverteiler ist in Abbildung 103 dargestellt.

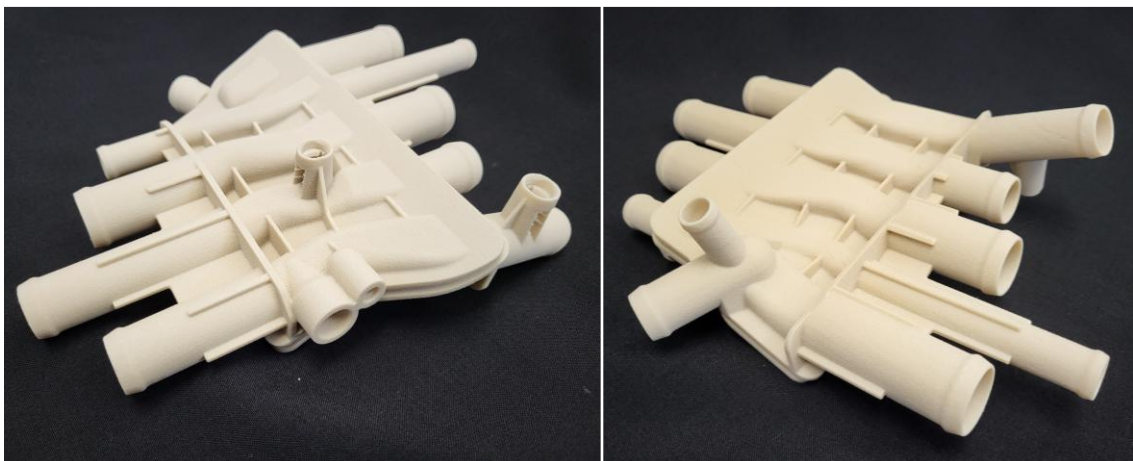


Abbildung 103: Lasergesinterter Kühlmittelverteiler aus PA613 Trockenmischung mit 25 Vol-% Cerabeads gesiebt < 100 μm . Prototyp für Erprobungsfahrten eines batterieelektrischen KFZs.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Fertigung von Funktionsbauteilen aus Verbundwerkstoffen im Lasersinterverfahren. Die Analyse des Standes der Technik und Forschung hat gezeigt, dass bereits einige gefüllte Lasersintermaterialien kommerziell verfügbar sind und es insbesondere zu Trockenmischungen mit PA12 als Matrixwerkstoff eine Vielzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen gibt. Dennoch finden gefüllte LS-Materialien aktuell deutlich weniger Anwendung als solche ohne Füllstoff. Gleichzeitig zeigen Umfragen, dass die Entwicklung neuer Composite-Materialien von den Anwendern der Technologie als essenziell angesehen werden, um ein weiteres Wachstum der Technologie zu ermöglichen. Dabei sind den Anwendern insbesondere die Modifikation der mechanischen Eigenschaften, geringe Materialkosten und eine einfache Verarbeitbarkeit wichtig. Bisherige Veröffentlichungen postulieren teilweise stark unterschiedliche Ergebnisse für scheinbar ähnliche Materialien. Die Auswirkungen der Absorption von Luftfeuchtigkeit werden bislang nicht berücksichtigt. Die einzelnen Veröffentlichungen sind meist schwer vergleichbar, da sich viele Einflussfaktoren gleichzeitig ändern und sie somit keine isolierte Betrachtung einzelner Effekte zulassen. Die sichere Auslegung und Fertigung von Funktionsbauteilen aus gefüllten Materialien im Lasersinterverfahren ist damit bislang stark eingeschränkt und kann aufgrund des bisher nicht berücksichtigten Einflusses von Luftfeuchtigkeit auf die mechanischen Eigenschaften zu einem unerwarteten Bauteilversagen führen.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt. Einflüsse der gesamten Prozesskette auf die Bauteileigenschaften werden berücksichtigt. Dazu zählen die Herstellungsmethode des gefüllten Pulvers, die Füllstoffart und Größe, der Füllstoffanteil, der Einsatz von Haftvermittlern und die Verarbeitungsparameter im LS-Prozess. Es werden verschiedene sphärische Füllstoffe aus Glas und Keramik und Glasfasern untersucht und die Ergebnisse werden mit zwei kommerziell verfügbaren Materialien verglichen. Bei der Charakterisierung wird die Anisotropie der Bauteile, die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit und der Einfluss erhöhter Umgebungstemperaturen auf die Bauteileigenschaften berücksichtigt. Zusätzlich wird ein Materialmodell aufgebaut, um das Verständnis der Auswirkung einzelner Parameter zu verbessern und das gezielte Zusammenstellen gefüllter LS-Materialien mit reduziertem Versuchsumfang zu ermöglichen.

Die Pulveranalytik und die Verarbeitungsversuche haben gezeigt, dass Füllstoffe trotz einer Anpassung der Prozessparameter die Prozessstabilität beeinflussen können. Hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften wurden folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen:

- Bei Trockenmischungen mit sehr kleinen Füllstoffpartikeln oder Fasern ist die Pulverfließfähigkeit die begrenzende Größe. Die minimale Füllstoffpartikelgröße für die Verarbeitung in Form einer Trockenmischung liegt bei einem d_{50} zwischen 13 μm und 18,4 μm , da sonst aufgrund der schlechten Pulverfließfähigkeit keine gute Pulverbettqualität erreicht wird und sich die Dispergierung der Füllstoffpartikel als

unzureichend herausgestellt hat. Das Zumischen von größeren Mengen Glasfasern reduziert ebenfalls stark die Pulverfließfähigkeit und die Pulverbettqualität.

- Das Einarbeiten der Füllstoffe in die Kunststoffpartikel verbessert Pulverfließfähigkeit und Verarbeitungseignung im Vergleich zu Trockenmischungen mit kleinen Füllstoffpartikeln. Dabei ist die Pulverfließfähigkeit von gemahlenem Pulver bedingt durch die unregelmäßige Partikelform schlechter als von Pulver mit eingefälltem Füllstoff
- Das thermische Prozessfenster kann durch die Zugabe von Füllstoffpartikeln beeinflusst werden. Die Füllstoffpartikel können als Nukleationskeime wirken und die Rekristallisationstemperatur des Matrixmaterials erhöhen, sodass das Prozessfenster kleiner wird. Weiterhin können sich die geänderte thermische Leitfähigkeit und Wärmekapazität des Pulverbetts auf die Prozessstabilität auswirken.
- Während die Schmelztemperatur des Materials durch das Erstellen einer Trockenmischung wie zu erwarten nicht beeinflusst wird, ändert sich diese durch das Compounding und Mahlen oder bei der Einarbeitung im Fällungsprozess. Dabei spielen die Abkühlrate und die Auswirkung des Füllstoffes auf die Kristallinität und Kristallstruktur der Pulverpartikel eine entscheidende Rolle.
- Bei den untersuchten Trockenmischungen tritt keine signifikante Entmischung des Füllstoffes vom Kunststoffpulver in den Vorlagebehältern einer EOS P3 Anlage auf. Für die untersuchten Füllstoffe ist eine Einarbeitung des Füllstoffes in die Kunststoffpartikel unter diesem Aspekt bis zu der maximal geprüften Baujobhöhe von 200 mm nicht erforderlich. Für höhere Baujobs werden weitere Untersuchungen empfohlen.
- Die vorgestellte Berechnungsmethodik zur Abschätzung der Laserenergiedichte für gefüllte Materialien erzielt einen guten Ausgangspunkt für die weitere Parameterentwicklung und kann genutzt werden, um den Versuchsumfang zu reduzieren.

Nach der Entwicklung geeigneter Verarbeitungsparameter, wurden die gefüllten Materialien im Lasersinterprozess zu Probekörpern verarbeitet, anhand derer die mechanischen Eigenschaften und die Wärmeformbeständigkeit der Materialien charakterisiert wurden. Einige wesentliche Erkenntnisse und Einflussgrößen sind:

- Im trockenen Zustand sind sowohl sphärische Füllstoffe wie auch Fasern geeignet, um die Steifigkeit von LS-Bauteile zu erhöhen. Grundsätzlich steigt die Steifigkeit mit zunehmendem Füllstoffanteil an, während die Bruchdehnung reduziert wird.
- Die Verwendung von Glasfasern mit einem Aspektverhältnis von 10 oder mehr in Form einer Trockenmischung wird nicht empfohlen. Zum einen richten sich die Fasern in Beschichtungsrichtung aus und zum anderen führt die hohe Porosität des Pulverbetts zu zusätzlicher Anisotropie, sodass die Eigenschaften in Z-Richtung nicht für die Fertigung von Funktionsbauteilen geeignet erscheinen.

- Trockenmischungen mit Glaskugeln und PA613-Pulver erzielen im trockenen Zustand gute Eigenschaften. Vor allem der E-Modul aber auch die Zugfestigkeit werden gegenüber dem ungefüllten Material deutlich gesteigert.
- PA613-Trockenmischungen mit Glaskugeln zeigen einen drastischen Abfall von Festigkeit und Bauteilsteifigkeit nach der Aufnahme von Luftfeuchtigkeit. Bei der Konditionierung nehmen diese Materialien bezogen auf den Polymermassenanteil mehr Wasser auf als ungefülltes Material. Besonders stark ist die Verschlechterung der Eigenschaften für größere Glaskugeln mit einem d_{50} von 40 μm oder mehr und Glaskugeln aus A-Glas. Von diesem Effekt ist auch das kommerzielle PA 3200 GF-Material betroffen. Diese Materialien zeigen nach der Konditionierung eine geringere Steifigkeit und eine deutlich geringere Festigkeit als die ungefüllten Matrixmaterialien. Diese Ergebnisse zeigen die dringende Notwendigkeit, die mechanischen Eigenschaften für LS-Materialien auf PA-Basis in Datenblättern und Veröffentlichungen zukünftig sowohl im trockenen als auch im konditionierten Zustand anzugeben.
- Die Verschlechterung der Eigenschaften nach der Wasseraufnahme ist auf einen Verlust der Füllstoff-Matrix-Haftung zurückzuführen. Dieser wird mit der Interkalation von Wasser begründet. Die ursprünglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Hydroxylgruppen der Glasoberfläche und den Amidgruppen des Kunststoffes werden durch neue Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten und den Wassermolekülen ausgetauscht, wodurch sich das Wasser an der Grenzfläche ansammelt und die Haftung verloren geht.
- Die untersuchten Silanbeschichtungen können die Haftung von Glaskugeln nach der Konditionierung nur geringfügig verbessern. Dieser Effekt ist nicht LS-spezifisch, sondern wurde auch für Spritzgussproben aus demselben Material beobachtet.
- Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den FEM-Simulationen belegt, dass die Füllstoff-Matrix-Haftung von Verbundwerkstoffen aus PA und Glas durch Feuchtigkeit und erhöhte Temperaturen abnimmt und bietet eine Möglichkeit, die Grenzschichthaftung zu quantifizieren.
- Cerabead-Keramikkugeln besitzen eine raue Oberflächenstruktur. Zusätzlich zu chemischen Wechselwirkungen tritt deshalb eine mechanische Verklammerung des Matrixmaterials an der Füllstoffoberfläche auf und führt dazu, dass die Haftung weniger stark durch Temperatur oder Feuchtigkeitseinwirkung beeinflusst wird.
- Die Einarbeitung von Füllstoffen in die Kunststoffpartikel verbessert die Homogenität der Füllstoffverteilung und reduziert den Orientierungseffekt von Fasern. Es lassen sich auch kleinere Füllstoffe ($d_{50} < 15 \mu\text{m}$) verarbeiten. Die Füllstoff-Matrix-Haftung kann durch die Einarbeitung vor der Verarbeitung geringfügig verbessert werden.

- Die Wärmeformbeständigkeit kann mit Fasern und sphärischen Füllstoffen deutlich erhöht werden. Während mit Fasern Anisotropieeffekte hinsichtlich der Wärmeformbeständigkeit auftreten, besitzen LS-Materialien mit sphärischen Füllstoffen isotrope Eigenschaften. Mit Cerabeads wird eine höhere Wärmeformbeständigkeit und ein höheres E-Modul bei erhöhter Umgebungstemperatur erreicht im Vergleich zu Glaskugeln. Es wird vermutet, dass Cerabeads zusätzlich zur mechanischen Dehnungsbehinderung eine Änderung der Kristallstruktur des Polyamidwerkstoffs bewirken, die die Wärmeformbeständigkeit und Steifigkeit des Verbundwerkstoffes weiter erhöht.
- Bei schlechter Füllstoff-Matrix-Haftung kann es bereits bei relativ geringer Belastung der Bauteile zur Ablösung der Füllstoffpartikel vom Matrixmaterial kommen, sodass die Bauteilsteifigkeit nach vorausgehender Belastung sinkt und die Bauteile „weich“ werden. Dieses Verhalten wurde für glaskugelgefülltes Polyamid festgestellt.
- Sphärische Füllstoffe senken die Dauerfestigkeit, selbst wenn die Zugfestigkeit bei quasistatischer Belastung höher ist. Spannungsspitzen, die von den Füllstoffpartikeln verursacht werden, führen bei zyklischer Belastung zu früherem Materialversagen. Gleichzeitig senken sphärische Füllstoffe bei guter Füllstoff-Matrix-Haftung jedoch die plastische Deformation des Probekörpers mit zunehmender Anzahl an Lastzyklen und können somit eine unzulässig große Verformung des Bauteils durch zyklische Beanspruchung verhindern.
- Trockenmischung mit kostengünstigen Füllstoffen wie z.B. Cerabeads bieten ein erhebliches Kostensenkungspotenzial. Die PA613-Trockenmischung mit 25 Vol-% Cerabeads, aus der das Case-Study-Bauteil gefertigt wurde, senkt die Materialkosten für die Bauteilfertigung um ca. 20 % verglichen mit dem ungefüllten Material.

Diese Erkenntnisse können dazu eingesetzt werden, zukünftig ein breiteres Anwendungsfeld für das Lasersinterverfahren zu erschließen und Funktionsbauteile aus gefüllten Materialien auszulegen und zu fertigen. Die neu entwickelten Materialien bieten bessere Eigenschaften als die kommerziell verfügbaren Materialien, die als Benchmark genutzt wurden. Zusätzlich können die Erkenntnisse als Basis für die Herstellung und Verarbeitung von Lasersintermaterialien mit anderen Additiven beziehungsweise Füllstoffen dienen. Hierzu zählen beispielsweise flammgeschützte LS-Materialien oder Materialien mit bioresorbierbaren oder aktiven Füllstoffen für medizintechnische Anwendungen. Da die Untersuchungen die Wichtigkeit der Füllstoff-Matrix-Haftung insbesondere bei der Verwendung von sphärischen Füllstoffen aufgezeigt haben, bietet dieses Thema einen Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen. So könnte beispielsweise eine Kombination von optimierten Silanbeschichtungen und strukturierten bzw. rauen Füllstoffoberflächen untersucht werden, um gleichzeitig die mechanische und die chemische Adhäsion zu verbessern.

12 Quellenverzeichnis

12.1 Zeitschriftenaufsätze, Bücher, Hochschulschriften und Internetquellen

- [3D 21] Additive manufacturing trend report 2021: 3D printing market growth in the year of the COVID-19, Internet, (<https://www.hubs.com/get/trends/>)
- [3D 22] 3D Printing Trend Report 2022: Market changes and technological shifts in the 3D printing market, Internet, (<https://www.hubs.com/get/trends/>)
- [3M 22] 3M™ Glass Bubbles: Start something big, by thinking small., Internet, (https://www.3mdeutschland.de/3M/de_DE/p/d/b40064613/)
- [Abt20] Abts, Georg: Kunststoff-Wissen für Einsteiger: Grundlagen, Eigenschaften und Recycling polymerer Werkstoffe, 4., aktualisierte und erweiterte Auflage, München, Hanser, 2020
- [AKD10] Athreya, Siddharth Ram; Kalaitzidou, Kyriaki, et al.: Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering, In: *Materials Science and Engineering: A* (Bd. 527), 10-11, S. 2637–2642
- [AKD11] Athreya, Siddharth Ram; Kalaitzidou, Kyriaki, et al.: Mechanical and microstructural properties of Nylon-12/carbon black composites: Selective laser sintering versus melt compounding and injection molding, In: *Composites Science and Technology* (Bd. 71), H. 4, S. 506–510
- [ALM21] Laser Sintering Material Specifications HP 11-30, Internet, (https://www.advancedlasermaterials.com/wp-content/uploads/2021/05/HP-11-30-Data-Sheet-2021.pdf?__hstc=158271973.17e0edbf01403be083648cf3a7696de5.1717149624918.1717152231696.1717161999945.3&__hssc=158271973.1.1717161999945&__hsfp=4188842762)
- [Als00] Alscher, Gabriele: Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern. Zugl.: Essen, Univ., Diss., 2000, Aachen, 2000, Internet, 2000
- [ATY+18] Arai, S.; Tsunoda, S., et al.: Effects of short-glass-fiber content on material and part properties of poly(butylene terephthalate) processed by selective laser sintering, In: *Additive Manufacturing* (Bd. 21), S. 683–693
- [ATY+19] Arai, S.; Tsunoda, S., et al.: Effect of anisotropy in the build direction and laser-scanning conditions on characterization of short-glass-fiber-reinforced PBT for laser sintering, In: *Optics & Laser Technology* (Bd. 113), S. 345–356
- [BBD+19] Benedetti, L.; Brulé, B., et al.: Mechanical Performance of Laser Sintered Poly(Ether Ketone Ketone) (PEKK), Bd. 30, In: Laboratory for Freeform

- Fabrication and University of Texas at Austin (Hrsg.): Solid Freeform Fabrication 2019 - Proceedings, 2019, S. 721–734
- [BBO+13] Baur, Erwin; Brinkmann, Sigrid, et al.: Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 31. Ausgabe, [komplett überarb., aktualisiert und zum ersten Mal in Farbe], München, Hanser, 2013
- [BBW+13] Breuninger, Jannis; Becker, Ralf, et al.: Generative Fertigung mit Kunststoffen, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [BDO+22] Baur, Erwin; Drummer, Dietmar, et al.: Saechtling Kunststoff-Handbuch, 32., aktualisierte Auflage, München, Hanser, 2022
- [Bec16] Becker, Antonio F. A.; Prof. Dr.-Ing. K. Wegener (Mitarb.): Characterization and prediction of SLS processability of polymer powders with respect to powder flow and part warpage. Dissertation, Zürich, 2016, Internet, 2016
- [BGH+13] Bai, Jiaming; Goodridge, Ruth D., et al.: Improving the mechanical properties of laser-sintered polyamide 12 through incorporation of carbon nanotubes, In: *Polymer Engineering and Science* (Bd. 53), H. 9, S. 1937–1946
- [BGH+17] Bai, Jiaming; Goodridge, Ruth D., et al.: Processing and characterization of a polylactic acid/nanoclay composite for laser sintering, In: *Polymer Composites* (Bd. 38), H. 11, S. 2570–2576
- [Bla12] Blattmeier, Monika: Strukturanalyse von lasergesinterten Schichtverbunden mit werkstoffmechanischen Methoden, Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag, 2012
- [BÖI03] BÖING, Jürgen: Modifizierung von Glas- und Titanoberflächen zur Verbesserung der Biokompatibilität. Dissertation, Aachen, 2003, Internet, 2003
- [Bon14] Bonnet, Martin: Kunststofftechnik, Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014
- [BRR14] Bürgel, Ralf (Hrsg.); Richard, Hans Albert (Hrsg.); Riemer, Andre (Hrsg.): Werkstoffmechanik, Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014
- [BSL+15] Blümel, Christina; Sachs, Marius, et al.: Increasing flowability and bulk density of PE-HD powders by a dry particle coating process and impact on LBM processes, In: *Rapid Prototyping Journal* (Bd. 21), H. 6, S. 697–704
- [Bun16] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe - TRGS 905, Internet, (<https://www.baua.de>)
- [BW98] Baumann, F.; Wilczok, N.: Herstellung von Polyamid-Fällpulvern mit enger Korngrößenverteilung und niedriger Porosität. Veröffentlichungsnr. Patent DE 19708946 A1

- [BYS+17] Bai, Jiaming; Yuan, Shangqin, et al.: Toughening of polyamide 11 with carbon nanotubes for additive manufacturing, In: *Virtual and Physical Prototyping* (Bd. 12), H. 3, S. 235–240
- [CA20] Czelusniak, Tiago; Amorim, Fred L.: Selective laser sintering of carbon fiber–reinforced PA12: Gaussian process modeling and stochastic optimization of process variables, In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (Bd. 110), 7–8, S. 2049–2066
- [CBD+19] Chen, Binling; Berretta, Silvia, et al.: Characterisation of carbon fibre (Cf) - Poly Ether Ketone (PEK) composite powders for laser sintering, In: *Polymer Testing* (Bd. 76), S. 65–72
- [CBE+18] Chen, Binling; Berretta, Silvia, et al.: A primary study into graphene/polyether ether ketone (PEEK) nanocomposite for laser sintering, In: *Applied Surface Science* (Bd. 428), S. 1018–1028
- [CBR+99] Childs, T. H. C.; Berzins, M., et al.: Selective laser sintering of an amorphous polymer—simulations and experiments, In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* (Bd. 213), H. 4, S. 333–349
- [CD06] Chung, Haseung; Das, Suman: Processing and properties of glass bead particulate-filled functionally graded Nylon-11 composites produced by selective laser sintering, In: *Materials Science and Engineering: A* (Bd. 437), H. 2, S. 226–234
- [CDL+20] Chen, Binling; Davies, Richard, et al.: Laser sintering of graphene nanoplatelets encapsulated polyamide powders, In: *Additive Manufacturing* (Bd. 35), S. 101363
- [CL79] Christensen, R. M.; Lo, K. H.: Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models, In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (Bd. 27), H. 4, S. 315–330, (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022509679900322>)
- [CLW19] Chatham, Camden A.; Long, Timothy E., et al.: A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing, In: *Progress in Polymer Science* (Bd. 93), S. 68–95
- [CSR18] Cano, A. J.; Salazar, A., et al.: Effect of temperature on the fracture behavior of polyamide 12 and glass-filled polyamide 12 processed by selective laser sintering, In: *Engineering Fracture Mechanics* (Bd. 203), S. 66–80
- [CT23] Chatham, Camden A.; Talley, Samantha J.: Fundamentals of Polymer Crystallization in Laser Powder Bed Fusion for New Material Screening, Bd. 34, In: Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas

- (Hrsg.): Proceedings of the 34th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, 2023
- [CTL+22] Chen, Jiayao; Tan, Pengfei, et al.: High-strength light-weight aramid fibre/polyamide 12 composites printed by Multi Jet Fusion, In: *Virtual and Physical Prototyping* (Bd. 17), H. 2, S. 295–307
- [CWB+17] Chen, Binling; Wang, Yuan, et al.: Poly Aryl Ether Ketones (PAEKs) and carbon-reinforced PAEK powders for laser sintering, In: *Journal of materials science* (Bd. 52), H. 10, S. 6004–6019
- [CYJ+09] Chunze, Yan; Yusheng, Shi, et al.: A Nanosilica/Nylon-12 Composite Powder for Selective Laser Sintering, In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (Bd. 28), H. 23, S. 2889–2902
- [CZT+21] Chen, Hui; Zhu, Wei, et al.: Oriented structure of short fiber reinforced polymer composites processed by selective laser sintering: The role of powder-spreading process, In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* (Bd. 163), S. 103703
- [DEE+12] Domininghaus, Hans; Elsner, Peter, et al.: Kunststoffe, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2012
- [Del21] Delfs, Patrick: Dreidimensionale Oberflächenanalyse und Topografie-Simulation additiv hergestellter Laser-Sinter Bauteile. Dissertation, Paderborn, 2021, Internet, 2021
- [DGZ+19] Drummer, D.; Greiner, S., et al.: A novel approach for understanding laser sintering of polymers, In: *Additive Manufacturing* (Bd. 27), S. 379–388
- [DHM22] Dahlmann, R.; Haberstroh, E., et al.: Menges Werkstoffkunde Kunststoffe, 7., vollständig neu bearbeitete Auflage, München, Hanser, 2022
- [DLT+94] Dickens, Elmer D.; Lee, Biing L., et al.: Sinterable semi-crystalline powder and near-fully dense article formed therewith. Patentschrift, USA. Veröffentlichungsnr. 5,527,877, August 1994
- [DLW+19a] Dechet, M. A.; Lanzl, L.; Werner, Y.; Drummer, D.; Bück, A.; Peukert, W.; Schmidt, J.: Manufacturing and Application of PA11-Glass Fiber Composite Particles for Selective Laser Sintering, Proceedings of the 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, Vol 30, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2019
- [DLW+19b] Dechet, M. A.; Lanzl, L.; Wilden, A.; Sattes, M.-M.; Drummer, D.; Peukert, W.; Schmidt, J.: Manufacturing of Nanoparticle-Filled PA11 Composite Particles for Selective Laser sintering, Proceedings of the 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, Vol 30, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, 2019

- [DWD15] Drummer, D.; Wudy, K., et al.: Modelling of the aging behavior of polyamide 12 powder during laser melting process, In: AIP Publishing LLC (Hrsg.): PROCEEDINGS OF PPS-30, AIP Publishing LLC, 2015 (AIP Conference Proceedings), S. 160007
- [Dye22] DyeMansion GmbH: State-of-the-Art Surfacing: What current Technologies can achieve on Powder Bed Fusion Parts, Internet, (<https://dyemansion.com/download/gated/dyemansion-whitepaper-surfacing-en-22-09.pdf>)
- [DZL+04] Ding, Xuefeng; Zhao, Jingzhe, et al.: Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and in situ emulsion polymerization, In: *Materials Letters* (Bd. 58), H. 25, S. 3126–3130
- [EHE08] Eyerer, Peter (Hrsg.); Hirth, Thomas (Hrsg.); Elsner, Peter (Hrsg.): Polymer Engineering: Technologien und Praxis, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2008
- [Ehr11] Ehrenstein, Gottfried W.: Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung, 3. Aufl., München, Hanser, 2011
- [EOS14] EOS GmbH - Electro Optical Systems: EOS P396 Betriebsanleitung - Aufstellbedingungen, Kraillingen, Internet, (<https://my.eos.info/>)
- [EOS24] PA 3200 GF - Produkt-Beschreibung, Internet, 2024-05-31, (<https://www.eos.info/de-de/kunststoff-loesungen/kunststoff-materialien/datenblatt/mds-pa-3200-gf>)
- [EP07] Ehrenstein, Gottfried W.; Pongratz, Sonja: Beständigkeit von Kunststoffen, München, Hanser, 2007
- [Eur08] Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Internet, (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex%3A32008R1272>)
- [Evo22] Product Information INFINAM® PA 6005 P: POLYAMIDE-6X POWDER FOR ADDITIVE FABRICATION PROCESSES, Internet, (<https://www.infinam.com/en/3d-printing-materials/polymer-powders/polyamide-613/attachment/190755?rev=7e2c626d7d9f87931052033147cafe8d>)
- [Evo23] Evonik and LEHVOSS form strategic partnership for industrial 3D printing: LEHVOSS to create new LUVOSINT® formulations based on Evonik's PA613 polymer chemistry, Internet, 2023-09-07, (<https://www.infinam.com/en/evonik-and-lehvoss-form-strategic-partnership-for-industrial-3d-printing-217250.html>)

- [Evo24a] Aerosil 200: Silica-based rheologycontroladditive, Internet, (https://products.evonik.com/assets/or/ld/AERO-SIL_200_TDS_EN_EN_TDS_PV_52043839_en_GB_WORLD.pdf)
- [Evo24b] Evonik Industries AG: INFINAM® PA. POLYAMIDE 613 POWDERS (NYLONS), Internet, (<https://3d-printing.evonik.com/en/additive-manufacturing-materials/polymer-powders/polyamide-613>)
- [FAL23] Fischer, Andreas; Achten, Dirk, et al.: Kunststoff-Wissen für die additive Fertigung: Eigenschaften, Verarbeitung und Einsatzgebiete von Thermoplasten, München, Hanser, 2023
- [FMB95] Forderhase, Paul; McAlea, Kevin, et al.: The Development of a SLS Plastic Composite Material, In: SFF (Hrsg.): SFF Symposium Preceedings 1995, 1995, S. 287–297
- [Geb16] Gebhardt, Andreas: Additive Manufacturing: 3D Printing for Prototyping and Manufacturing, 5., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, München, Hanser, 2016
- [GKT16] Gebhardt, Andreas; Kessler, Julia, et al.: 3D-Drucken: Grundlagen und Anwendungen des Additive Manufacturing (AM), 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, München, Hanser, 2016
- [GRS+21] Gibson, Ian; Rosen, David, et al.: Additive Manufacturing Technologies, Cham, Springer International Publishing, 2021
- [GS97] Gibson, Ian; Shi, Dongping: Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process, In: *Rapid Prototyping Journal* (Bd. 3), H. 4, S. 129–136
- [GSA15] Grellmann, Wolfgang (Hrsg.); Seidler, Sabine (Hrsg.); Altstädt, Volker (Hrsg.): Kunststoffprüfung, 3., [aktualisierte] Aufl., München, Hanser, 2015
- [GSH+11] Goodridge, R. D.; Shofner, M. L., et al.: Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering, In: *Polymer Testing* (Bd. 30), H. 1, S. 94–100
- [GTH12] Goodridge, R. D.; Tuck, C. J., et al.: Laser sintering of polyamides and other polymers, In: *Progress in Materials Science* (Bd. 57), H. 2, S. 229–267
- [Has62] Hashin, Zvi: The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials, In: *Journal of Applied Mechanics* (Bd. 29), H. 1, S. 143–150
- [HG03] Hon, K.K.B.; Gill, T. J.: Selective Laser Sintering of SiC/Polyamide Composites, In: *CIRP Annals* (Bd. 52), H. 1, S. 173–176
- [HK76] Halpin, J. C.; Kardos, J. L.: The Halpin-Tsai equations: A review, In: *Polymer Engineering and Science* (Bd. 16), H. 5, S. 344–352

- [HLB+18] Heintl, M.; Laumer, T., et al.: Temperature-dependent optical material properties of polymer powders regarding in-situ measurement techniques in additive manufacturing, In: *Polymer Testing* (Bd. 71), S. 378–383
- [Hof22] Gloxil IM16K A, Internet, (<https://www.hoffmann-mineral.de/produkte/tailored-filler-solutions/gloxil>)
- [HS21] Hoffmann, Marcel André; Schönheit, Martin: How Does Additive Manufacturing Affect the Spare Parts Supply Chain? – A Literature Review, In: Fritzsche, Roy; Winter, Stefan; Lohmer, Jacob (Hrsg.): *Logistik in Wissenschaft und Praxis*, Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2021, S. 25–43
- [HS63] Hashin, Z.; Shtrikman, S.: A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials, In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (Bd. 11), H. 2, S. 127–140, (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022509663900607>)
- [ITO21] Naigai Cerabeads 60, Internet, (<http://www.itc-cera.co.jp/english/prod/index.html>)
- [JB11] Jebesen-Marwedel, Hans; Brückner, Rolf: *Glastechnische Fabrikationsfehler*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2011
- [JCL+20] Jin, Yipu; Chen, Ning, et al.: The selective laser sintering of a polyamide 11/BaTiO₃/graphene ternary piezoelectric nanocomposite, In: *RSC Advances* (Bd. 10), H. 35, S. 20405–20413
- [JHQ+17] Jing, Wu; Hui, Chen, et al.: Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder, In: *Materials & Design* (Bd. 116), S. 253–260
- [Jos19] Josupeit, Stefan: On the Influence of Thermal Histories within Part Cakes on the Polymer Laser Sintering Process. Dissertation, Paderborn, 2019, Internet, 2019
- [JP16] Jansson, Anton; Pejryd, Lars: Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering, In: *Additive Manufacturing* (Bd. 9), S. 7–13
- [JPR09] Jain, Prashant K.; Pandey, Pulak M., et al.: Selective laser sintering of clay-reinforced polyamide, In: *Polymer Composites* (2009), NA-NA
- [JST+15] Josupeit, Stefan; Schmid, Hans-Joachim, et al.: Powder ageing and material properties of laser sintered polyamide 12 using low refresh rates, In: Witt, Gerd; Wegner, Andreas; Sehr, Jan (Hrsg.): *Neue Entwicklungen in der Additiven Fertigung*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 63–78

-
- [JY19] Jianjun, Li; Yuxiang, Ou: Theory of flame retardation of polymeric materials, Berlin, Boston, De Gruyter, 2019
- [Kai21] Kaiser, Wolfgang: Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung, 5., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, München, Hanser, 2021
- [KBN+20] Khudiakova, A.; Berer, M., et al.: Systematic analysis of the mechanical anisotropy of fibre-reinforced polymer specimens produced by laser sintering, In: *Additive Manufacturing* (Bd. 36), S. 101671
- [KC04] Kim, J.; Creasy, T. S.: Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite, In: *Polymer Testing* (Bd. 23), H. 6, S. 629–636
- [Ker56] Kerner, E. H.: The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media, In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* (Bd. 69), H. 8, S. 808–813
- [KGS22] Kletetzka, Ivo; Gawlikowicz, Roland, et al.: Effects of spherical Fillers on the Processability and mechanical Properties of PA613 and PP-based Laser Sintering Dry Blends, Bd. 33, In: Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas at Austin (Hrsg.): Proceedings of the 33rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, 2022
- [KKM+23] Kletetzka, Ivo; Kosanke, Maren, et al.: Influence of the filler matrix adhesion and the effects of conditioning on tensile properties of laser sintered parts built with polyamide glass bead dry blends, In: Progress in Additive Manufacturing (Vol. 9), 2023, S. 1039-1048
- [KMN14] Koltzenburg, Sebastian; Maskos, Michael, et al.: Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [KNS23] Kletetzka, Ivo; Neitzel, Fabian., et al.: Assessing the Impact of the Powder Production Method on Ceramic-filled Polyamide Composites made by Laser Sintering, In: Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas (Hrsg.): Proceedings of the 34th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, 2023 (34).
- [KOO+17] Koo, J. H.; Ortiz, R., et al.: Polymer nanocomposites for laser additive manufacturing, In: Laser Additive Manufacturing, Elsevier, 2017, S. 205–235
- [KSS+17] Kleijnen, R. G.; Sesseg, J. P. W., et al.: Insights into the development of a short-fiber reinforced polypropylene for laser sintering, In: AIP (Hrsg.): AIP Conference Proceedings, Author(s), 2017 (AIP Conference Proceedings), S. 190002

- [KSW19] Kleijnen, R.; Schmid, M., et al.: Impact of Flow Aid on the Flowability and coalescence of Polymer Laser Sintering Powder, Bd. 30, In: Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas (Hrsg.): Proceedings of the 30th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF), Austin, Texas, 2019 (30).
- [Kum22] Kummert, C.; Hans-Joachim Schmid (Mitarb.): Über die thermischen und thermisch-oxidativen Einflüsse auf Lasersinter-Werkstoffe. Dissertation, Paderborn, 2022, Internet, 2022
- [KWS26] Kletetzka, I.; Wiebe, R.; Schmid, H.-J.: Composite powders for laser powder bed fusion of polymers: a comparative study of dry blending versus compounding and subsequent cryogenic milling. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2026, doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-025-17130-1>
- [LAN22] LANXESS: Product Information Milled Fiber, Internet, (https://techcenter.lanxess.com/scp/emea/en/docguard/LANXESS_-_Milled_Fiber_-_LXS-HPM-048EN_-_2020-12.pdf?docId=12813384)
- [LD21] Lanzl, Lydia; Drummer, Dietmar: Process Behavior of Short Glass Fiber Filled Systems during Powder Bed Fusion and Its Effect on Part Dimensions, In: *Polymers* (Bd. 13), H. 18
- [LN70] Lewis, T. B.; Nielsen, L. E.: Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites, In: *Journal of Applied Polymer Science* (Bd. 14), H. 6, S. 1449–1471
- [Loh19] Lohn, Johannes: Zum Laserstrahlschmelzen neuer Kunststoffmaterialien. Dissertation, Düren, 2019, Internet, 2019
- [LSB+15] Laumer, Tobias; Stichel, Thomas, et al.: Characterization of temperature-dependent optical material properties of polymer powders, In: , AIP Publishing LLC, 2015 (AIP Conference Proceedings), S. 160001
- [LSL+12] Laurati, M.; Sotta, P., et al.: Dynamics of Water Absorbed in Polyamides, In: *Macromolecules* (Bd. 45), H. 3, S. 1676–1687
- [LSP05] Loya, Karine; Senff, Holger, et al.: Process for the manufacture of polyamide-12 powder with a high melting point. Veröffentlichungsnr. US8124686B2, 2005
- [LWD20] Lanzl, Lydia; Wudy, Katrin, et al.: The effect of short glass fibers on the process behavior of polyamide 12 during selective laser beam melting, In: *Polymer Testing* (Bd. 83), S. 106313
- [LWG+19] Lanzl, Lydia; Wudy, Katrin, et al.: Selective laser sintering of copper filled polyamide 12: Characterization of powder properties and process behavior, In: *Polymer Composites* (Bd. 40), H. 5, S. 1801–1809

- [LZZ+19] Liu, Yanhui; Zhu, Lingjie, et al.: Microstructure and mechanical properties of reinforced polyamide 12 composites prepared by laser additive manufacturing, In: *Rapid Prototyping Journal* (Bd. 25), H. 6, S. 1127–1134
- [Mal07a] Mallick, P. K.: *Fiber-Reinforced Composites*, CRC Press, 2007
- [Mal07b] Mastersizer 2000 User Manual, Internet, (<https://www.malvernpanalytical.com/de/learn/knowledge-center/user-manuals/man0384en>)
- [Man77] Manera, M.: Elastic Properties of Randomly Oriented Short Fiber-Glass Composites, In: *Journal of Composite Materials* (1977), H. 11, S. 235–247
- [MBB97] McCrum, N. G.; Buckley, C. P., et al.: *Principles of polymer engineering*. Bucknall, 2nd ed., Oxford, England, Oxford University Press, 1997
- [MHS80] Meyer, K.-R.; Hornung, K.-H., et al.: Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Beschichtungsmitteln auf der Basis von Polyamiden mit mindestens 10 aliphatisch gebundenen Kohlenstoffatomen pro Carbonamidgruppe. Veröffentlichungsnr. Patent DE 29'06'647 B1
- [MMP07] Mazzoli, Alida; Moriconi, Giacomo, et al.: Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering, In: *Materials & Design* (Bd. 28), H. 3, S. 993–1000
- [Mon22] Moneke, Martin: *Kunststoffwerkstoffe: Fachbuch für Lehre und Praxis*, München, Hanser, 2022
- [MPS14] Mousa, Alkhair A.; Pham, Duc T., et al.: Preprocessing studies for selective laser sintering of glass beads-filled PA12, In: *International Journal of Rapid Manufacturing* (Bd. 4), H. 1, S. 28
- [MS16] Maier, Ralph-Dieter (Hrsg.); Schiller, Michael (Hrsg.): *Handbuch Kunststoff-Additive*, 4., vollständig neu bearbeitete Auflage, München, Hanser, 2016
- [Nel93] Nelson, J. C.: *Selective laser sintering: a definition of the process and an empirical sintering model*. Dissertation, Austin, Texas, 1993, Internet, 1993
- [Neu17] Neugebauer, Fabian; PLOSHIKHIN, Vasily (Mitarb.); WITT, Gerd (Mitarb.): *Material- und Prozessmodellierung zur effizienten FEM-Berechnung der Verzugsentstehung beim Laser-Sintern von teilkristallinen Thermoplasten*. Dissertation, Bremen, 2017, Internet, 2017
- [NL94] Nielsen, Lawrence E.; Landel, Robert F.: *Mechanical properties of polymers and composites*, 2. ed., rev. and expanded., New York, NY, M. Dekker, 1994
- [NXB+93] Nelson, J. Christian; Xue, Samuel, et al.: Model of the selective laser sintering of bisphenol-A polycarbonate, In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (Bd. 32), H. 10, S. 2305–2317

- [OM95] Osswald, Tim A.; Menges, Georg: Materials science of polymers for engineers, Munich, Hanser, 1995
- [Oss06] Osswald, Tim A.: International plastics handbook: The resource for plastics engineers, 1st ed., Munich, Cincinnati, Hanser, 2006
- [PKS85] Poeschel, Eva; Köhling, Alfons, et al.: Faser- und Füllstoffe, Sankt Augustin, Hauptverb. der gewerbl. Berufsgenossenschaften, 1985
- [Por24] Poraver Blähglas, Internet, 2024, (<https://poraver.com/poraver/>)
- [Pot20] Potters Industries: Spheriglass® 3000E CP03, Internet, (www.pottersindustries.com)
- [Pot22] Potters Industries: Spheriglass Solid Glass Microspheres, Internet, (<https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/tds-potters-spheriglass.pdf>)
- [PYO+00] Pan, Yu-Xun; Yu, Zhong-Zhen, et al.: A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization, In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (Bd. 38), H. 12, S. 1626–1633
- [QCW17] Qi, Fangwei; Chen, Ning, et al.: Preparation of PA11/BaTiO₃ nanocomposite powders with improved processability, dielectric and piezoelectric properties for use in selective laser sintering, In: *Materials & Design* (Bd. 131), S. 135–143
- [Rad23] Radim Opacity, ITOCHU Europe PLC: Cerabeads as filler material for additive manufacturing (3D-Printing) of polymers. E-Mail, 2023-01-31. Ivo Kletetzka (Adressat)
- [Rei16] Reinhardt, Thomas; Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt (Mitarb.): Entwicklung einer ganzheitlichen Verfahrenssystematik bei der Qualifizierung neuer Werkstoffe für das Laser-Sintern am Beispiel Polypropylen. Dissertation, Duisburg-Essen, 2016, Internet, 2016, (https://duepublico2.uni-due.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00041992/Reinhardt_Diss.pdf)
- [Rei19] Reiher, Thomas: Intelligente Optimierung von Produktgeometrien für die additive Fertigung. Dissertation, Paderborn, 2019, Internet, 2019
- [Rie11] Rietzel, Dominik: Werkstoffverhalten und Prozessanalyse beim Laser-Sintern von Thermoplasten. Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2011, Erlangen, 2011, Internet, 2011
- [RKK+22a] Rüther, Moritz; Klippstein, Helge, et al.: Innovative Werkstoffherstellung für das Polymer Laser Sintern – Teil 1, In: *Werkstoffe* (Bd. 2022), H. 5, S. 28–29, (<https://werkstoffzeitschrift.de/innovative-werkstoffherstellung-fuer-das-polymer-laser-sintern-teil-1/>)

- [RKK+22b] Rütter, Moritz; Klippstein, Helge, et al.: Innovative Werkstoffherstellung für das Polymer Laser Sintern – Teil 2, In: *Werkstoffe* (Bd. 2022), H. 5, S. 28–29, (<https://werkstoffzeitschrift.de/innovative-werkstoffherstellung-fuer-das-polymer-laser-sintern-teil-2/>)
- [RKP+23] Rütter, Moritz; Klippstein, S. Helge, et al.: Flowability of polymer powders at elevated temperatures for additive manufacturing, In: *Powder Technology* (Bd. 422), S. 118460
- [Rüs15] Rüsenberg, Stefan: Prozessqualifizierung zur verlässlichen Herstellung von Produkten im Polymer Lasersinterverfahren. Dissertation, 2015, Internet, 2015
- [SAK+21] Sivadas, B. O.; Ashcroft, I., et al.: Laser sintering of polymer nanocomposites, In: *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* (Bd. 4), H. 4, S. 277–300
- [Sar01] Sartorius: YDK 01, YDK 01-0D, YDK 01LP - Dichtebestimmungsset Betriebsanleitung. Göttingen, 2001
- [SAW14] Schmid, Manfred; Amado, Antonio, et al.: Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering, In: *Journal of Materials Research* (Bd. 29), H. 17, S. 1824–1832
- [SAW15] Schmid, Manfred; Amado, Antonio, et al.: Polymer powders for selective laser sintering (SLS), In: AIP (Hrsg.): AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 2015 (AIP Conference Proceedings), S. 160009
- [Sch05] Schneider, Hartmut (Hrsg.): Mullite, Weinheim, Wiley-VCH, 2005
- [Sch19] Schulze, Dietmar: Pulver und Schüttgüter, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2019
- [Sch22] Schmid, Manfred: Lasersintern (LS) mit Kunststoffen, München, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2022
- [Sch23] Schmid, Hans-Joachim: Vorlesung Additive Fertigung 1: Kapitel 2 - Pulverbettverfahren. 2023
- [Scu21] The State of 3D Printing: 2021 Edition, Internet, (<https://www.sculpteo.com/de/ebooks/state-of-3d-printing-report-2021/>)
- [Scu22] The State of 3D Printing: 2022 Edition, Internet, (<https://www.sculpteo.com/de/ebooks/state-of-3d-printing-report-2022/>)
- [SDG+19] Schmidt, J.; Dechet, M. A., et al.: Characterization of Polymer Powders for Laser Sintering, In: Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas at Austin (Hrsg.): Solid Freeform Fabrication 2019 - Proceedings, 2019, S. 779–789

- [Sig22] Silibeads Solid: durable and resilient products, Internet, (https://www.sig-mund-lindner.com/wp-content/uploads/2018/09/SiLibeads_Solid_de.pdf)
- [SKK+19] Stephan, Peter; Kabelac, Stephan, et al.: VDI-Wärmeatlas, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2019
- [SLP09] Salmoria, G. V.; Leite, J. L., et al.: The microstructural characterization of PA6/PA12 blend specimens fabricated by selective laser sintering, In: *Polymer Testing* (Bd. 28), H. 7, S. 746–751
- [SPL+11] Salmoria, Gean V.; Paggi, Rodrigo A., et al.: Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite manufactured by selective laser sintering, In: *Polymer Testing* (Bd. 30), H. 6, S. 611–615
- [SS02] Schmachtenberg, Ernst; Seul, T.: Model of isothermic laser-sintering, In: *Plastics, virtual gold : Conference proceedings ; annual technical conference*, Brookfield, Conn., Society of Plastics Engineers, 2002 (Technical papers / Society of Plastics Engineers, vol. 60).
- [SSB+15] Schmidt, Jochen; Sachs, Marius, et al.: A novel process route for the production of spherical SLS polymer powders, In: , AIP Publishing LLC, 2015 (AIP Conference Proceedings), S. 160011
- [Sym23] Partikelformanalyse, Internet, (<https://www.sympatec.com/de/partikelmess-technik/glossar/partikelform/>)
- [SZ08] Shi, Yu; Zhang, Yuwen: Simulation of random packing of spherical particles with different size distributions, In: *Applied Physics A* (Bd. 92), H. 3, S. 621–626
- [TBP+21] Tamburrino, F.; Barone, S., et al.: Post-processing treatments to enhance additively manufactured polymeric parts: a review, In: *Virtual and Physical Prototyping* (Bd. 16), H. 2, S. 221–254
- [The24] Paralleler Doppelschnecken-Extruder Process 11, Internet, (<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600>)
- [Tho19] Thomason, J. L.: Glass fibre sizing: A review. In *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019
- [TWW+19] Tarasova, Anna; Wegner, Andreas, et al.: Charakterisierung lasergesinterter Bauteile aus aluminiumverstärktem Polyamid 12 am Beispiel von Schiffsmodellpropellern, In: Kynast, Michael; Eichmann, Michael; Witt, Gerd (Hrsg.): *Rapid.Tech + FabCon 3.D International Hub for Additive Manufacturing: Exhibition + Conference + Networking*, München, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2019, S. 211–227
- [TZZ20a] Tan, Lisa Jiaying; Zhu, Wei, et al.: Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing, In: *Advanced Functional Materials* (Bd. 30), H. 43, S. 2003062

-
- [TZZ20b] Tan, Lisa Jiaying; Zhu, Wei, et al.: Development of organically modified montmorillonite/polypropylene composite powders for selective laser sintering (Bd. 369), S. 25–37
- [vVv15] van den Eynde, Michael; Verbelen, Leander, et al.: Assessing polymer powder flow for the application of laser sintering, In: *Powder Technology* (Bd. 286), S. 151–155
- [WBZ+10] Wang, Jian Hong; Bai, Pei Kang, et al.: Processing and Characterization of Core-Shell PA12/Silica Composites Produced by Selective Laser Sintering, In: *Advanced Materials Research* (160-162), S. 756–761
- [WDK+14] Wudy, K.; Drummer, D., et al.: Influence of degradation behavior of polyamide 12 powders in laser sintering process on produced parts, In: American Institute of Physics (Hrsg.): PROCEEDINGS OF PPS-29, American Institute of Physics, 2014 (AIP Conference Proceedings), S. 691–695
- [WJG+19] Wang, Xinhua; Jiao, Qingze, et al.: Controllable preparation of polyamide 12@SiO₂ composite powders, In: *Polymer Composites* (Bd. 40), H. 3, S. 1251–1257
- [WLD16] Wudy, Katrin; Lanzl, Lydia, et al.: Selective Laser Sintering of Filled Polymer Systems: Bulk Properties and Laser Beam Material Interaction, In: *Physics Procedia* (Bd. 83), S. 991–1002
- [Wor14] Elimination of asbestos related diseases, Internet, (<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/340579/WHO-FWC-PHE-EPE-14.01-eng.pdf?sequence=1>)
- [Wor24] Asbestos, Internet, (<https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/asbestos>)
- [Xan05] Xanthos, Marino: Functional Fillers for Plastics, Weinheim, Wiley, 2005
- [YBC+16a] Yuan, Shangqin; Bai, Jiaming, et al.: Highly enhanced thermal conductivity of thermoplastic nanocomposites with a low mass fraction of MWCNTs by a facilitated latex approach, In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (Bd. 90), S. 699–710
- [YBC+16b] Yuan, Shangqin; Bai, Jiaming, et al.: Material Evaluation and Process Optimization of CNT-Coated Polymer Powders for Selective Laser Sintering, In: *Polymers* (Bd. 8), H. 10
- [YHX+11] Yan, Chunze; Hao, Liang, et al.: Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering, In: *Composites Science and Technology* (Bd. 71), H. 16, S. 1834–1841

- [YSC+19] Yuan, Shangqin; Shen, Fei, et al.: Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications, In: *Progress in Polymer Science* (Bd. 91), S. 141–168
- [YSY+09] Yan, Chun-Ze; Shi, Yu-Sheng, et al.: Preparation and Selective Laser Sintering of Nylon-12-Coated Aluminum Powders, In: *Journal of Composite Materials* (Bd. 43), H. 17, S. 1835–1851
- [YSY10] Yang, Jinsong; Shi, Yusheng, et al.: Selective laser sintering of polyamide 12/potassium titanium whisker composites, In: *Journal of Applied Polymer Science* (Bd. 117), H. 4, S. 2196–2204
- [YZC+18] Yuan, Shangqin; Zheng, Yun, et al.: Electrical and thermal conductivities of MWCNT/polymer composites fabricated by selective laser sintering, In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (Bd. 105), S. 203–213
- [ZCW+15] Ziegelmeier, Stefan; Christou, Panagiotis, et al.: An experimental study into the effects of bulk and flow behaviour of laser sintering polymer powders on resulting part properties, In: *Journal of Materials Processing Technology* (Bd. 215), S. 239–250
- [ZGB+20] Zhang, Hui; Guo, Yanling, et al.: Effects of Ingredient Proportions on the Performance of α -Cellulose/PLA Mixtures Used for Laser Sintering, In: *Bio-Resources* (2020), 5886-5898
- [ZLC12] ZHU, M.; LERUM, M. Z.; CHEN, W.: How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica. In: the ACS journal of surfaces and colloids, 2012, S. 416–423
- [ZOO+19] Zanjani, Jamal Seyyed Monfared; Oğuz, Oğuzhan, et al.: Polymer Composites Containing Functionalized Nanoparticles and the Environment, In: Pielichowski, Krzysztof; Majka, Tomasz (Hrsg.): *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles : Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier, 2019, S. 437–466
- [ZYS+16] Zhu, Wei; Yan, Chunze, et al.: A novel method based on selective laser sintering for preparing high-performance carbon fibres/polyamide12/epoxy ternary composites, In: *Scientific reports* (Bd. 6), S. 33780
- [ZZL+06] Zheng, Haizhong; Zhang, Jian, et al.: Effect of core–shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al₂O₃/polystyrene composite prepared by SLS, In: *Materials Letters* (Bd. 60), 9-10, S. 1219–1223

12.2 Normen

- [DIN EN ISO 17295] Norm 17295: Additive Fertigung - Grundsätze - Positionierung, Koordinaten und Ausrichtung des Bauteils, 2023
- [DIN EN ISO 1110] Norm 1110: Kunststoffe – Polyamide – Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern, 2019
- [DIN EN ISO 1133] Norm 1133: Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) und Schmelze-Massefließrate (MFR) von Thermoplasten, 2009
- [DIN EN ISO 11357-3] Norm 11357-3: Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie, 2018
- [DIN EN ISO 1183-1] Norm 1183-1: [sar, 2019
- [DIN EN ISO 16392-2] Norm 16392-2: Kunststoffe – Polyamid (PA)-Formmassen für das Spritzgießen und die Extrusion – Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften, 2017
- [DIN EN ISO 19069-2] DIN EN ISO Norm 19069-2: Kunststoffe – Polypropylen (PP)-Formmassen – Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften, 2020
- [DIN EN ISO 291] DIN EN ISO Norm 291: Kunststoffe – Normalklimate für Konditionierung und Prüfung, 2008
- [DIN EN ISO 3451-1] DIN EN ISO Norm 3451-1: Kunststoffe - Bestimmung der Asche - Teil 1: Allgemeine Verfahren, 2019
- [DIN EN ISO 527] DIN EN ISO Norm 527: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften, 2019
- [DIN EN ISO 75-1] DIN EN ISO Norm 75-1: Kunststoffe – Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren, 2020
- [DIN EN ISO 75-2] DIN EN ISO Norm 75-2: Kunststoffe – Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur – Teil 2: Kunststoffe und Hartgummi, 2013
- [DIN EN ISO/ASTM 52900] DIN EN ISO/ASTM Norm 52900: Additive Fertigung – Grundlagen – Terminologie, 2022
- [DIN EN ISO/ASTM 52925] DIN EN ISO/ASTM Norm 52925: Additive Fertigung von Polymeren – Ausgangsmaterialien – Qualifizierung von Materialien für das laserbasierte Pulverbettsschmelzen von Teilen, 2023

- [ISO 13322-2] ISO Norm 13322-2: Particle size analysis — Image analysis methods — Part 2: Dynamic image analysis methods, 2021
- [ISO 60] ISO Norm 60: Kunststoffe - Bestimmung der scheinbaren Dichte von Formmassen, die durch einen gegebenen Trichter abfließen können (Schüttdichte), 2023
- [VDI 3405 Blatt 1.1] VDI Norm 3405 Blatt 1.1: Additive Fertigungsverfahren Laser-Sintern von Kunststoffbauteilen Materialqualifizierung, 2018

12.3 Studentische Arbeiten

Die nachfolgend aufgelisteten studentischen Arbeiten wurden im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT) der Universität Paderborn angefertigt. Die Definition der Aufgabenstellung, die Bearbeitung und Auswertung sowie die Interpretation und Visualisierung der Ergebnisse erfolgten unter wissenschaftlicher Anleitung durch den Verfasser dieser Dissertation. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind teilweise in diese Dissertation eingeflossen.

- [Bri24] Brinkhoff, F. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Charakterisierung und Modellierung des Einflusses der Umgebungstemperatur auf die mechanischen Eigenschaften lasergesinterter Verbundwerkstoffe, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Studienarbeit, 2024
- [Ern24] Ernst, T. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Untersuchung der Ermüdungseigenschaften und Versagensmechanismen von gefüllten Lasersinterbauteilen, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Studienarbeit, 2024
- [Gaw21] Gawlikowicz, R. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Untersuchung von Polymer-Dry-Blends und Bewertung ihrer Verarbeitungseigenschaften für den Lasersinterprozess, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Studienarbeit, 2021
- [Han22] Hanselle, F. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Untersuchung und Modellierung der Materialeigenschaften von glaskugelgefüllten, im Lasersinterprozess verarbeiteten Dry-Blends, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Masterarbeit, 2022
- [Kos22] Kosanke, M. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Oberflächenmodifikation von Glaskugeln zur Verbesserung der Adhäsion im Lasersinterverfahren, Lehrstuhl

für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Masterarbeit, 2022

- [Sch23] Schröder, D. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Untersuchung und Modellierung der Materialeigenschaften von lasergesintertem Polyamid 11 Pulver mit ein-compoundierten Carbonfasern, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Bachelorarbeit, 2023
- [Tsc23] Tschöpe, J.-C. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Selektives Lasersintern mit glasfaserverstärkten Kunststoff-Dry-Blends – Analyse von Verarbeitbarkeit und Bauteileigenschaften im Vergleich zu partikelgefüllten Kunststoffpulvern, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Bachelorarbeit, 2023
- [Wie23] Wiebe, R. (Betreuer: Ivo Kletetzka): Qualifizierung des kryogenen Mahlens zur Herstellung von gefüllten Kunststoffpulvern für das Lasersinterverfahren, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik (PVT), Universität Paderborn, unveröffentlichte Studienarbeit, 2023

Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten

In Ergänzung zu meinem Antrag auf Zulassung zur Promotion in der Fakultät für Maschinenbau der Universität Paderborn erkläre ich gemäß §11 der Promotionsordnung und unter Beachtung der Regelung zur Zitation studentischer Arbeiten:

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, und ich habe keine anderen als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind Inhalte studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

Ich habe die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen“ zitiert.

Ort, Datum:

Unterschrift

13 Anhang

13.1 XPS-Analyse eigener Silanbeschichtung

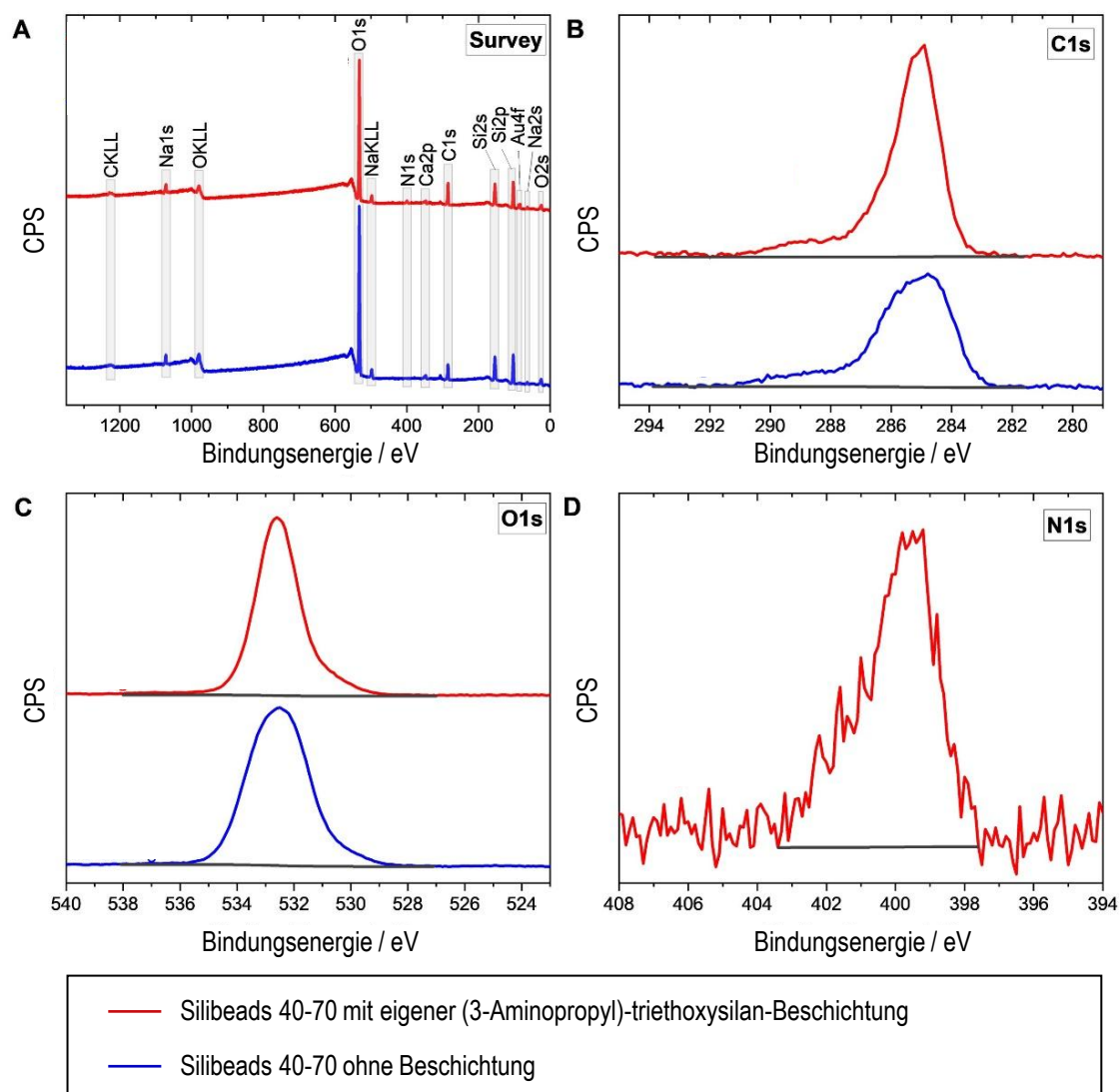


Abbildung 104: XPS-Übersichtsspektrum (A) und HR-Spektren im C1s-Bereich (B) sowie im O1s-Bereich (C) für die Silibeads 40-70 vor (blau) und nach (rot) dem Aufbringen einer (3-Aminopropyl)-triethoxysilan-Beschichtung. Das XPS-HR-Spektrum im N1s-Peak-Bereich wird für die beschichteten Silibeads 40-70 gezeigt (D). [KKM+23]

13.2 Hausnerfaktoren und Schütt- und Stampfdichten

Tabelle 13-1: Hausnerfaktoren PA613-Trockenmischungen

Füllstoff	d50 / I50 Füllstoff		Füllstoffvolumenanteil			
			0 %	20 %	40 %	100 %
SiLiBeads 40 - 70 unbeschichtet	57,99 µm	Hausner	1,189	1,156	1,140	1,163
		rel. Schüttdichte	0,416	0,445	0,475	0,547
		rel. Stampfdichte	0,495	0,514	0,541	0,636
SiLiBeads 40 - 70 Si3	58,18 µm	Hausner	1,189	1,150	1,140	1,126
		rel. Schüttdichte	0,416	0,452	0,473	0,548
		rel. Stampfdichte	0,495	0,520	0,537	0,617
iM16k Si	17,42 µm	Hausner	1,189	1,170	1,210	1,359
		rel. Schüttdichte	0,416	0,437	0,471	0,478
		rel. Stampfdichte	0,495	0,510	0,571	0,650
iM16k unbeschichtet	18,4 µm	Hausner	1,189	1,190	1,260	1,494
		rel. Schüttdichte	0,416	0,448	0,479	0,422
		rel. Stampfdichte	0,495	0,534	0,604	0,630
Cerabeads	91,31 µm	Hausner	1,189	1,180	1,160	1,131
		rel. Schüttdichte	0,416	0,424	0,450	0,526
		rel. Stampfdichte	0,495	0,506	0,523	0,595
Lanexess Glasfasern	139 µm	Hausner	1,189	1,200	1,246	1,285
		rel. Schüttdichte	0,416	0,393	0,308	0,318
		rel. Stampfdichte	0,495	0,467	0,384	0,409
Spherglass 3000 CP03	32 µm	Hausner	1,189	1,188	-	1,126
		rel. Schüttdichte	0,416	0,465	-	0,629
		rel. Stampfdichte	0,495	0,553	-	0,708
Silibeads 0-50 Si3	38,17 µm	Hausner	1,189	1,133	1,11	1,130
		rel. Schüttdichte	0,416	0,456	0,51	0,581
		rel. Stampfdichte	0,495	0,517	0,56	0,656
Glaskugeln Spherglass 5000 CP00	13 µm	Hausner	1,189	1,476	-	1,374
		rel. Schüttdichte	0,416	0,423	-	0,379
		rel. Stampfdichte	0,495	0,625	-	0,521
Glaskugeln Omicron NP2 P0	3,3 µm	Hausner	1,189	1,627	-	1,692
		rel. Schüttdichte	0,416	0,381	-	0,241
		rel. Stampfdichte	0,495	0,620	-	0,408
Poraver Blähglas gesiebt < 120 µm	79,69 µm	Hausner	1,189	1,210	-	1,251
		rel. Schüttdichte	0,416	0,418	-	0,368
		rel. Stampfdichte	0,495	0,506	-	0,460

Tabelle 13-2: Hausnerfaktoren PP-Trockenmischungen

Füllstoff	d50 / I50 Füllstoff		Füllstoffvolumenanteil			
			0 %	20 %	40 %	100 %
SiLibeads 40 - 70 unbeschichtet	57,99 µm	Hausner	1,325	1,280	1,265	1,163
		rel. Schüttdichte	0,398	0,429	0,451	0,547
		rel. Stampfdichte	0,527	0,549	0,571	0,636
SiLiBeads 40 - 70 Si3	58,18 µm	Hausner	1,325	1,293	1,238	1,126
		rel. Schüttdichte	0,398	0,429	0,459	0,548
		rel. Stampfdichte	0,527	0,555	0,568	0,617
iM16k si	17,42 µm	Hausner	1,325	1,291	1,271	1,359
		rel. Schüttdichte	0,398	0,452	0,495	0,478
		rel. Stampfdichte	0,527	0,583	0,629	0,650
iM16k unbeschichtet	18,4 µm	Hausner	1,325	1,313	1,347	1,494
		rel. Schüttdichte	0,398	0,412	0,431	0,422
		rel. Stampfdichte	0,527	0,541	0,580	0,630
Cerabeads	91,31 µm	Hausner	1,325	1,282	1,242	1,131
		rel. Schüttdichte	0,398	0,435	0,461	0,526
		rel. Stampfdichte	0,527	0,558	0,572	0,595

Tabelle 13-3: Hausnerfaktoren PA613-Pulver mit eingefälltem Füllstoff und Trockenmischungen gleicher Zusammensetzung

Pulver	d50 / I50 Füllstoff		Version 1	Version 2
Eingefällte Keramikugeln	29,31 µm	Hausner	1,147	1,107
		rel. Schüttdichte	0,345	0,282
		rel. Stampfdichte	0,396	0,312
Trockenmischung mit Keramikugeln	29,31 µm	Hausner	1,304	1,27
		rel. Schüttdichte	0,386	0,413
		rel. Stampfdichte	0,503	0,525

Tabelle 13-4: Hausnerfaktoren PA613-Pulver mit eincompoundiertem Füllstoff und Trockenmischung mit gleicher Zusammensetzung

		Füllstoffvolumenanteil	
Pulver	d50 / I50 Füllstoff		20 %
Trockenmischung Omicron NP2 P0	3,3 µm	Hausner	1,627
		rel. Schüttdichte	0,381
		rel. Stampfdichte	0,620
Compoundiert und Gemahlen Omicron NP2 P0	3,3 µm	Hausner	1,525
		rel. Schüttdichte	0,367
		rel. Stampfdichte	0,559
Compoundiert und Gemahlen Omicron NP2 P0 + Aerosil Fließhilfsmittel	3,3 µm	Hausner	1,323
		rel. Schüttdichte	0,424
		rel. Stampfdichte	0,561

Tabelle 13-5: Hausnerfaktoren Benchmarkpulver

Pulver	d50 / I50 Füllstoff		
EOS PA 3200 GF	54,3 µm	Hausner	1,161
		rel. Schüttdichte	0,459
		rel. Stampfdichte	0,533
EOS ALM HP 11-30	36,0 µm	Hausner	1,333
		rel. Schüttdichte	0,345
		rel. Stampfdichte	0,471

13.3 Baujoblayout zur Parameterentwicklung

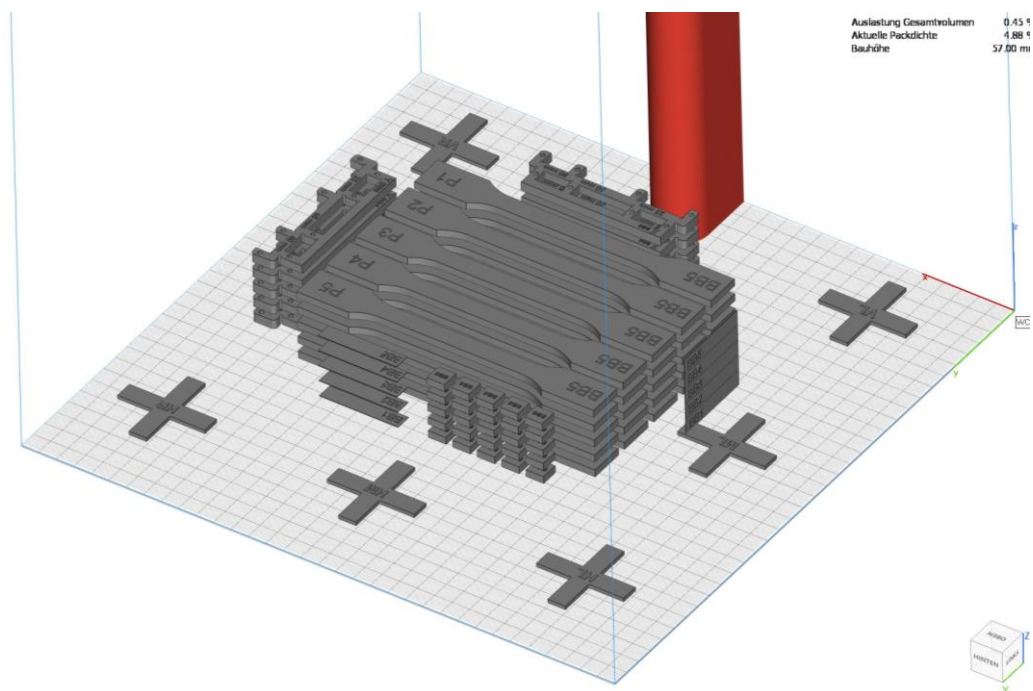


Abbildung 105: Baujoblayout zur Parameterentwicklung für gefülltes Material auf EOS P3-Systemen mit Curlingkreuzen und 5 Lagen Prüfkörpern

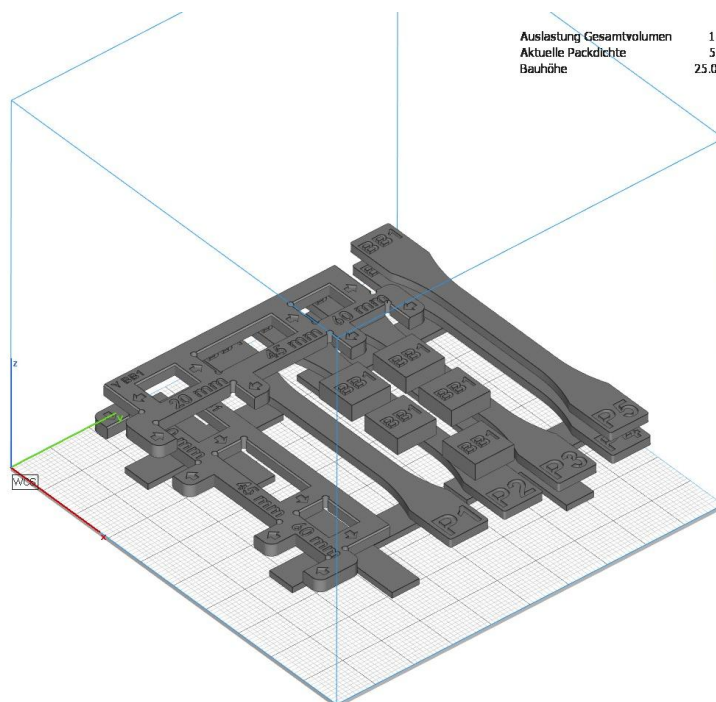


Abbildung 106: Baujoblayout zur Parameterentwicklung für gefülltes Material auf dem AMCM-System mit Curlingkreuzen und einer dargestellten Lage Prüfkörpern

13.4 LS-Parameter für ungefülltes Matrixmaterial

Tabelle 13-6: Optimierte LS-Parameter für ungefüllte Matrixmaterialien

Parameter	PA613 – Evonik INFINAM® PA 6005 P ungefüllt	PP – BASF Ultrasint PP nat 01 ungefüllt
Schichtdicke / μm	120	120
Temperaturen		
Pulverbett / °C	206	138
Entnahmekammer / °C	140	115
Globale Strahlverschiebung und Skalierungsfaktoren		
Beam-Offset global / mm	0,351	0,440
Skallierungsfaktor XY	3,97 %	3,65 %
Skallierungsfaktor Z	2,54 %	
Laserparameter Hatch		
Laserleistung / W	38	27,5
Scangeschwindigkeit / (mm/s)	4750	4750
Hatchabstand / mm	0,25	0,25
Offset / mm	0,3	0,3
Laserparameter Kontur		
Laserleistung / W	24 / 24	20 / 20
Scangeschwindigkeit / (mm/s)	3000	3000
Offset (Kontur 1 / Kontur 2) / mm	0,15 / 0	0,15 / 0
Beschichtungsparameter		
Beschichtungsgeschwindigkeit / (mm/s)	150	120
Klingengeometrie	rund	rund

13.5 Ergebnisse der Verarbeitungsversuche und Parameterentwicklung

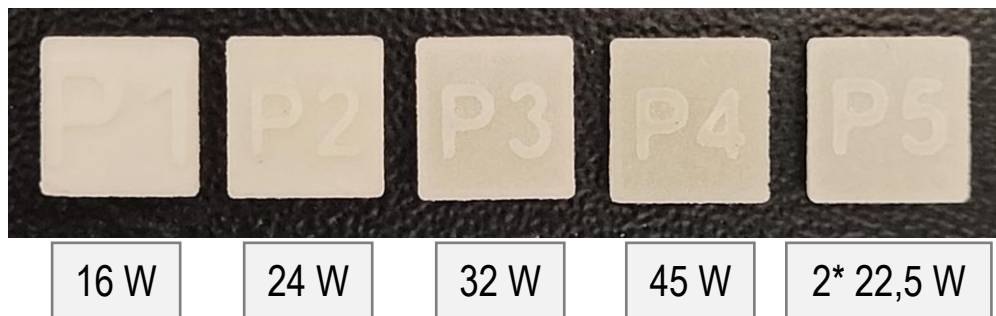


Abbildung 107: Bauteilaussehen Trockenmischung PA613 + 20 Vol-Glasfaser in Abhängigkeit der Laserleistung. Scangeschwindigkeit 4750 mm/s, Hatchabstand 0,25 mm [Tsc23]

Tabelle 13-7: Ergebnisse der Parameterentwicklung für gefüllte PA613 – Materialien. Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden diese Parameter für alle nachfolgenden Untersuchungen verwendet.

Füllstoff	Glaskugeln aller unter- suchten Größen	Glashohl- kugeln iM16k	Cerabead Keramrik- kugeln	Cerabead Keramik- kugeln Doppelbel.	Poraver Blähglas	Lanxess Glasfaser	Evonik V1 und V2 Tro- ckenm. und eingefällt
Füllstoffanteil / Vol-%	20	20	20	20	20 - 25	20	14 - 20
Laserparameter Hatch							
Laserleistung / W	32	24	32	24 + 24	22 + 22	22,5 + 22,5	23 + 23
Scangeschw. / (mm/s)	4750	4750	4750	4750	4750	4750	4750
Hatchabstand / mm	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Offset / mm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Laserparameter Kontur							
Laserleistung / W	22 / 22	16 / 16	22 / 22	22 / 22	22 / 22	22 / 22	22 / 22
Scangeschw. / (mm/s)	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Offset (K 1 / K 2) / mm	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0
Globale Strahlverschiebung und Skalierungsfaktoren							
Skalierungsfaktor X / %	3,04	3,28	3,11	3,05	-	0,91	-
Skalierungsfaktor Y / %	3,04	3,28	3,11	3,05	-	2,98	-
Skalierungsfaktor Z / %	2,45	-	-	2,37	-	3,99	-
Strahlverschiebung / mm	0,384	0,376	0,371	0,374	-	0,296	-
Z-Kompensation / mm	0,147	-	-	0,394	-	0,307	-

Es wurden nicht für alle Füllstoffe Skalierungsfaktoren vor der Verarbeitung ermittelt, die jeweiligen Probekörper wurden unskaliert gefertigt. (Kennzeichnung „ – “)

Tabelle 13-8: Ergebnisse der Parameterentwicklung für gefüllte PA613 – Materialien. Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden diese Parameter für alle nachfolgenden Untersuchungen verwendet.

Füllstoff	Glaskugeln aller untersuchten Größen	Glashohlkugeln iM16k	Cerabead Keramik-kugeln	Cerabead Keramik-kugeln Doppelbel.	Lanxess Glasfaser
Füllstoffanteil / Vol-%	40	40	40	25	10 - 40
Laserparameter Hatch					
Laserleistung / W	32	24	32	24 + 24	22,5 + 22,5
Scangeschw. / (mm/s)	4750	4750	4750	4750	4750
Hatchabstand / mm	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Offset / mm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Laserparameter Kontur					
Laserleistung / W	22 / 22	16 / 16	22 / 22	22 / 22	22 / 22
Scangeschw. / (mm/s)	3000	3000	3000	3000	3000
Offset (K 1 / K 2) / mm	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0
Globale Strahlverschiebung und Skalierungsfaktoren					
Skalierungsfaktor X / %	2,35	-	2,43	-	-
Skalierungsfaktor Y / %	2,35	-	2,43	-	-
Skalierungsfaktor Z / %	-	-	-	-	-
Strahlverschiebung / mm	0,465	-	0,524	-	-
Z-Kompensation / mm	-	-	-	-	-

Es wurden nicht für alle Füllstoffe Skalierungsfaktoren vor der Verarbeitung ermittelt, die jeweiligen Probekörper wurden unskaliert gefertigt. (Kennzeichnung „ – “)

Tabelle 13-9: Ergebnisse der Parameterentwicklung für gefüllte PP – Materialien. Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden diese Parameter für nachfolgende Untersuchungen verwendet.

Füllstoff	Glaskugeln Silibeads 40-70	Glashohl- kugeln iM16k	Glaskugeln Silibeads 40-70	Glashohl- kugeln iM16k	Cerabead Keramikkugeln
	Si3		Si3		
Füllstoffanteil / Vol-%	20	20	40	40	20 - 40
Laserparameter Hatch					
Laserleistung / W	22	16,5	22	16,5	22
Scangeschw./ (mm/s)	4750	4750	4750	4750	4750
Hatchabstand / mm	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Offset / mm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Laserparameter Kontur					
Laserleistung / W	19 / 19	14 / 14	19 / 19	14 / 14	19 / 19
Scangeschw. / (mm/s)	3000	3000	3000	3000	3000
Offset (K 1 / K 2) / mm	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0	0,15 / 0
Globale Strahlverschiebung und Skalierungsfaktoren					
Skallierungsfaktor X / %	3,03	3,50	2,44	-	-
Skallierungsfaktor Y / %	3,03	3,50	2,44	-	-
Skallierungsfaktor Z / %	-	-	-	-	-
Strahlverschiebung / mm	0,448	0,455	0,492	-	-
Z-Kompensation / mm	-	-	-	-	-

Es wurden nicht für alle Füllstoffe Skalierungsfaktoren vor der Verarbeitung ermittelt, die jeweiligen Probekörper wurden unskaliert gefertigt. (Kennzeichnung „ – “)

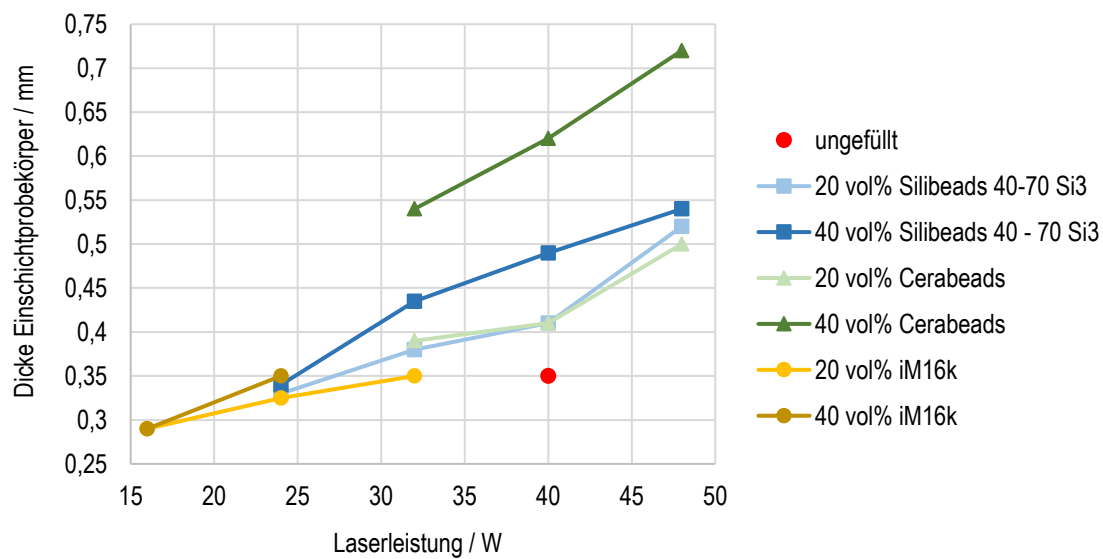


Abbildung 108: Einfluss von Laserleistung und Füllstoffen auf die Dicke von PA613-Einschichtprobekörpern. Messung mittels Bügelmessschraube. Scangeschwindigkeit konstant 4750 mm/s, Hatchabstand 0,25 mm

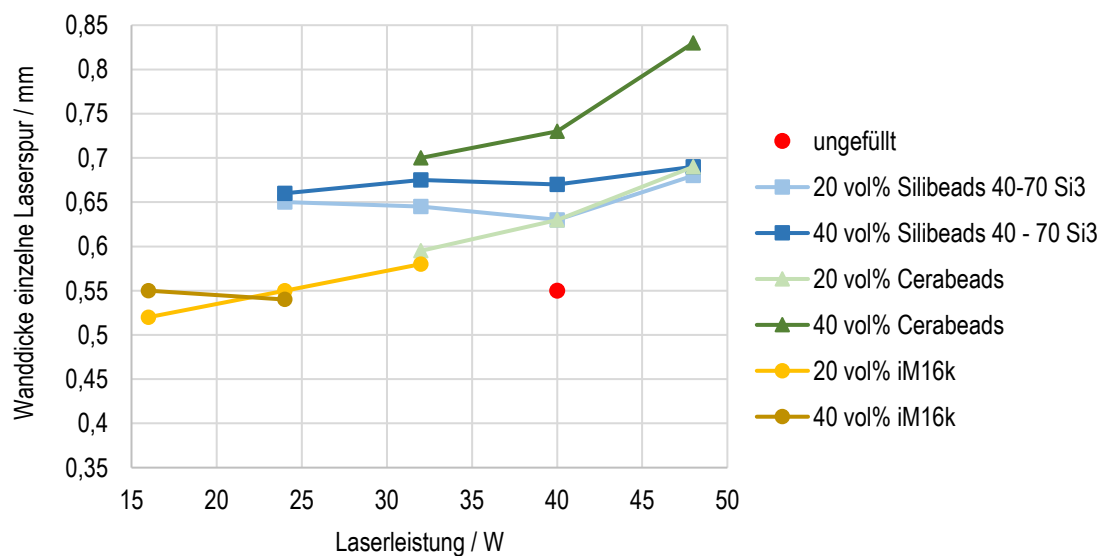


Abbildung 109: Einfluss von Laserleistung und Füllstoffen auf die Dicke einer Wand aus nur einer Laserspur. PA613 Matrixmaterial. Messung mittels Bügelmessschraube. Scangeschwindigkeit konstant 4750 mm/s, Hatchabstand 0,25 mm

Tabelle 13-10: Verarbeitungseigenschaften von PA613-Trockenmischungen

	20 Vol-% Füllstoffanteil	40 Vol-% Füllstoffanteil
Omicron NP2 P0 Glaskugeln	- Nur mit Rüttlern aus Vorlagebehältern dosierbar - Raue Pulverbetttoberfläche mit erhöhter Fehlerhäufigkeit trotz Verwendung eines Rollenbeschichters - Kleines Prozesstemperaturfenster - T_B = 195,5 °C (AMCM)	
Spheriglass 5000 Glaskugeln	- Nur mit Rüttlern aus Vorlagebehältern dosierbar - Raue Pulverbetttoberfläche trotz Verwendung eines Rollenbeschichters - T_B = 190 °C (AMCM)	
iM16k Si Glashohlkugeln	- Gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 207 °C (EOS P396)	- Gute Dosierung und Beschichtung auch mit Klingenbeschichter. - Sehr kleines Prozesstemperaturfenster Bauteilfertigung nur in Baraummitte möglich. - T_B = 208 °C (EOS P396)
Spheriglass 3000 Glaskugeln	- Gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 206,5 °C (EOS P396)	- gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 207,5 °C (EOS P396)
Silibeads 0-50 Si3 Glaskugeln	- Gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 206,5 °C (EOS P396) - T_B = 190 °C (AMCM)	- gute Verarbeitbarkeit - T_B = 190 °C (AMCM)
Silibeads 40 – 70 Si3 Glaskugeln	- Gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 206,5 °C (EOS P396)	- gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 206,5 °C (EOS P396)
Poraver 0,04-0,125 gesiebt Blähglas	- Gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 191 °C (AMCM)	
Cerabead-Keramikkugeln gesiebt	- Gute Verarbeitbarkeit auch mit Klingenbeschichter - T_B = 191 °C (AMCM) - T_B = 206,5 °C (EOS P396)	- gute Dosierung und Beschichtung auch mit Klingenbeschichter. - Kleines Prozesstemperaturfenster. Bauteilfertigung in Randbereichen nur eingeschränkt möglich - T_B = 208 °C (EOS P396)
Lanxess MF 7984 (19/346) Glasfasern	- Nur mit Rüttlern aus Vorlagebehältern dosierbar. leicht raue Pulverbetttoberfläche mit erhöhter Fehlerhäufigkeit trotz Verwendung eines Rollenbeschichters - T_B = 190 °C (AMCM)	- Nur mit Rüttlern aus Vorlagebehältern dosierbar. Sehr raue und unregelmäßige Pulverbetttoberfläche trotz Verwendung eines Rollenbeschichters. - T_B = 190 °C (AMCM)

Verarbeitbarkeit	gut	Eingeschränkt	Stark eingeschränkt	Nicht verarbeitbar
-------------------------	-----	---------------	---------------------	--------------------

Tabelle 13-11: Verarbeitungseigenschaften von PP-Trockenmischungen

	20 Vol-% Füllstoffanteil	40 Vol-% Füllstoffanteil
Silibeads 40 – 70 Si3 Glaskugeln	- Pulverhaftung an und unter Beschichterklinge führt bei höheren Baujobs teilweise zu Baujobabbrüchen - T_B = 138,5 °C (EOS P396)	- Pulverhaftung an und unter Beschichterklinge führt bei höheren Baujobs teilweise zu Baujobabbrüchen - T_B = 138,5 °C (EOS P396)
iM16k Si Glashohlkugeln	- Schmales Prozesstemperaturfenster - T_B = 140 °C (EOS P396)	- Schmales Prozesstemperaturfenster - Unkontrolliertes Bauteilwachstum durch hohe notwendige Pulverbetttemperatur - Pulverhaftung an und unter Beschichterklinge führt teilweise zu Beschichtungsfehlern - T_B = 142 °C (EOS P396)
Cerabead-Keramikkugeln	- Sehr kleines Prozesstemperaturfenster - Bauteilfertigung nur stark eingeschränkt in der Mitte des Bauraums möglich - T_B = 139,7 °C (EOS P396)	- Kein Prozesstemperaturfenster - Entweder Curling oder Aufschmelzen der Pulverbetttoberfläche

Verarbeitbarkeit	gut	Eingeschränkt	Stark eingeschränkt	Nicht verarbeitbar
-------------------------	-----	---------------	---------------------	--------------------

Tabelle 13-12: Verarbeitungseigenschaften von PA613 mit eincompoundierten Füllstoff

	20 Vol-% Füllstoffanteil	40 Vol-% Füllstoffanteil
Omicron NP2 P0 Glaskugeln Compondiert und gemahlen	- Nur mit Rüttlern aus Vorlagebehältern dosierbar. Pulverbettqualität auch mit Rollenbeschichter unzureichend. Keine fehlerfreie Bauteilfertigung möglich - T_B = 183 °C (AMCM)	
Omicron NP2 P0 Glaskugeln Compondiert und gemahlen + Fließhilfsmittel	- Nur mit Rüttlern aus Vorlagebehältern dosierbar. Pulverbettqualität mit Rollenbeschichter gut - Kleines Prozesstemperaturfenster - T_B = 183 °C (AMCM)	

Verarbeitbarkeit	gut	Eingeschränkt	Stark eingeschränkt	Nicht verarbeitbar
-------------------------	-----	---------------	---------------------	--------------------

Tabelle 13-13: Verarbeitungseigenschaften von PA613 mit eingefälltem Füllstoff

	V1-Materialversion	V2-Materialversion
Evonik Keramikkugeln eingefällt	- Gute Dosierung und Beschichtung auch mit Klingenbeschichter - Doppelpeak beim V1 Material sorgt für starke Verfestigung des Pulverbetts. Bauteile können nur unter hohem Aufwand aus Pulverbett entfernt werden. $T_B = 188\text{ °C}$ (EOS P396)	- Gute Verarbeitungseigenschaften durch verbesserte thermische Eigenschaften beim V2 Material. - Gute Dosierung und Beschichtung auch mit Klingenbeschichter $T_B = 206,5\text{ °C}$ (EOS P396)
Evonik Keramikkugeln Trockenmischung	- Gute Verarbeitungseigenschaften $T_B = 206,5\text{ °C}$ (EOS P396)	- Gute Verarbeitungseigenschaften $T_B = 206,5\text{ °C}$ (EOS P396)

Verarbeitbarkeit	gut	Eingeschränkt	Stark eingeschränkt	Nicht verarbeitbar
-------------------------	-----	---------------	---------------------	--------------------

13.6 Spannungs-Dehnungs-Diagramm PA613-Trockenmischungen

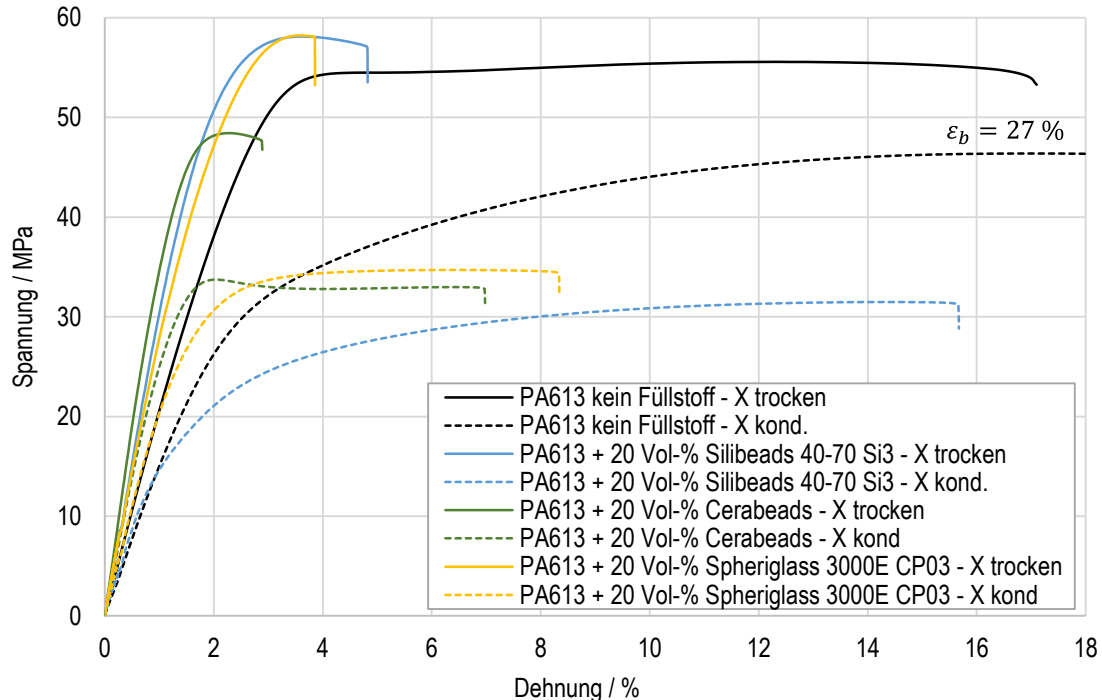


Abbildung 110: Spannungs-Dehnungs-Diagramm ausgewählter PA613-Trockenmischungen. Dargestellt ist jeweils eine repräsentative Zugprobe pro Material und Konditionierungszustand

13.7 REM-Aufnahmen von Bruchflächen von glaskugelgefülltem PA613 mit und ohne Silanbeschichtung

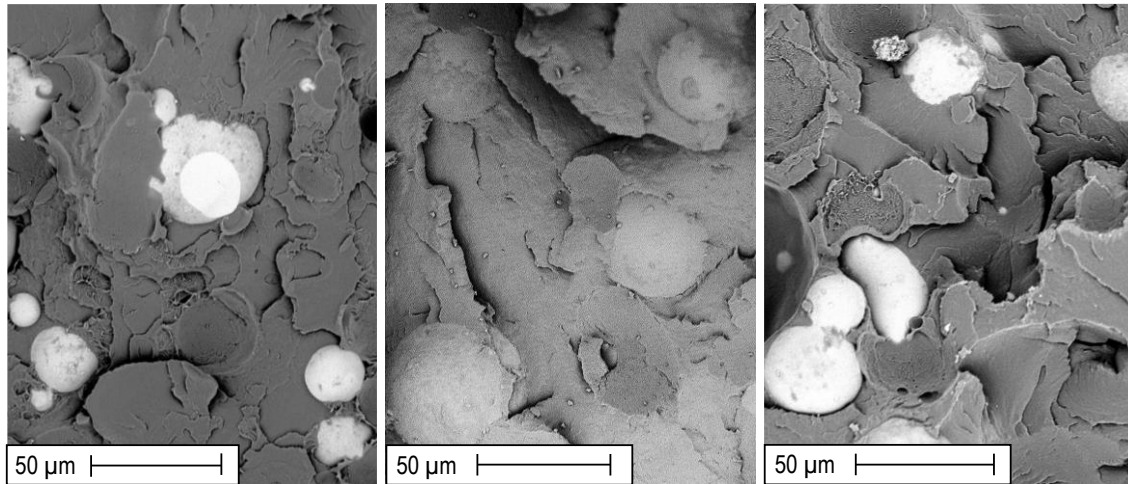


Abbildung 111: Bruchfläche PA613 + 20 Vol-% Silibeads 40-70 trocken geprüft. Links ohne Beschichtung, mittig mit der Si3-Silanbeschichtung des Füllstoffherstellers, rechts mit eigener (3-Aminopropyl)-trimethoxysilanbeschichtung

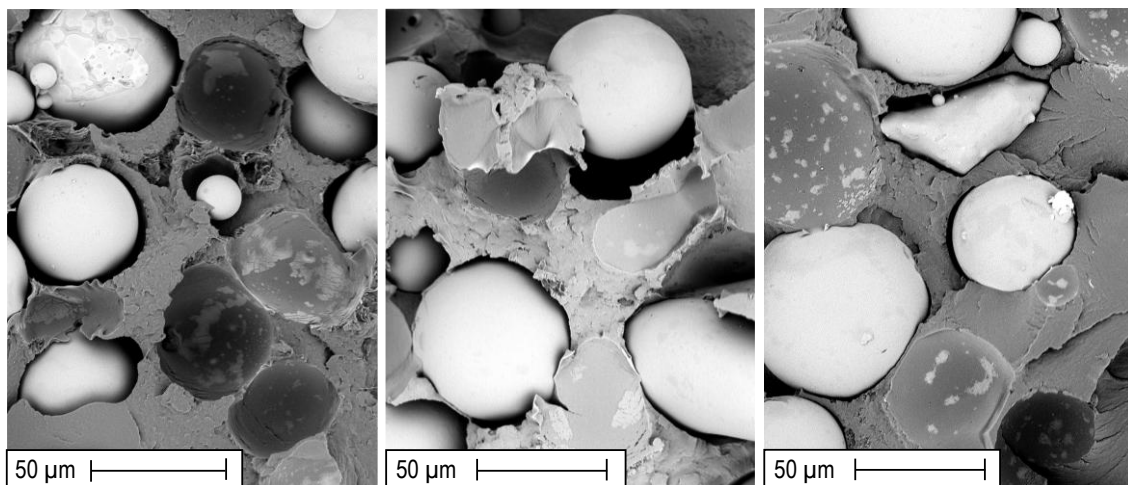


Abbildung 112: Bruchfläche PA613 + 20 Vol-% Silibeads 40-70 konditioniert geprüft. Links ohne Beschichtung, mittig mit der Si3-Silanbeschichtung des Füllstoffherstellers, rechts mit eigener (3-Aminopropyl)-trimethoxysilanbeschichtung

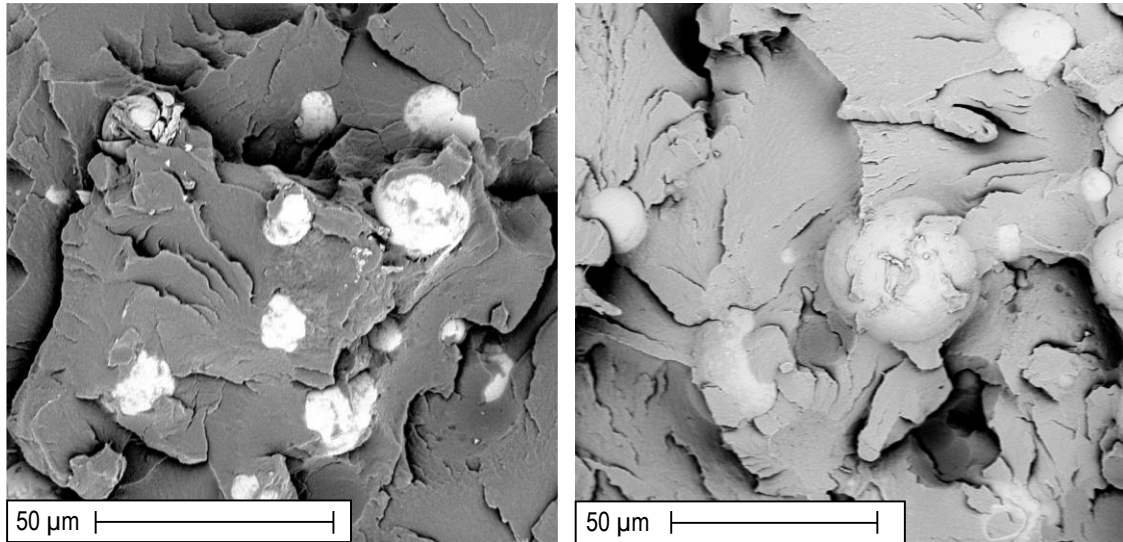


Abbildung 113: Bruchfläche PA613 + 20 Vol-% Spherglass 3000E trocken geprüft. Links ohne Beschichtung, rechts mit der CP03-Silanbeschichtung des Füllstoffherstellers

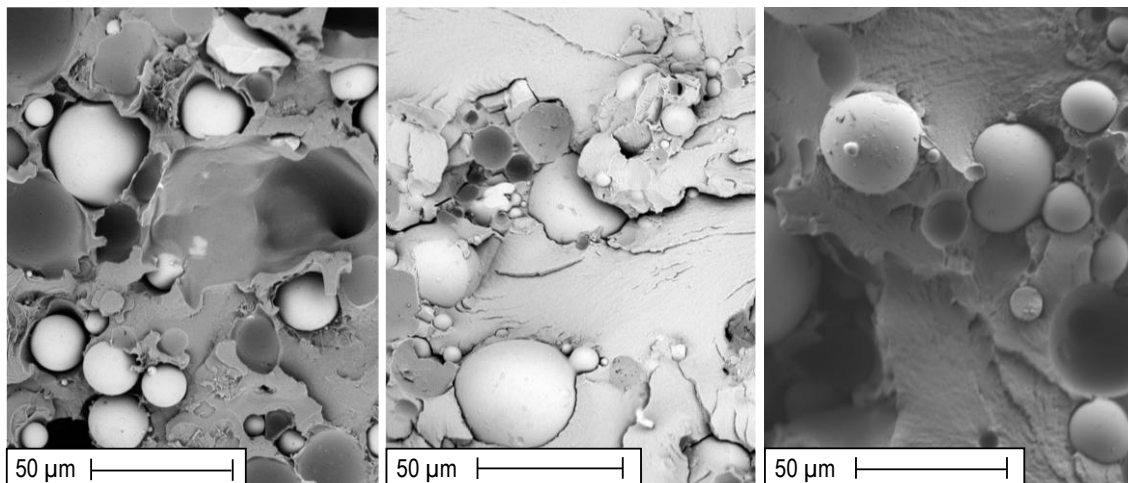


Abbildung 114: Bruchfläche PA613 + 20 Vol-% Spherglass 3000E konditioniert geprüft. Links ohne Beschichtung, mittig mit CP03-Silanbeschichtung des Füllstoffherstellers, rechts mit einer eigenen (3-Aminopropyl)-triethoxysilanbeschichtung

13.8 Mechanische Eigenschaften gefüllter LS-Werkstoffe bei unterschiedlichen Prüftemperaturen und Konditionierungszuständen

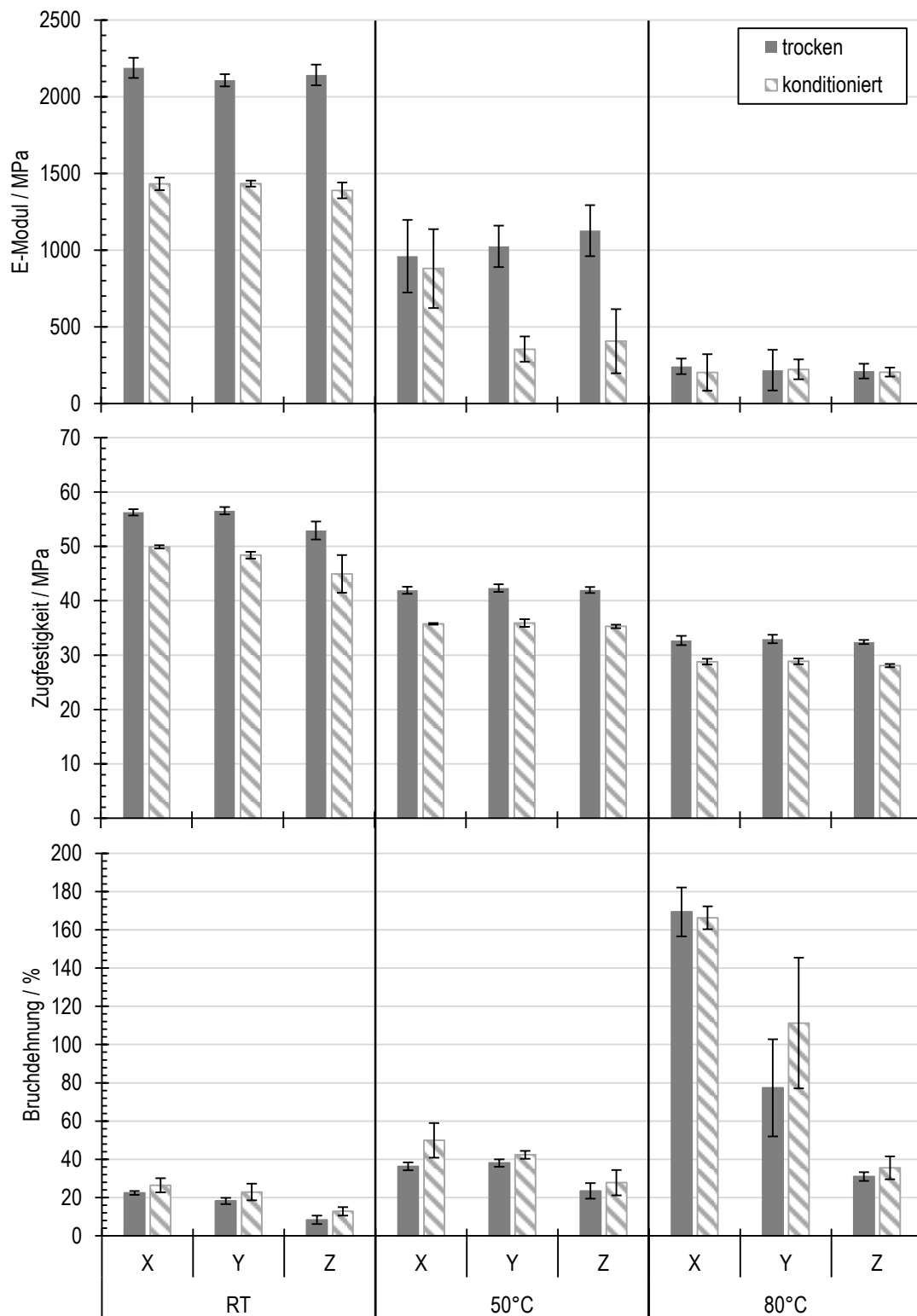


Abbildung 115: Zugeigenschaften PA613 ohne Füllstoff bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Konditionierungszuständen. Messeergebnisse aus [Bri24]

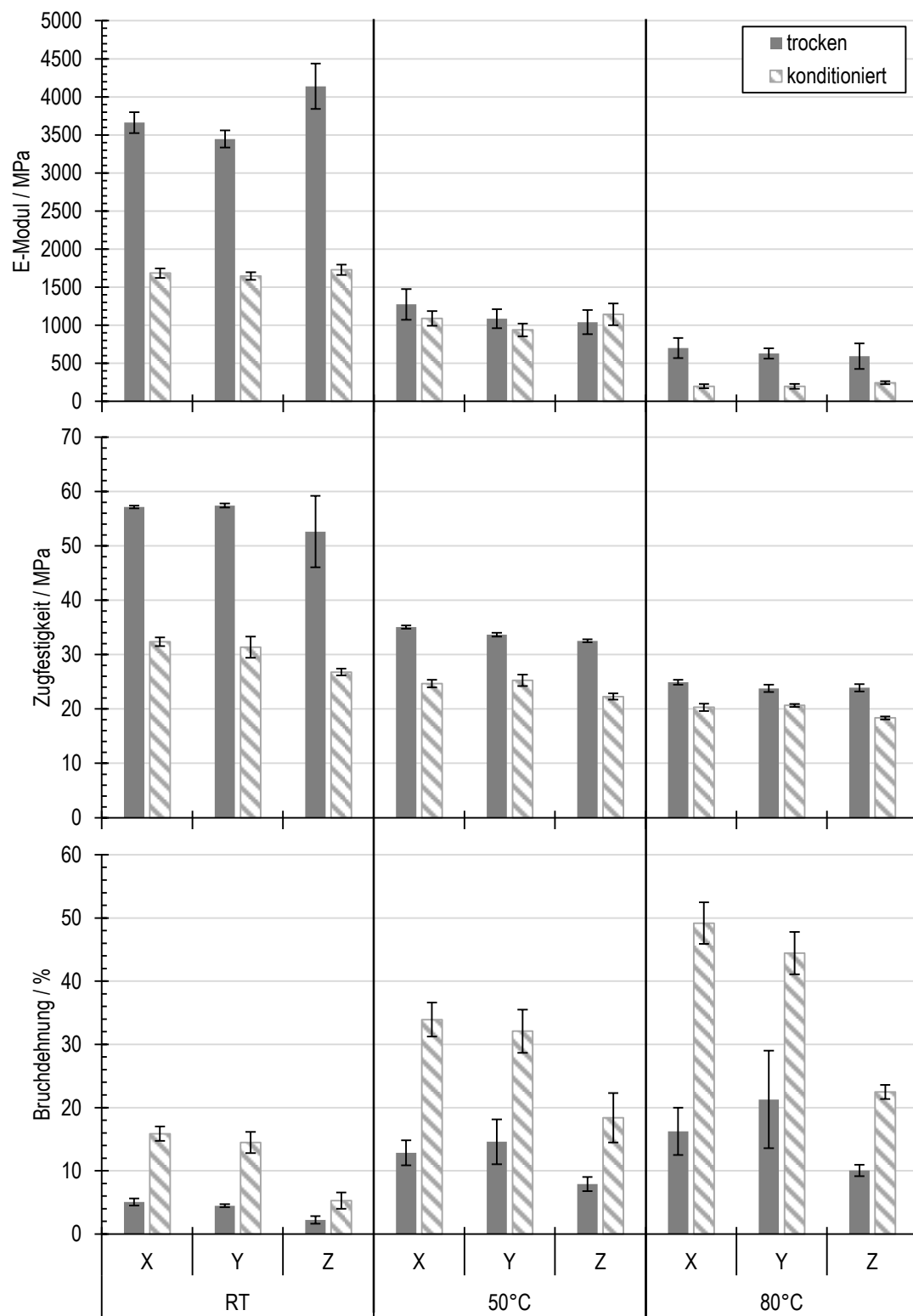


Abbildung 116: Zugeigenschaften PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibeads 40-70 Si₃ bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Konditionierungszuständen. Messergebnisse aus [Bri24]

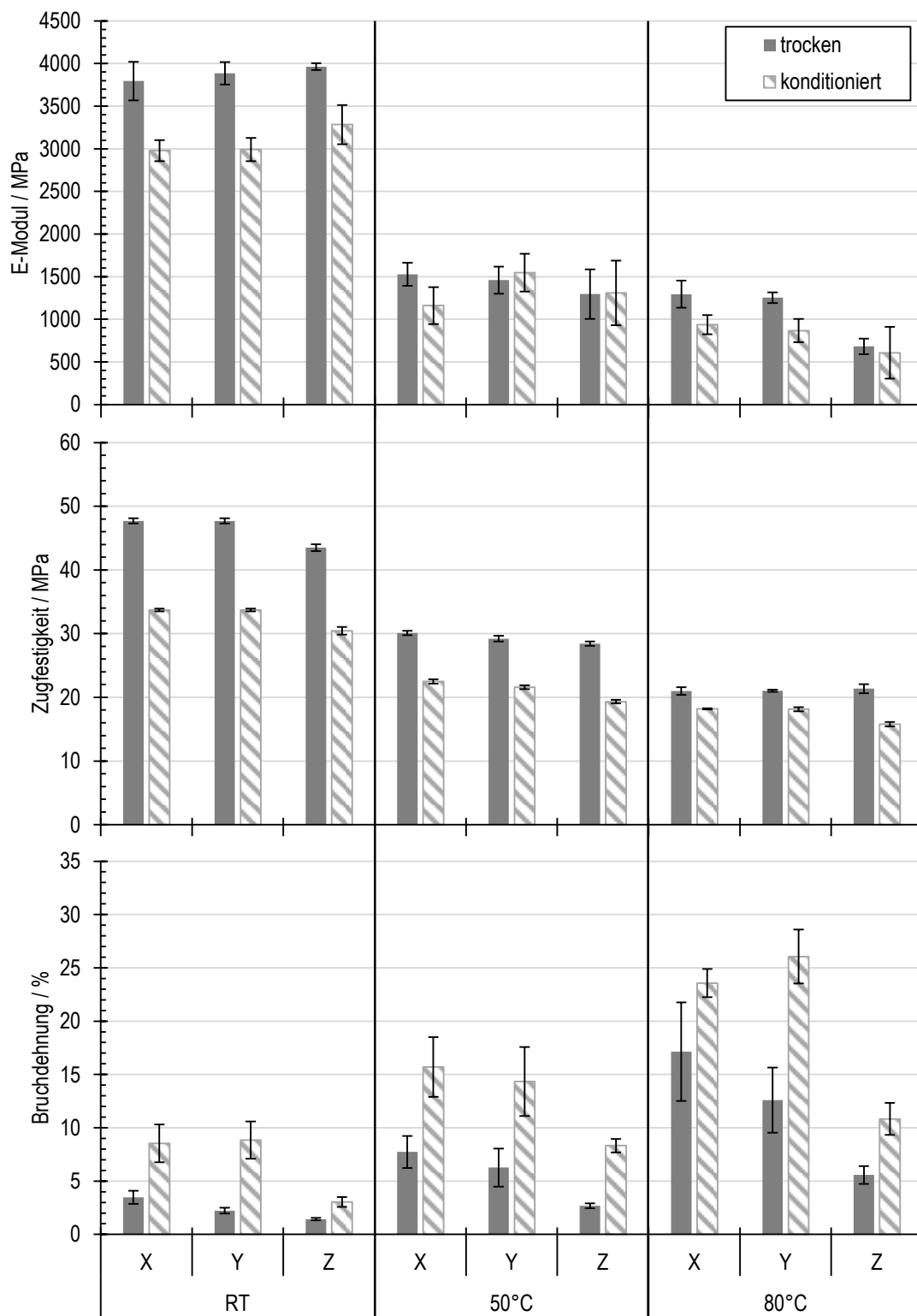


Abbildung 117: Zugeigenschaften PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Cerabeads bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Konditionierungszuständen. Messergebnisse aus [Bri24]

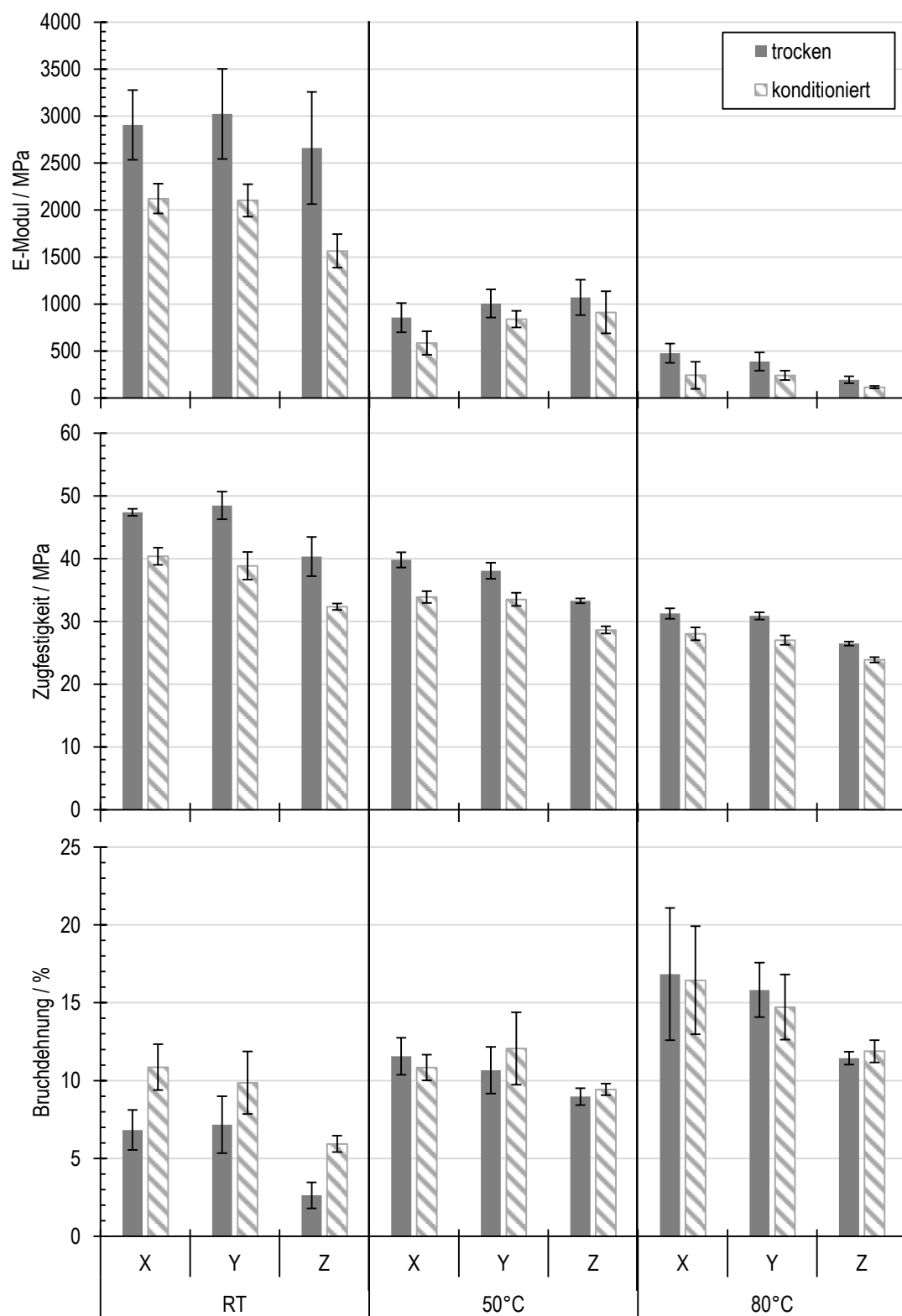


Abbildung 118: Zugeigenschaften EOS HP 11-30 bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Konditionierungszuständen. Messergebnisse aus [Bri24]

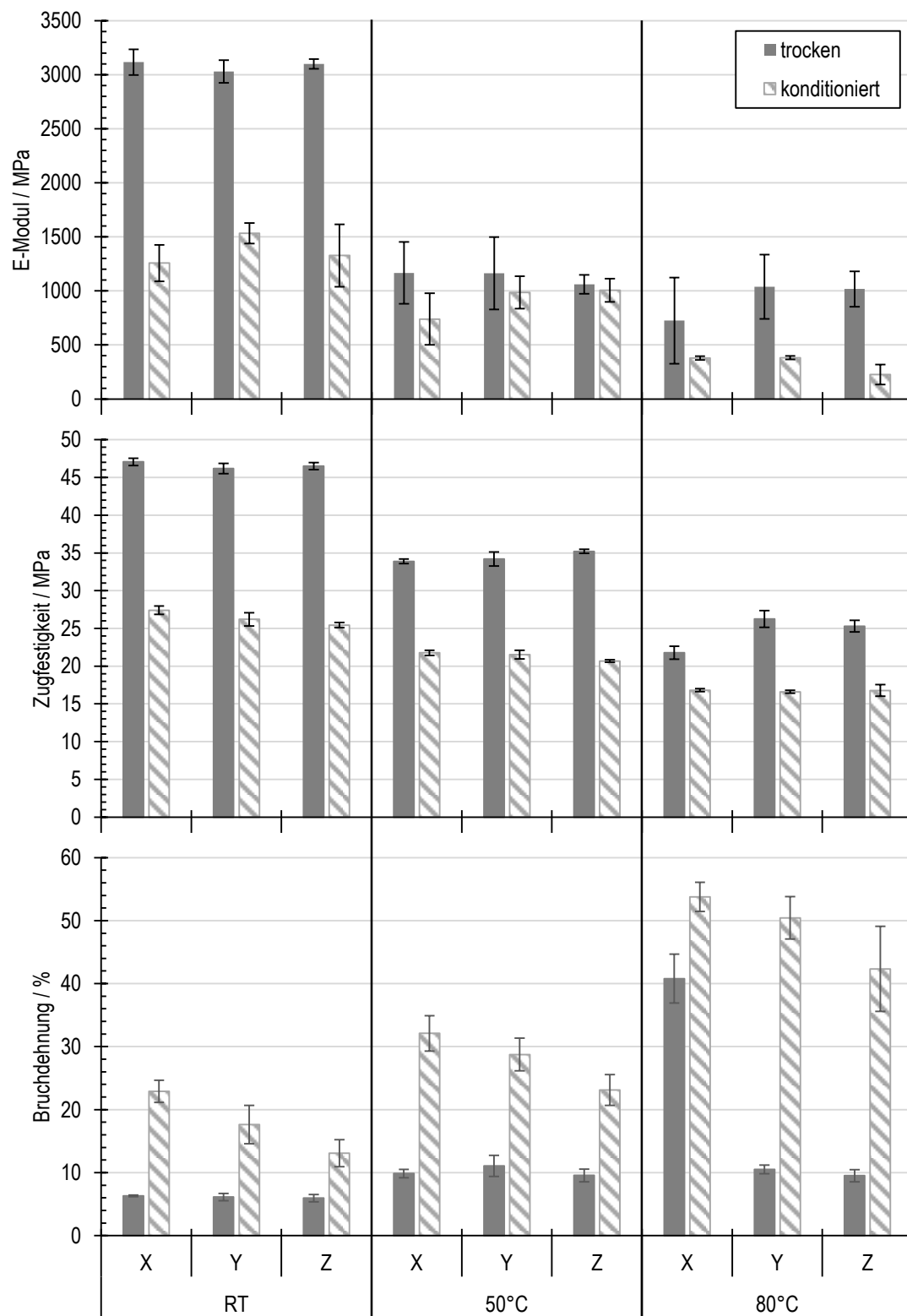


Abbildung 119: Zugeigenschaften EOS PA 3200 GF bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und Konditionierungszuständen. Messergebnisse aus [Bri24]

13.9 Abnahme des E-Moduls nach vorheriger Belastung

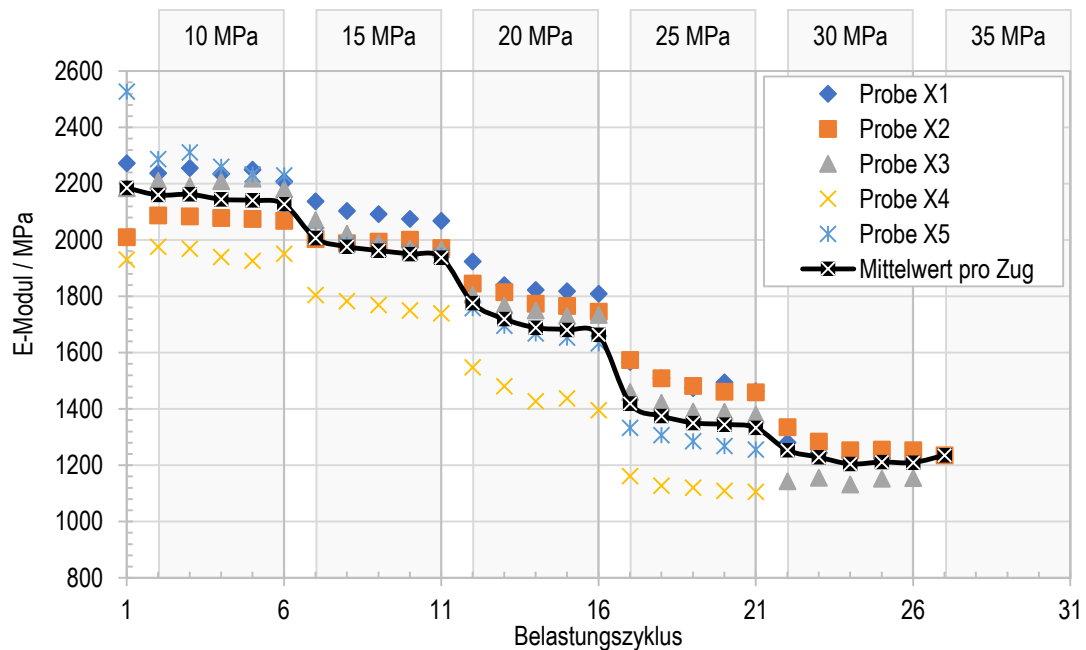


Abbildung 120: Abnahme des Elastizitätsmoduls einer PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibeads 40-70 Si₃ mit steigender Vorbelastung der Probe (Angabe über Diagramm). Prüfung im konditionierten Zustand in X-Richtung. Darstellung der Messerwerte einzelner Proben und der Mittelwertbildung. Messergebnisse aus [Ern24]

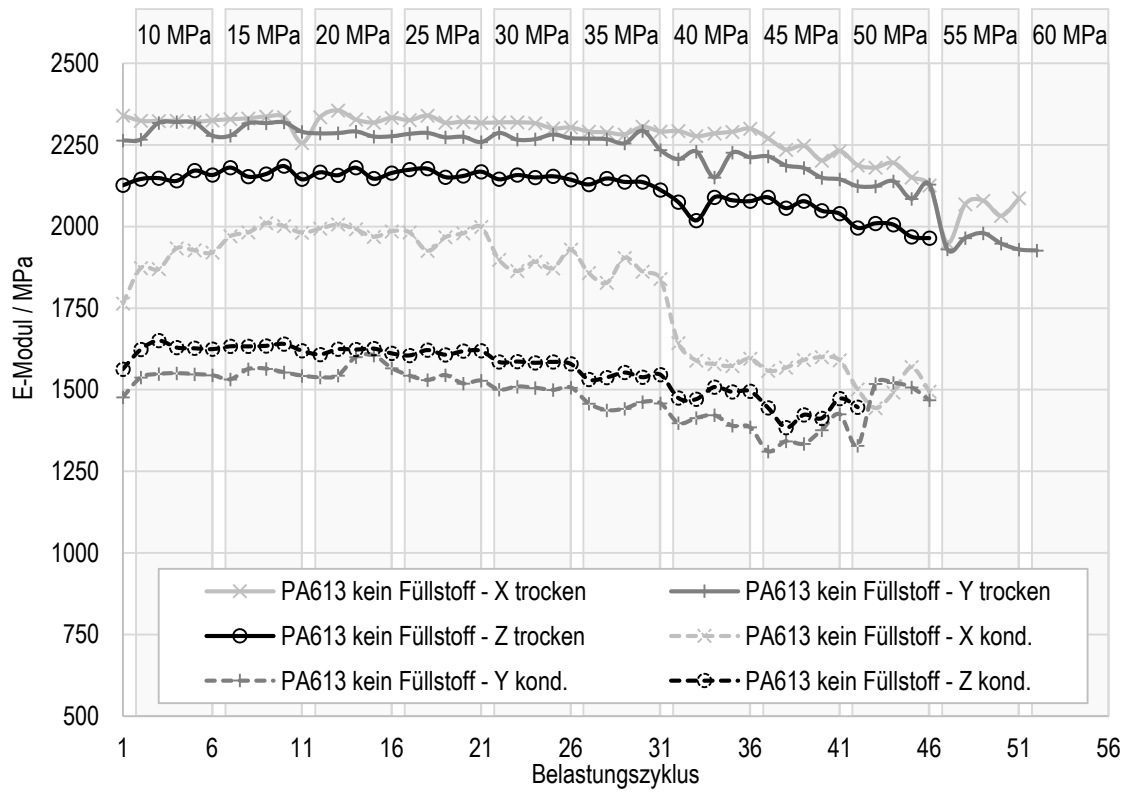


Abbildung 121: Entwicklung des Elastizitätsmoduls von PA613 Zugproben bei vorheriger Belastung der Probekörper (Vorbelastung über Diagramm angegeben). Messergebnisse aus [Ern24]

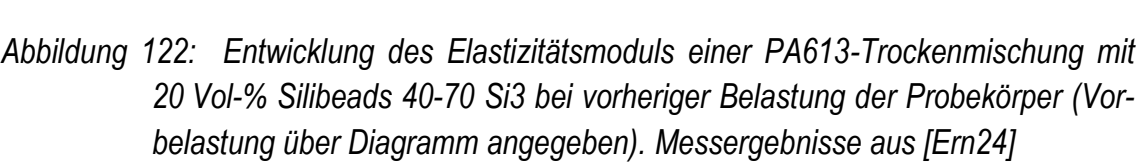


Abbildung 122: Entwicklung des Elastizitätsmoduls einer PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibeads 40-70 Si3 bei vorheriger Belastung der Probekörper (Vorbelastung über Diagramm angegeben). Messergebnisse aus [Ern24]

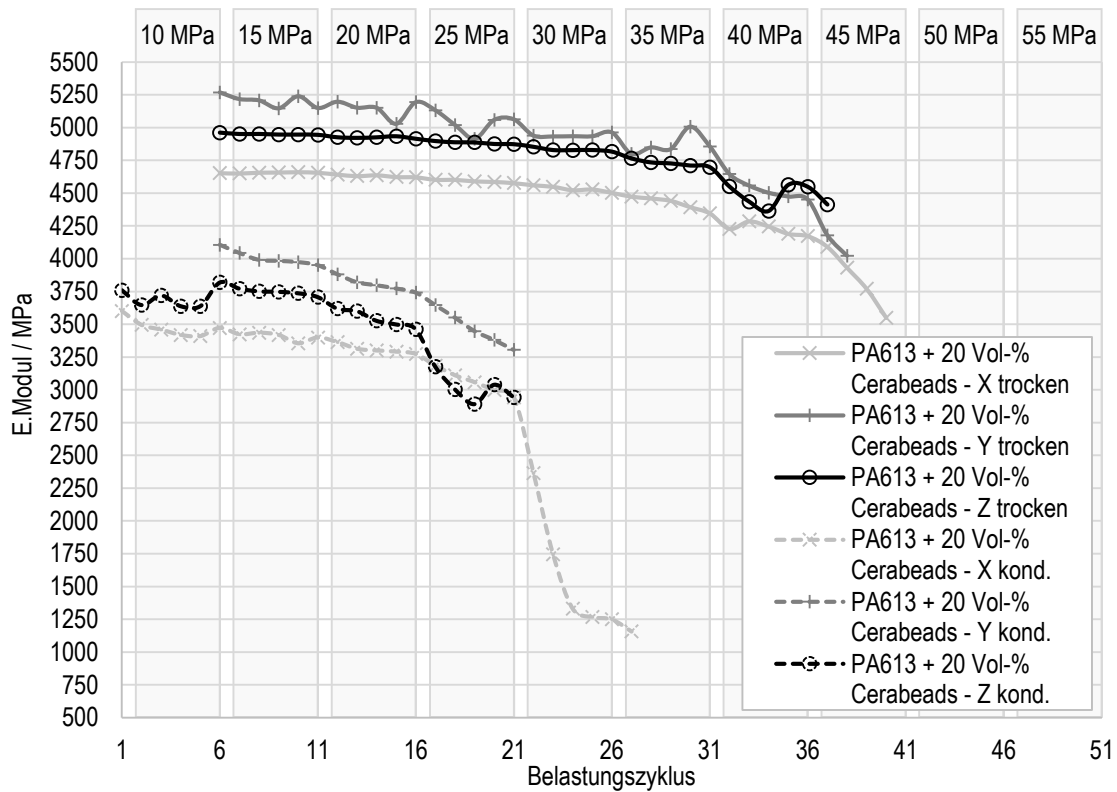


Abbildung 123: Entwicklung des Elastizitätsmoduls einer PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Cerabeads bei vorheriger Belastung der Probekörper (Vorbelastung über Diagramm angegeben). Bei einem E-Modul über 4000 MPa reicht eine Spannung von 10 MPa nicht für eine Dehnung von 0,25 % für eine normgerechte E-Modulmessung aus. Ergebnisse aus [Ern24].

13.10 Ergebnisse der Dauerschwingversuche

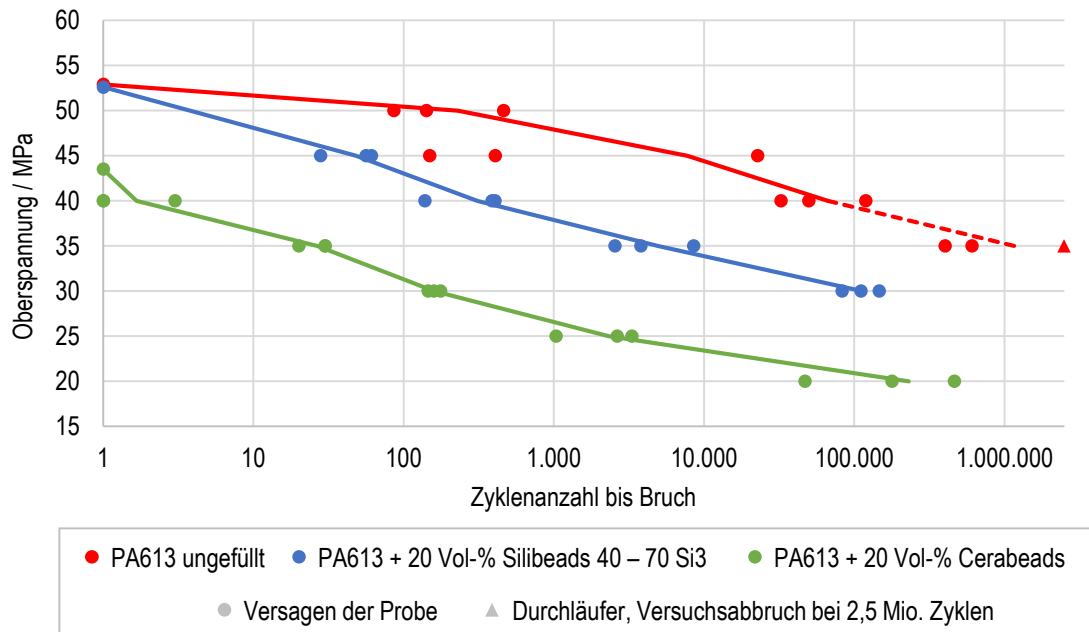


Abbildung 124: Dauerschwingversuche mit schwellender Zugspannung und einem Verhältnis der Unterspannung zur Oberspannung von 0,1. Prüfung in X-Richtung im trockenen Zustand

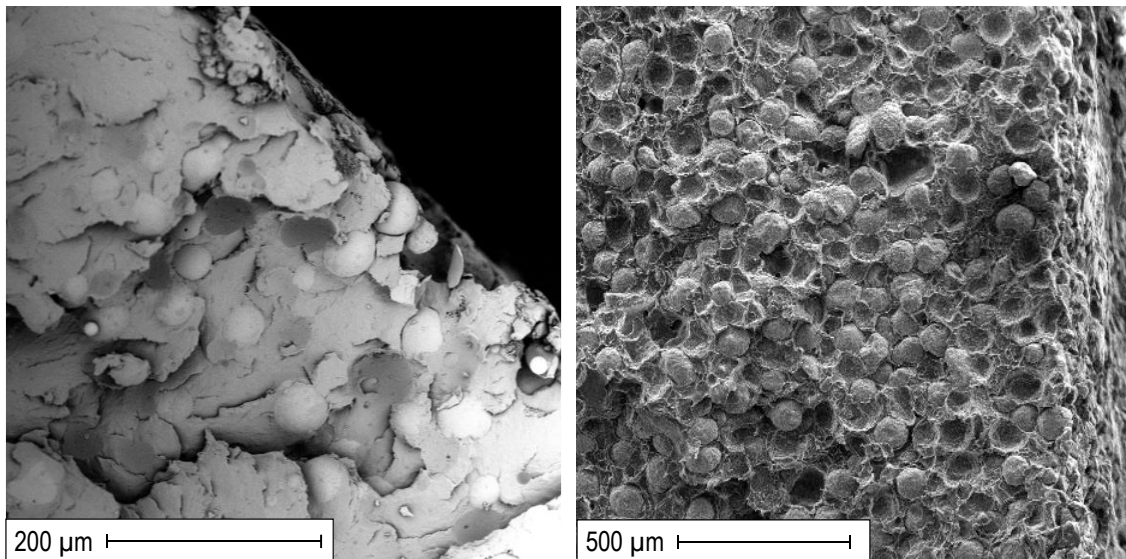


Abbildung 125: REM-Aufnahmen von Bruchflächen: links PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Silibeads 40 – 70 Si und rechts PA613-Trockenmischung mit 20 Vol-% Cerabeads. Sichtbare nur teilweise mit Kunststoff benetzte Füllstoffpartikel an der Außenseite der Bauteile.

13.11 Ergebnisse der FEM-Simulationen

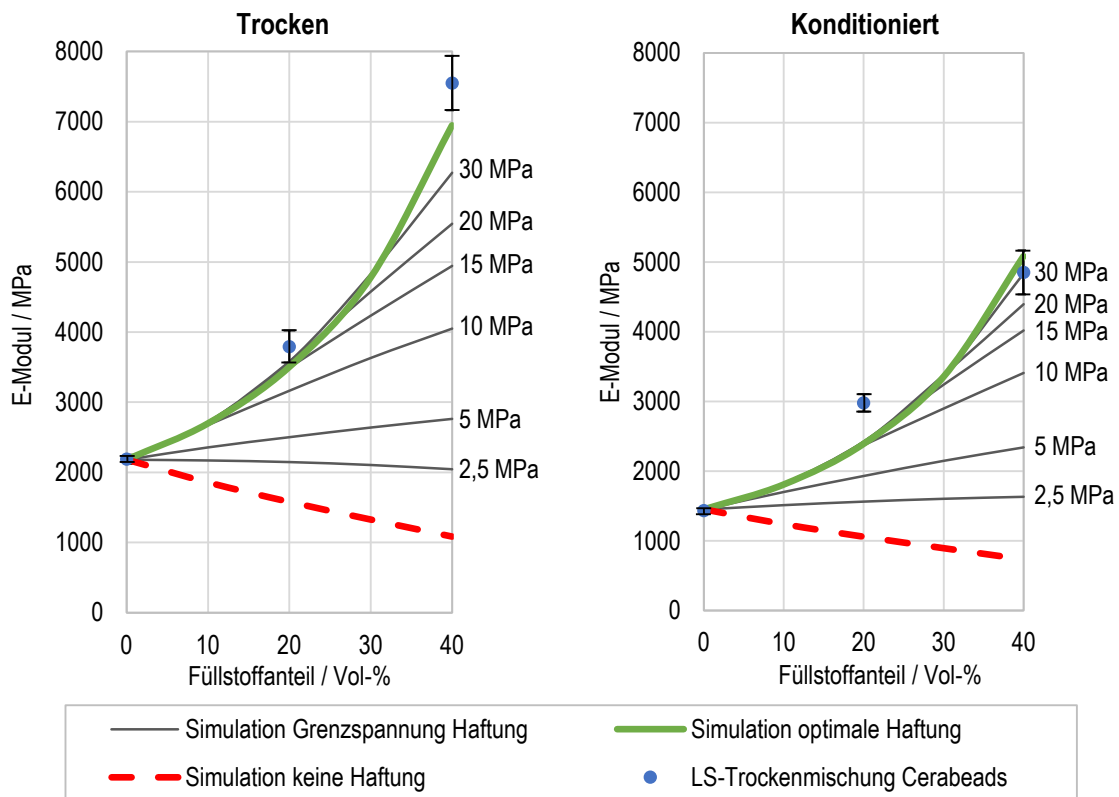


Abbildung 126: FEM-Simulation des Elastizitätsmoduls von lasergesintertem PA613 mit Mullit-Keramik-Kugeln als Füllstoff bei Raumtemperatur

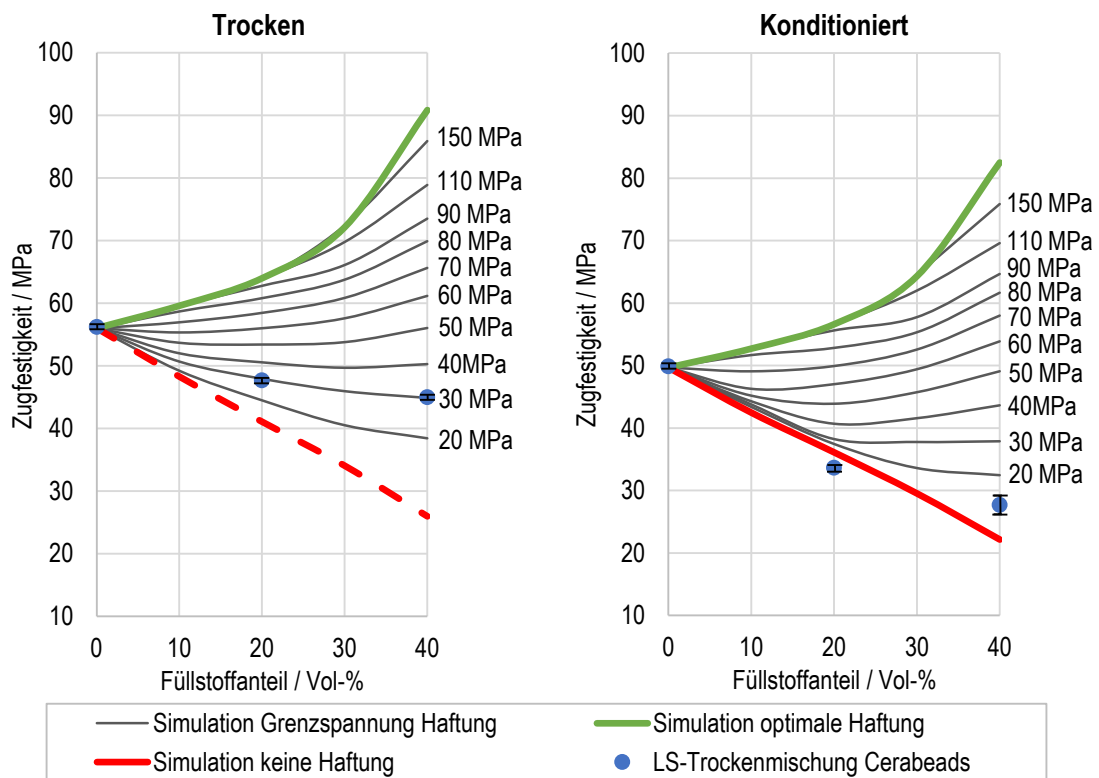


Abbildung 127: FEM-Simulation der Zugfestigkeit von lasergesintertem PA613 mit Mullit-Keramikkugeln als Füllstoff bei Raumtemperatur

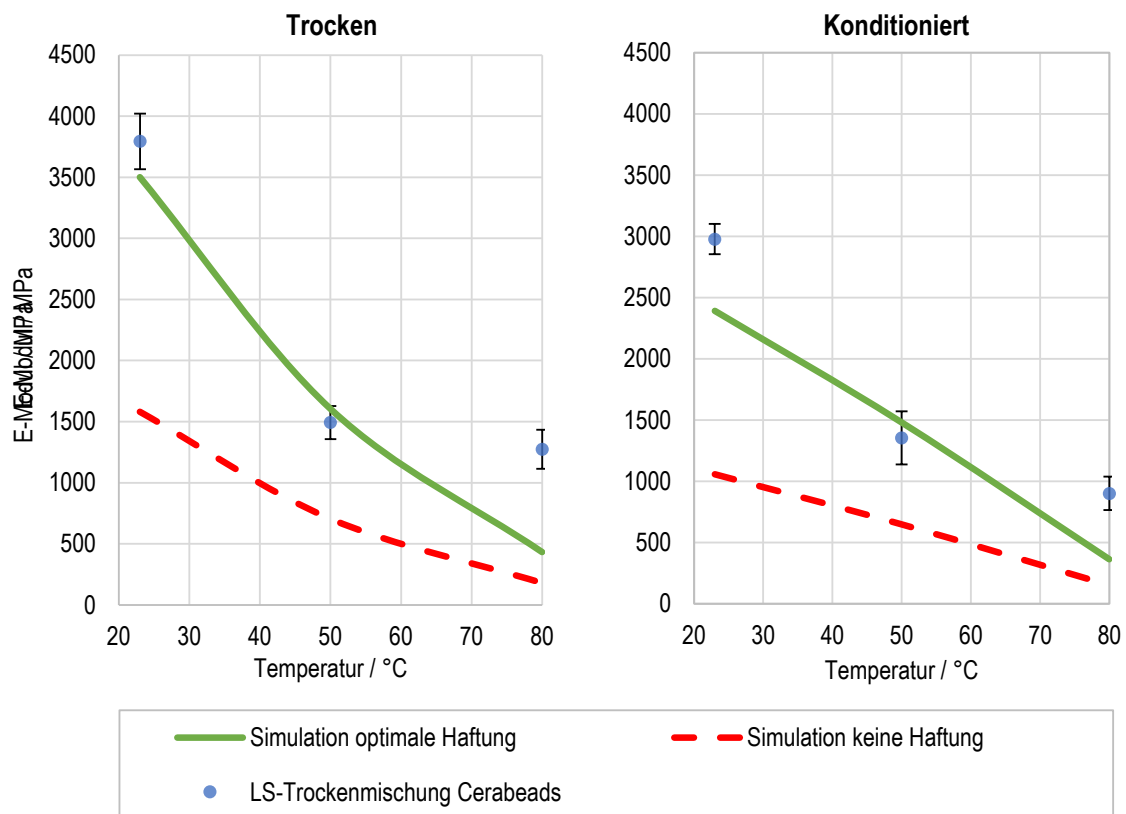


Abbildung 128 : FEM-Simulation der Auswirkung der Umgebungstemperatur auf den Elastizitätsmodul von LS-PA613 mit 20 Vol-% Mullit-Keramikkugeln als Füllstoff

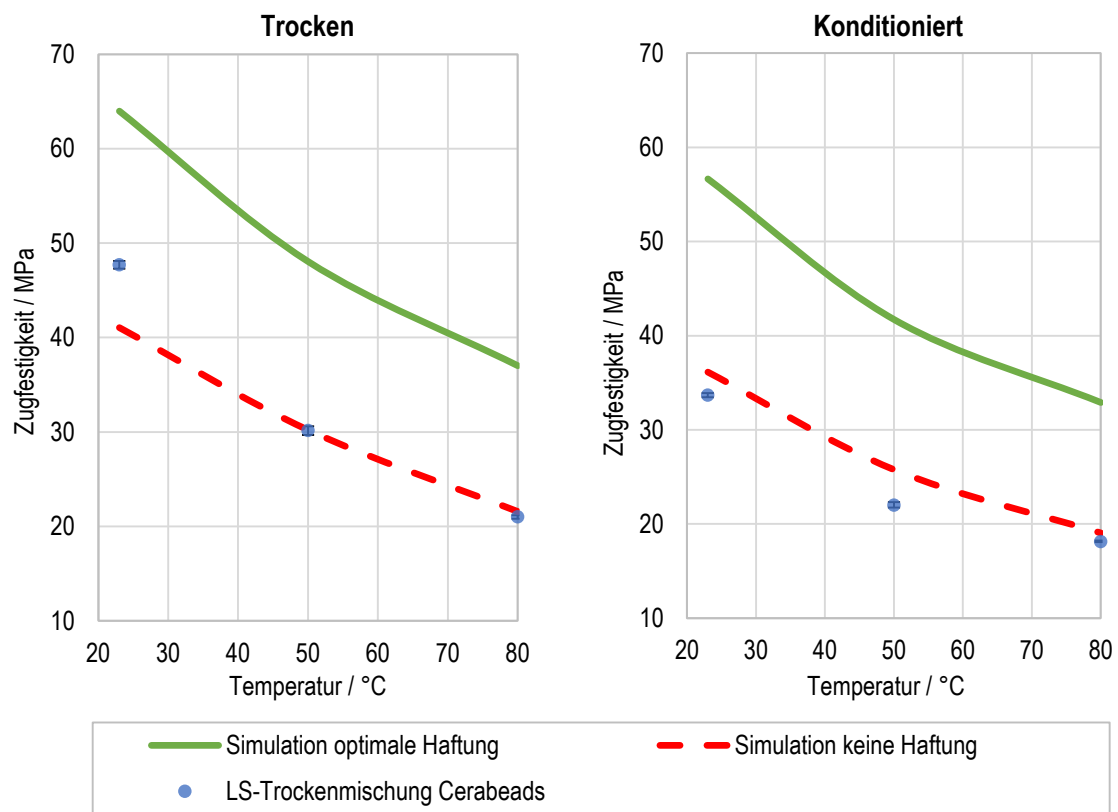


Abbildung 129: FEM-Simulation der Auswirkung der Umgebungstemperatur auf die Zugfestigkeit von LS-PA613 mit 20 Vol-% Mullit-Keramikkugeln als Füllstoff

