

Herstellung neuer Pulverblends für das selektive Lasersintern

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)

von

Björn Scharnagl

Matrikelnummer: 611729

Studiengang: Verfahrenstechnik

vorgelegt am

30. September 2010

betreut durch

Dr.-Ing. Jan Blömer

In Zusammenarbeit mit:

Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik

Hochschule Niederrhein

Prof. Dr.-Ing Frank Alsmeyer

Kurzfassung der Diplomarbeit

Titel der Arbeit: Herstellung neuer Pulverblends für das selektive Lasersintern

Verfasser der Arbeit: Björn Scharnagl

Matrikelnummer: 611729

Betreuender Professor von der Hochschule Niederrhein: Prof. Dr.-Ing Frank Alsmeyer

Betreuender Professor von Fraunhofer Umsicht (Zweiter Prüfer): Dr.-Ing. Jan Blömer

Betreuende Einrichtung: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik
Umsicht, Osterfelder Str. 3 in 46047 Oberhausen

Kurzfassung der Arbeit:

Diese Diplomarbeit hat sich mit der Entwicklung von Polymerblends für das selektive Lasersintern beschäftigt. Das gefasste Primärziel war eine oder mehrere geeignete Pulvermischungen zu finden, die gute Resultate beim selektiven Lasersintern erzielen. Es wurden insgesamt zwei Polyamid12 Typen und 18 Additive ausprobiert. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit sind zwei Additive gefunden worden, die am besten in einer Polyamid12 Matrix gemischt werden können. Es sollten Zugstäbe nach unterschiedlichen Methoden hergestellt werden. Die Zugstäbe wurden drucklos, gepresst und lasergesintert auf verschiedene Anlagen hergestellt. Es wurden mechanische und thermische Kenngrößen ermittelt. Bei den mechanischen Kenngrößen wurden u.a. das E-Modul und die Bruchspannung ermittelt. Die bedeutsamste thermische Kenngröße ist das Sinterfenster. Ein erforderliches Anforderungsprofil für eine erfolgreiche Herstellung von Pulverblends für das Selektive Lasersintern wird im vierten Kapitel gegeben.

Stichwörter zum Thema der Arbeit: Rapid Prototyping, Werkstoffe für das Selektive Lasersintern, Additive, Verwendete Materialien, Herstellung von Dryblends, Zugstabprüfung nach DIN EN ISO 527, Ergebnisse der Werkstoffprüfungen, Anforderungsprofil für die Herstellung neuer Pulverblends für das SLS-Verfahren

Abgabe der Arbeit: 30. September 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides mit meiner Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit zum Thema »Herstellung neuer Pulverblends für das selektive Lasersintern« selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, sowie mich keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe. Die Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Die Arbeit besteht aus 74 Seiten (ohne Anhang)

Duisburg, den 30.09.2010

.....

Björn Scharnagl

Gewidmet meiner verstorbenen Mutter

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei allen, die mich während der Erstellung der Diplomarbeit unterstützt haben.

Mein großen Dank geht an Fraunhofer UMSICHT, das mir die Möglichkeit gegeben hat, mein Praxissemester dort zu absolvieren und meine Diplomarbeit mit dem Thema »Herstellung neuer Pulverblends für das selektive Lasersintern« zu schreiben. Das gesamte Arbeitsumfeld ist sehr schön und mit das Beste, was ich in meiner beruflich gesammelten Erfahrung bisher erlebt habe.

Von meinem Betreuer Dr.-Ing. Jan Blömer wurde ich sehr gut unterstützt, da er fast zu jeder Frage gute Antworten hat. Auch von Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Alsmeyer wurde ich gut unterstützt, der mir Ratschläge in der strukturellen Gestaltung der Diplomarbeit gegeben hat. Weitere gute fachliche Unterstützung hat es von Herrn Dipl.-Ing. Nils Mölders gegeben.

Weiterhin möchte ich mich bei Anke Nellesen, Sarah Wittwer, Christina Eloö und Thomas Klose bedanken, die mich mit ausgiebiger Literatur versorgt haben.

Bei Andreas Sengespeick, Max von Tapavica und Damian Hintemann gilt meine nächste Dankausrichtung, da sie mir mit ihrem Fachwissen in der Chemie geholfen haben.

Für das Korrekturlesen und die motivierende Unterstützung von Herrn Dipl.-Ing. Nemir Araca möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Ohne die Unterstützung von meinen Vater wäre mein Studium so nicht möglich gewesen. Für den moralischen Beistand aus meiner Familie und aus meinen Freundeskreis gilt ebenso ein sehr großes Dankeschön.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Stand des Wissens	4
2.1	Rapid Prototyping	4
2.1.1	Der Sinterprozess	5
2.1.2	Selektives Lasersintern (SLS)	6
2.2	Werkstoffe für das Selektive Lasersintern	8
2.2.1	Anforderungen der Werkstoffe für das Selektive Lasersintern	9
2.2.2	Die Grundlagen in der Kunststofftechnik	9
2.2.3	Polyamide	12
2.3	Additive	13
2.3.1	Anforderungen an das Additiv	15
2.3.2	Nukleierungsmittel	16
2.3.3	Stabilisatoren	16
2.3.4	Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren)	16
2.3.5	Farbmittel	18
2.3.6	Fasern	22
3	Experimentelle Forschungsarbeiten	27
3.1	Verwendete Materialien	27
3.1.1	Verwendete Polyamid12-Typen	27
3.1.2	Verwendete Additive	28
3.1.3	Die Laboranalysegeräte	29
3.1.4	Technikumsapparaturen	30

3.2	Herstellung der Dryblends für Zugstäbe	36
3.3	Erste Versuche	37
3.4	Weitere Versuchsreihen	40
3.5	Die finale Versuchsreihe	42
3.6	Zugprüfverfahren nach DIN EN ISO 527	42
4	Diskussion der Ergebnisse	48
4.1	Ergebnisse der Werkstoffprüfung	48
4.1.1	Ergebnisse der Zugstabprüfungen nach DIN EN ISO 527	48
4.1.2	Ergebnisse der REM-Aufnahmen	58
4.1.3	Ergebnisse der DSC Messungen	60
4.1.4	Bewertung der Erzeugnisse aus den SLS-Anlagen	62
4.1.5	Zusammenfassende Aussagen über das Verhalten von Blends als Werkstoffe	65
5	Zusammenfassung der Ergebnisse und Zukunftsperspektiven	67

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung hat einen großen Auftrag gegeben, der die Zusammenarbeit von Politik, Wissenschaft und Wirtschaft durch nachhaltige Innovationen stärken soll. Der Auftrag ist die Fördermaßnahme „BIONA- Bionische Innovationen für nachhaltige Produkte und Technologien“.

Bei der BIONA ist auch das Projekt „Bionic Manufacturing“ entstanden. Das Bionic Manufacturing Projekt soll die generative Fertigungstechnik für die Bauteilherstellung nach biologischen Konstruktions- und Strukturierungsprinzipien am Beispiel des Freischwingers entwickeln. Das Projekt hat diverse Projektpartner aus Forschung und Industrie. Das Ziel des Projektes ist die Weiterentwicklung des selektiven Lasersinterns (SLS) und des Maskensinterns (SMS) für neue biologische Bauteile in der Fertigungstechnik. Das Projekt ist in zwei Entwicklungslinien gegliedert: In die makroskopische Linie und die mikroskopische Linie. In der makroskopischen Linie werden Konstruktions- und Optimierungsprinzipien und die Gestaltung der Makro- und Mesoebene untersucht und verbessert. In der mikroskopischen Linie werden SLS und SMS so weiterentwickelt, dass Bauteile mit lokal veränderlichen oder gradierten Werkstoffeigenschaften erzeugt werden können. Dabei ist eine simultane Entwicklung der pulverförmigen Rohstoffe notwendig. Hier werden zwei Konzepte untersucht: lokale Variation der Zusammensetzung und die lokale Aktivierung der Polymerpartikel durch reaktive oder orientierbare Zusätze, den Additiven, die in die Polymere eingearbeitet werden. In der letzten Projektphase werden beide Projektstränge zusammengeführt und der Freischwinger, ein Stuhl, wird dann konstruiert.

Diese Grundlagen sind die Motivation für diese Arbeit mit dem Titel: „Herstellung neuer Pulverblends für das selektive Lasersintern“, die sich mit der Herstellung diverser Pulver mit unterschiedlichen Additiven beschäftigt. Bei einem Prozess wodurch lasergesinterte Produkte entstehen, werden durch viele komplexe Teilabschnitte realisiert. Der erste Teilabschnitt beginnt mit der SLS-Anlage. Diese Anlage muß für eine solche besondere Anwendung bestens ausgereift sein, der Automatisierungsgrad womit die Temperatur, die

Geschwindigkeit der Walze und noch mehr Parameter geregelt werden. Der zweite Teilabschnitt beschäftigt sich mit den Rohstoffen. Hier müssen für eine Herstellung eines Pulverblends die richtigen Mischungsverhältnisse herausgefunden werden. Wenn die Anlagengegebenheit vorhanden und die Werkstoffeigenschaften des Pulverblends ideal funktionieren, dann steht einer erfolgreichen Herstellung des Freischwingers oder mehrere mögliche Produkte nichts mehr im Wege.

Diese Diplomarbeit ist in mehreren Kapiteln unterteilt, die sich mit folgenden Themen befassen:

Im Kapitel 2 „Stand des Wissens“ geht es um das Verfahren des selektiven Lasersinterns und die Funktionsweise einer SLS-Anlage. Weiter geht es um die Werkstoffe, die verwendet werden, um die besonderen Anforderungen, die der Werkstoff für das SLS-Verfahren erfüllen muss. Eine Einsicht in die chemischen und werkstoffkundlichen Erkenntnisse gibt es zusätzlich, weil es die Grundlagen für einen Herstellungsprozess eines Pulverpolymerblends bilden. Zum Ende des zweiten Kapitels werden die eingesetzten Materialien mit deren Eigenschaften beschrieben.

Das Kapitel 3 „Experimentelle Forschungsarbeiten“ beschäftigt sich mit einer Übersicht der charakteristischen Merkmale (Dichte, Faserlänge usw.) der verwendeten Materialien. Die Merkmale unterlagen Qualitätsprüfungen wie die Dichtebestimmung und dem Schmelzflussindex usw. Mit mehreren Verfahrensschritten mit verschiedenen Apparaturen wurden die Dryblends und die Zugstäbe, die aus den geschmolzenen Pulvermischungen entstanden sind, hergestellt. Die Zugstäbe wurden nach unterschiedlichen Gesichtspunkte benotet. Bei der Benotung sind Additive aussortiert worden, die nicht den Anforderungen entsprachen. Ergänzend sind verschiedene Faser- und Kautschukarten getestet worden. Die Zugprüfungsvorschrift DIN EN ISO 527 und die dazugehörigen Prüfkörper werden in dem Abschnitt 3.6 kurz vorgestellt. In die mechanischen und werkstoffkundlichen Grundkenntnisse, die für eine Zugprüfung erforderlich sind, wird kurz eingegangen. Abgeschlossen wird das Kapitel mit dem Abschnitt 3.5 die finale Versuchsreihe. Hier werden die zuletzt getesteten Zugstäbe mit den jeweiligen Volumenkonzentrationen und gewünschten Anwendungsbereich aufgelistet. Die Auswertungen befinden sich im Kapitel 4.

Bei dem Kapitel 4 „Diskussion der Ergebnisse“ geht es um die Auswertungen der Versuche. Die erforderlichen Kennwerte wurden mit verschiedenen analytischen Messmethoden bestimmt. Diese beinhalten Aussagen aus der mechanische Zugprüfung (4.1.1) und die thermische Verhaltensweise (4.1.3) der Polymermischungen. Ergänzend zu den Zugstabprüfungen kommen REM-Aufnahmen vor, die zusätzliche Informationen über die Bruchstellen der Zugstäbe liefern. Die produzierten Körper aus den SLS-Anlagen (Sinterstation2000 und Prototyp SLS Anlage von Fraunhofer Umsicht) werden im Abschnitt 4.1.4 bewertet. Abgeschlossen wird das Kapitel mit dem Abschnitt 4.1.5. In dem Abschnitt finden sich Aussagen über funktionierende Pulvermischungssysteme. Hierbei gibt es abschließend das

erforderliche Anforderungsprofil für eine erfolgreiche Herstellung von Pulverblends für das SLS-Verfahren. Es werden drei Richtungen in der Abb. 4.16 (Anlagentechnik, Einsatzwerkstoffe und Blendeigenschaften) betrachtet.

Das Kapitel 5 gibt einen Rückblick was während der Diplomarbeit gemacht wurde. Die Erkenntnisse aus den diversen Prüfungsmethoden (mechanisch und thermisch) geben Aufschlüsse über Auswirkungen von Additiven in einer Polyamidmatrix. Es sind Additive verwendet worden, die beispielsweise eindeutig das E-Modul steigern. Die Sinterfenster der getesteten Additive in dem Polyamid12 sind groß genug, um das Curling zu vermeiden. Auf das erforderliche Anforderungsprofil für eine erfolgreiche Herstellung von Pulverblends wird kurz eingegangen. Es sind neue Wege für die Forschung aufgezeigt worden, beispielsweise durch Änderungen der Volumenkonzentrationen der favorisierten Werkstoffe.

Kapitel 2

Stand des Wissens

In diesem Kapitel soll das Verfahren des Selektiven Lasersinterns erklärt werden, wie eine SLS-Anlage aufgebaut ist und funktioniert. Bei der Betriebsweise sind viele Parameter (Temperatur und Korngrößen der verwendeten Pulver) einzuhalten, da sonst eine erfolgreiche Bauteilherstellung ausbleibt. Weiter folgen Aussagen in Abschnitt 2.2 zu verwendbaren Werkstoffen und die speziellen Anforderungen, die ein Werkstoff erfüllen muss, damit er für das SLS-Verfahren verwendet werden kann. Um die Pulverblends herstellen zu können, gibt es einen kleinen Ausblick über das theoretische Wissen, welches sich grundlegend mit chemischen und werkstoffkundlichen Erkenntnissen befasst. Darüber hinaus werden die einzelnen eingesetzten Materialien mit ihren Eigenschaften beschrieben.

2.1 Rapid Prototyping

Rapid Prototyping gehört zu den generativen Fertigungsverfahren. Dieses Verfahren wurde entwickelt, um Musterbauteile, Modelle und Werkzeuge schnell und kostengünstig herstellen zu können. Dies geschieht durch eine kurze Kette von verschiedenen Handlungsabläufen, d.h. von der Entwicklung bis zu dem gewünschten Endprodukt. Als erstes wird das Bauteil als dreidimensionale CAD-Zeichnung erstellt, danach wird das Bauteil am Rechner in Schichten unterteilt von 0,1 mm bis 0,05 mm [4] Schichtstärke, um die Schichtbauweise zu erfüllen. Mittels einer Schnittstelle meistens ist es eine STL-Schnittstelle kommt die Dateneinspeisung zu den eigentlichen Herstellungsverfahren, der generativen Fertigung. Zu den generativen Herstellungsverfahren zählen [4]:

- Stereolithographie (SL)
- Selektives Lasersintern (SLS)
- Schicht-Laminat-Verfahren (LLM)

- Extrusions-Verfahren (FLM)
- 3D-Drucken (3DP)

Mit dem gewählten Herstellungsverfahren wird das Bauteil angefertigt. Die Anfertigung erfolgt nach einem physikalischen Effekt, wie dem Schmelzen von Polymerpulver oder chemischer Effekte.

2.1.1 Der Sinterprozess

Bei einem Sinterprozess werden Kristalle, Körner oder Pulver aufgeschmolzen. Die eingesetzten Sintermedien wachsen als Kristallite zusammen. Es gibt drei verschiedene Sinterprozesse, das Festphasen-, das Flüssigphasen- und das Drucksintern. Das Festphasensintern ist eine Wärmebehandlung, bei dem keine flüssige Phase bei dem Edukt während des Sinterns entsteht. Das pulverförmige Ausgangsmaterial wird auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur aufgeheizt und einige Zeit auf dieser gehalten. Es erfolgt eine Umlagerung der Teilchen sowie die Änderung ihrer Form und Größe, die eine Verdichtung zur Folge hat. Die Sinterstadien können nach Abb. 2.1 folgendermaßen unterschieden werden.

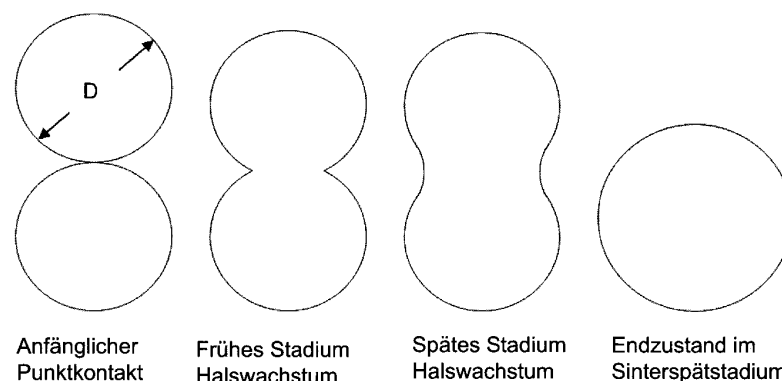


Abbildung 2.1: Sinterstadien [12]

Die im Pulver vorhandene gespeicherte Energie wird verkleinert. Dabei wird die Grenzflächenenergie der Pulverkörner für einen Sinterprozess herabgesetzt, in dem sie an den Korngrenzen zusammenwachsen. Das Zusammenwachsen an den Korngrenzen hat einen Grund: die Teilchen bevorzugen einen energetisch niedrigeren Zustand.

Die Mittelpunkte der Pulverteilchen gehen eine Verbindung ein, in dem sie sich annähern. Im Sinterspätstadium ist nur noch ein Teilchen zu erkennen. Bei dem SLS Verfahren sind die Sinterstadien eingengt, d.h. das Endstadium geht nur bis zum frühen Stadium, maximal bis zum späten Sinterstadium.

2.1.2 Selektives Lasersintern (SLS)

Das Lasersinter-Verfahren ist ein generatives Schichtbauverfahren aus festen Phasen. Die Generation aus einer festen Phase bedingt das Schmelzen und Verfestigen von Pulvern oder Granulaten. Für das selektive Lasersintern werden die Kunststoffpartikel mit einem Durchmesser von $20\text{ }\mu\text{m}$ bis maximal $100\text{ }\mu\text{m}$ [4] verwendet.

Der ganze Prozess der Herstellung findet in einer geschlossenen Kammer statt. Die Sinterkammer ist mit inertem Stickstoff gefüllt, um eine Oxidation des Materials zu vermeiden. Die Temperatur innerhalb der Kammer wird knapp unter dem Schmelzpunkt des Polymers erhöht. Damit so wenig Laserenergie wie möglich verwendet wird. Der Toleranzbereich für die Regelung der Temperatur muss klein sein und die Temperatur soll auch konstant gehalten werden. Das Vorwärmen der Kammer hat noch einen weiteren Grund: Der Schrumpf einer gesinterten Schicht soll beim Abkühlen so gering wie möglich gehalten werden, weil die Spannungen die zwischen zwei aufeinanderfolgenden gesinterten Schichten entstehen können, die gewünschte Produktqualität sonst verringert. Ansonsten kommt es zu einem unerwünschten Verzug (Curl) der Bauteile.

Die schrittweise Entstehung von Curl, ist bei dem Rapid Prototyping Verfahren ein typisches Phänomen, welches in Abb. 2.2 zu sehen ist. Nach dem Verschmelzen der Pulverpartikel durch die Strahlen des Lasers, kommt es beim Abkühlen des entstehenden festen Körpers zu einem Schrumpf in die x- und y- Richtung, d.h. in einer Schichtebene. Wird eine weitere Pulverschicht gesintert, so wird die dabei entstehende Volumenabnahme am Schichtübergang der zuvor gesinterten Schicht behindert. Zwischen den Schichten können Spannungen entstehen, die zu einem Verzug führen können. Der Curl (Verzug) fällt dabei um so größer aus, je größer die Temperaturdifferenzen zwischen den anliegenden Schichten sind. Die Temperaturdifferenz lässt sich durch die Vorheiztemperatur der Sinterkammer beeinflussen. Der einfachste Fall eines Curls ist in einem leichten Verzug der Bauteile bemerkbar und führt im schlimmsten Fall zu einem Abbruch des Bauprozesses, wenn das Produkt beim Pulverauftrag mit der Pulvertransportwalze (Nivellierwalze) verschoben wird. Das Vorwärmen des Pulvers in der Sinterkammer hat den zusätzlichen Zweck. Es soll die benötigte Energie des Lasers so gering wie möglich zu halten, um das Aufschmelzen des Pulvers örtlich zu begrenzen. Dadurch kommt es nur zu geringfügigen Anbackungen benachbarter Pulverpartikel.

Ein Vorratsbehälter gefüllt mit Kunststoffpulver, fährt eine kleine Strecke ab und trägt eine Schicht in x-y Ebene, also flächig auf. Das Kunststoffpulver wird mit einer Pulvertransportwalze optimal und gleichmäßig auf einer konstanten Schichthöhe verteilt. Mit einem Laserstrahl werden die Partikel örtlich aufgeschmolzen, so dass die Kunststoffpartikel durch das Sintern eine Änderung ihrer Form erhalten, d.h. die mit dem Laser bestrahlten Partikel verschmelzen zu einer Gesamtmasse. Die erwärmte Schicht wird an der Luft abgekühlt bis

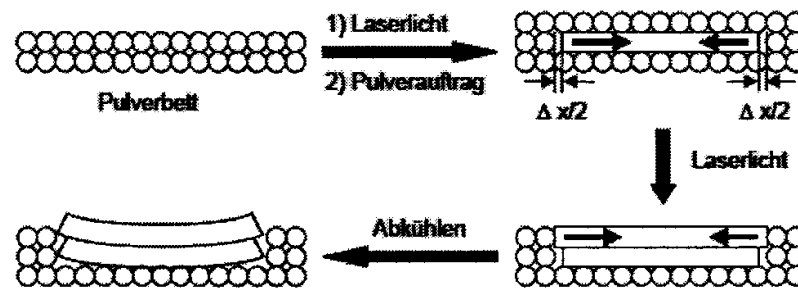


Abbildung 2.2: Entstehung eines Curls [8]

sie dann vollständig erstarrt und eine feste Schicht bildet. Die Schicht wird im Bauraum um die Dicke des Pulverauftrages auf der Bauplattform abgesenkt. Nach der Absenkung der ersten Schicht im Bauraum kommt es zu einem neuen Pulverauftrag. Die neue Schicht wird nach demselben Herstellmuster angefertigt wie die zuvor erstellte Schicht. Dadurch kommt es zu einer Verbindung zwischen den Schichten. Das dabei nicht geschmolzene Pulver fungiert als Stützmaterial und wird, wenn der Prozess endet, aus dem Bauraum entfernt. Negativformen sind beim SLS-Verfahren nicht nötig, weil das nicht gesinterte Pulver das Bauteil stützt. Bei komplexeren Modellgeometrien ist es besser, wenn feste Unterstrukturen mit konstruiert werden.

Solche können durch eine Verringerung der Energiezufuhr zum Beispiel auf 50 % und eine doppelte Scangeschwindigkeit (oder halber Belichtungsdauer) erstellt werden. Durch Veränderung der Parameter (Energiezufuhr und Belichtungsdauer) lassen sich Unterstrukturen herstellen, die wenig Verzug haben und dadurch einen sicheren Aufbau des Modells geben.

Für die Herstellung guter Modelle ist es wichtig, die Temperatur und die gesamte Temperaturverteilung im Bauraum im Toleranzbereich einzuhalten, zu überwachen und bei Abweichung entsprechend zu regeln. Selbst bei einer geringen Abweichung der Temperatur über dem Toleranzbereich wird das Bauteil nicht mehr für den Einsatzzweck brauchbar sein. Bei niedrigen Temperaturen sintert das Pulver schlecht, wobei bei zu hohen Temperaturen sich das Bauteil verzieht. Eine weitere Gefahr anlässlich einer zu hohen Temperatur liegt im Anbacken des Stützpulvers, welches dadurch die Qualität der Oberfläche herabsetzt.

Eine weitere Betrachtung ist die Wirtschaftlichkeit des SLS-Verfahrens für Unternehmen. Bevor sich ein Unternehmen für die Herstellung eines Bauteils mit dem selektiven Verfahren des Lasersinterns entscheidet, muss es nach bestimmten Kriterien eine Auswahl treffen. Das erste Kriterium ist die Frage nach der Genauigkeit des Endproduktes. Weiterhin sollen die Bauteile eine komplexe Geometrie aufweisen, um mit dem SLS-Verfahren die gewünschten Produkte herzustellen, weil ansonsten einfache Geometrien mit herkömmlichen Verfahren wie dem Spritzgießen kostengünstiger hergestellt werden können. Das zweite Kriterium ist

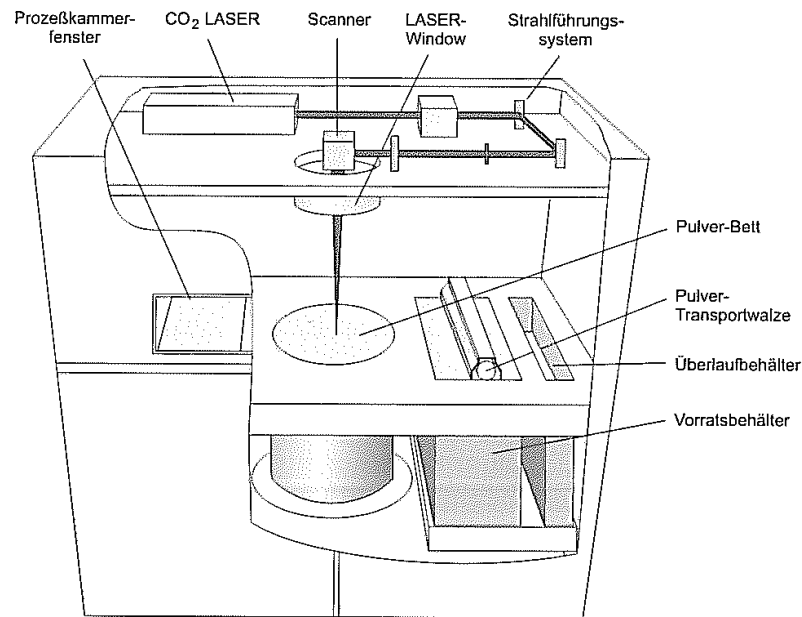


Abbildung 2.3: Aufbau einer Lasersinteranlage [4]

Herstellungsmenge. Grundsätzlich ist die Herstellung nach dem SLS-Verfahren für Kleinserien bestens geeignet.

Die Auswahl an Einsatzwerkstoffen von Kunststoffen für das selektive Lasersintern ist stark begrenzt. In folgenden Unterpunkt wird diese Thematik behandelt.

2.2 Werkstoffe für das Selektive Lasersintern

Kunststoffe eignen sich sehr gut zum Sintern, weil sie eine niedrige Schmelztemperatur und eine geringe Wärmeleitfähigkeit haben. Der nutzbare Vorteil für das SLS-Verfahren liegt darin, dass der Prozess leicht lokal begrenzt ist. Für den Sinterprozess sind die Kunststoffe verwendbar, die ein weitgehendes thermoplastisches Verhalten haben und sich daher unter Wärmeeinwirkung an- oder aufschmelzen lassen und sich beim Abkühlen wieder verfestigen.

Amorphe Kunststoffe wie Polystyrol (PS) und Polycarbonat (PC) bilden raue Oberflächen, da sie nur zum Anschmelzen neigen und demzufolge ihre Form größtenteils beibehalten. Teilkristalline Kunststoffe wie Polyamid (PA) lassen sich ganz aufschmelzen und bilden wegen der Oberflächenspannung glattere Oberflächen. Jedoch ist bei den Polyamiden eine Neigung zur Bildung von Grübchen erkennbar, weil daher raue Oberflächen als Resultate herauskommen können.

Das Sintern ist beim SLS drucklos und daher ist die Dichte geringer als bei den klassischen Verfahren wie dem Spritzgießen oder dem einfachen gegossenen Kunststoffen. Die amorphen Kunststoffe haben eine Bauteildichte zwischen 60 % und 85 % [4], resultierend von

den relativ großen Hohlräumen. Wegen des Hohlraumanteils sinkt die Belastungsfähigkeit. Kristalline Kunststoffe haben dagegen große Dichten und liegen nahe an gespritzten Teilen. Beim Schmelzen haben kristalline Kunststoffe eine große Volumenveränderung und es kann zum Schrumpfen kommen. Schrumpfung heißt; das Bauteil curlt, d.h. die Verziehung des Bauteiles in Richtung der Wärmequelle.

Die thermoplastischen Kunststoffe sind von der Theorie her beliebig oft schmelzbar, jedoch können sie einen neuen Bauvorgang nicht wieder zugeführt werden, da der thermoplastische Werkstoff doch eine thermische Schädigung erfahren hat. Pulver, das vorher als Stützmedium für die Formgebung gedient hat, kann wegen der thermischen Schädigung nicht oder nur bedingt weiter verwendet werden.

2.2.1 Anforderungen der Werkstoffe für das Selektive Lasersintern

Ob ein Kunststoff für das SLS geeignet ist, hängt allerdings von einer Vielzahl von Faktoren ab: Schüttdichte des Pulvers, thermische und optische Materialeigenschaften, Prozessparameter des Lasersinterns sowie Wärmeleitung und Wärmequelle. Die Anforderungen an einen Werkstoff für das Selektive Lasersintern, die für diese Arbeit wichtig sind, liegen im mechanischen, als auch im thermischen Bereich, sowie die Partikelform und -größe. Für den mechanischen Bereich sind Kennwerte wie Zugfestigkeit und E-Modul usw. von Bedeutung. Der thermische Bereich erfasst die Glasübergangstemperatur T_g [°C], Schmelzpunkt T_m [°C], Wärmeleitfähigkeit [W/(m*K)], T_{onset} und T_{endset} (bei einer DSC-Analyse) und den daraus resultieren Schmelzbereich, bzw. das Sinterfenster usw. Die Onset-Temperatur gibt den Bereich an, ab wann ein Polymer zu schmelzen beginnt. Es nur eine Näherung zur Schmelzpunktbestimmung, diese kann variieren durch die Größe der Kristalle. In der Abb. 2.4 auf der nächsten Seite, ist eine DSC-Analyse von Duraform zu sehen. Zwischen T_{onset} und T_{endset} liegt das Sinterfenster, welches möglichst groß sein soll. Bei einer frühzeitigen Kristallisation des Polyamids kann sich das Bauteil verziehen. Ein gewünschter Wert für ein Sinterfenster liegt bei 30 °C.

2.2.2 Die Grundlagen in der Kunststofftechnik

Die Kunststoffe (Polymere) werden in drei Kategorien eingeteilt: Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste. Thermoplaste sind nicht vernetzte Kunststoffe, sofern die Zersetzungstemperatur nicht überschritten wurde. Bei amorphen Thermoplasten kommt es zu einer Erweichung der Struktur. Wobei bei teilkristallinen Thermoplasten oberhalb der Schmelztemperatur das Polymer verflüssigt wird, d.h. es wird geschmolzen und beginnt zu fließen. Die Charakterisierung für die Temperaturbereiche sind: Glastemperatur T_g (Einfriertemperatur) und die Schmelztemperatur des Kristalls T_m .

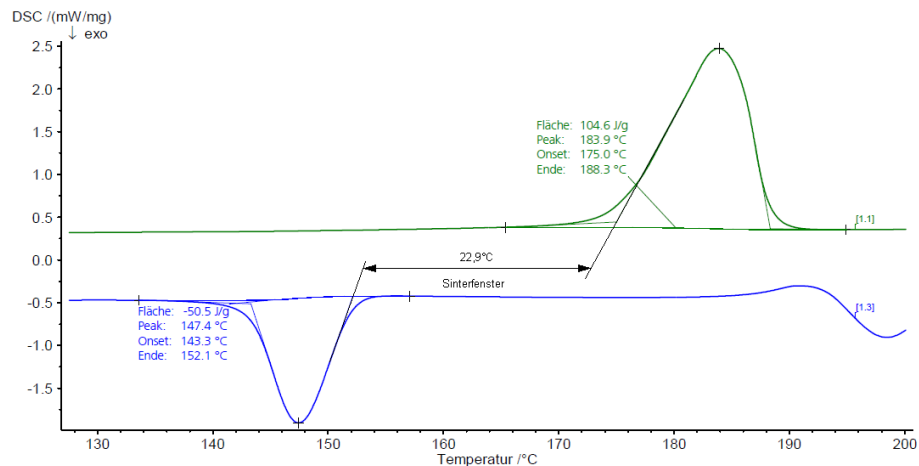


Abbildung 2.4: Das Sinterfenster bei Polyamid12 (Duraform)

Die Eigenschaften der Thermoplaste lassen sich folgendermaßen beschreiben [3]:

- Abgleiten der Ketten bei Belastung und hohe Temperaturen
- beliebig oft erweichbar und schmelzbar
- löslich
- geringe bis mittlere Zugfestigkeit
- geringe bis mittlere Reißdehnung
- kriechen

Die Definition des Begriffs *amorph* lässt sich so erklären, indem sich Makromoleküle ohne regelmäßige Anordnung und Orientierung statisch im Raum zusammenfinden. Es bilden sich Knäuelmodelle mit vielen Verschlaufungen. Dadurch haben sie keine Neigung zu einer Kristallisation. Folglich erscheinen sie glasklar, weil keine Lichtbrechung stattfindet, wenn sie keine Farb- und Füllstoffe enthalten. Weitere Ursachen für eine amorphe Struktur sind einmal der Kettenaufbau, Anordnung und Anzahl der Seitengruppen und die Beeinflussung der Abkühlgeschwindigkeit.

Teilkristalline Thermoplaste (Abb. 2.5) haben meistens einen symmetrischen Kettenaufbau und sind größtenteils isotaktisch. Bei dieser Taktizitätsanordnung der Kettensegmente kommt es zu der Fähigkeit, dass beim Abkühlen aus der Schmelze in gleichmäßige Strukturen kristallisiert wird. Ein teilkristallines Medium hat zwei Strukturteile, zum einen den kristallinen und zum anderen den amorphen.

Kristalline Strukturen kommen zustande, indem die Makromoleküle eine gleichmäßige chemische Zusammensetzung haben und eine regelmäßige Anordnung der Substituenten verfügen. Weiterhin ist die Abkühlgeschwindigkeit für die Kristallisation von Bedeutung, damit

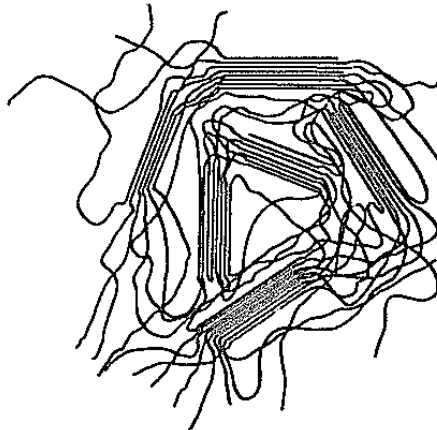


Abbildung 2.5: Struktur eines einzelnen teilkristallinen Thermoplast [6]

die Moleküle Zeit haben, sich in einer geordneten Struktur zu verformen. Unter hohem Druck erstarren die Thermoplaste gut. Verfügt das System über Keimbildner, so wird es zur einfacheren Kristallisation kommen.

Ordnen sich Molekülketten regelmäßig an, dann ist es möglich eine ganz hohe Packungsdichte zu bekommen. Die Anordnung im Raum und die morphologische Struktur, die sich nach dem Erstarren bei Polymeren einstellt, zeigt Abb. 2.6.

Die Kristallisation von organischen Polymeren ist ein komplexes Strukturbildungsphänomen. Die Bildung von Kristallen wird durch die Teilschritte Keimbildung und Kristallwachstum beeinflusst. Am Ende der Kristallisation steht der Sphärolith.

Der Ausgangspunkt für die Bildung einer kristallinen Struktur ist die Entstehung eines oder mehrerer Keime. Diese wachsen von ihrem Zentrum gleichförmig in alle Richtungen nach außen (radial), zu einer Lamelle. Der Endpunkt einer Lamelle ist die Grenze des Sphärolithen, welcher eine kugelförmige und radialsymmetrische Anordnung ergibt. Die Lamellen bestehen aus zickzackförmigen oder helixförmigen Molekülketten. Sphärolithe entstehen beim Abkühlen von Polymerschmelzen zunehmend und mit steigender Unterkühlung. Bei einer langsamen Abkühlung bilden sich weniger Sphärolithe, da sie viel Zeit zum Wachsen haben und daher relativ groß werden und dabei aneinander stoßen. Bei einer schnellen Abkühlung kommt es zu einer Unterschreitung der Kristallisationstemperatur und die Sphärolithe bleiben verhältnismäßig klein. Bei Polyamid führt eine schnelle Abkühlung zu einer geringeren Kristallinität. Wichtig für das Wachstum von Sphärolithen ist eine amorphe Umgebung des Materials. Werden die Sphärolithe so groß, dass sie sich berühren, so kann die Ausdehnung in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt werden. Zwischen den Sphärolithen entstehen so ebene Flächen.

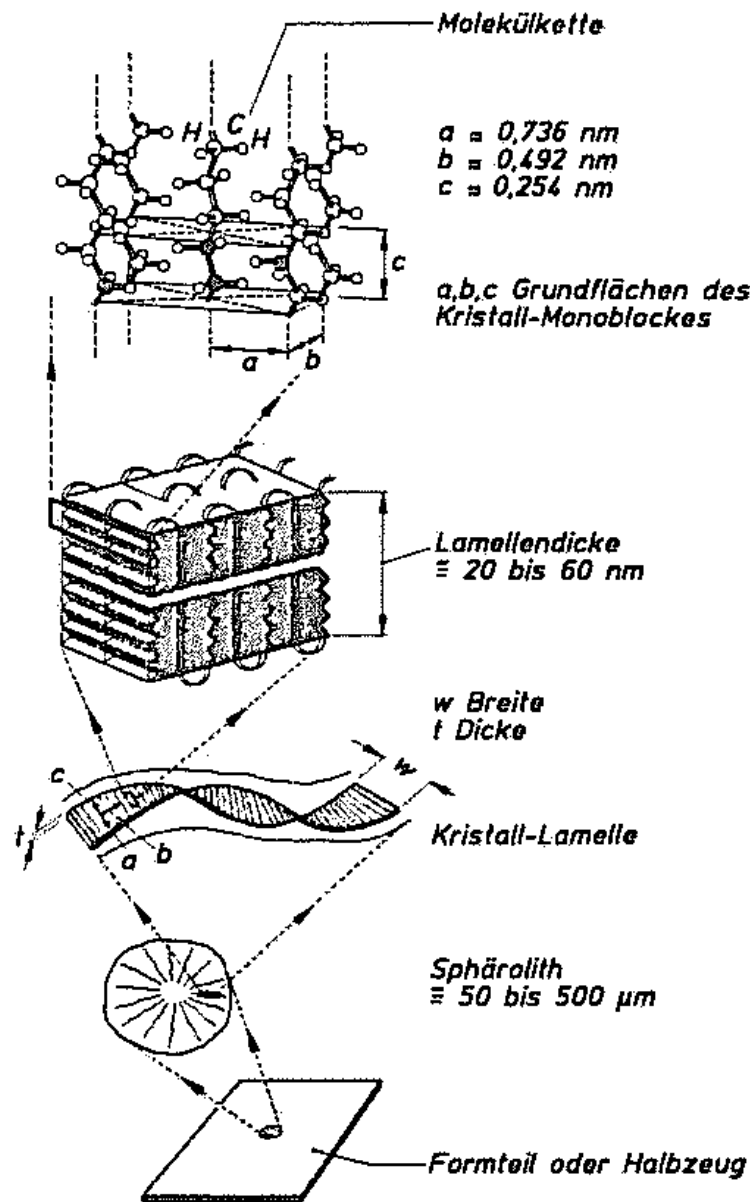


Abbildung 2.6: Der Aufbau eines teilkristallinen Polymeres [6]

2.2.3 Polyamide

Die meisten technischen Polyamide sind teilkristalline Polymere. Ihre positiven Eigenschaften sind hohe Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit. Weiterhin besitzen sie eine gute Chemikalienbeständigkeit und Verarbeitbarkeit. Die Eigenschaften der Polyamide werden überwiegend durch die Amidgruppen bestimmt, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander eine Wechselwirkung ausüben. Das Polyamid ist hygroskopisch und sollte für verfahrenstechnische Anwendungen bei entsprechender Temperatur getrocknet werden. Die Polyamide werden für synthetische und technisch verwendbare thermoplastische Kunststoffe verwendet. Die Polyamide gehören zu den Polymeren, die mit Anhängungsgruppen des

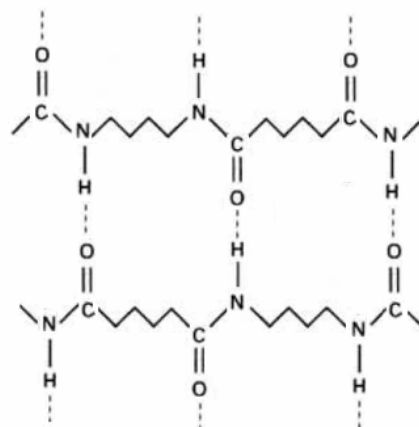


Abbildung 2.7: Die Struktur eines Polyamides [10]

Amids ausgerüstet sind. Sie sind das Produkt einer Kondensation einer Carbonsäure.

Weitere Klassierung für die Polyamide ist die Art der Monomere in aliphatische- (Kettenstruktur), teilaromatische- oder aromatische (Ringstruktur) Polyamide. Die Monomerzusammensetzung lässt sich unterscheiden in Homopolyamide und Copolyamide. Homopolymere sind Polymere, die vollständig aus nur einer Verbindung aufgebaut sind. Bestehen die Makromoleküle aus Grundbausteinen, den Monomeren der gleichen Art, so werden sie als Homopolymere bezeichnet. Werden Monomere unterschiedlicher Arten chemisch miteinander verknüpft, so entstehen Copolymere.

Das Erweichungs- und Erstarrungsverhalten ist bei der Klassifizierung der Polyamide ebenfalls wichtig. Hier gibt es den Unterschied zwischen teilkristallinen Polyamiden und den amorphen Polyamiden. Die amorphen Polyamide erstarren glasartig aus der flüssigen Phase.

2.3 Additive

Zu den Polymeren werden sehr häufig Additive zugesetzt, weil sich das einzelne Polymer weniger gut verarbeiten lässt und es sonst keine große Verwendung hat. Die thermische Hitze und die Oxidation mit Sauerstoff an der Luft reichen schon aus, um bei der Verarbeitung eine Schädigung an dem Polymer zu bekommen. Positive Eigenschaften, die durch additive Zusatzmittel weiter hervorgerufen werden, sind in der Lagerung oder bei dem Gebrauch von einem Kunststoffwerkstück, da die Umwelteinflüsse sich bemerkbar machen. Die Umweltbedingungen sind von flüssigen und gasförmigen Medien bestimmt, da ein Kontakt mit dem Kunststoff zustande kommt. Die energiereiche Strahlung die von der Sonne ausgeht, besonders der UV-Anteil würde sonst den Kunststoff zersetzen. Weitere positive Verbesserungen die von einem Additiv kommen, liegen in der Optimierung vom Aussehen des Polymers und zum Beispiel in der Haptik.

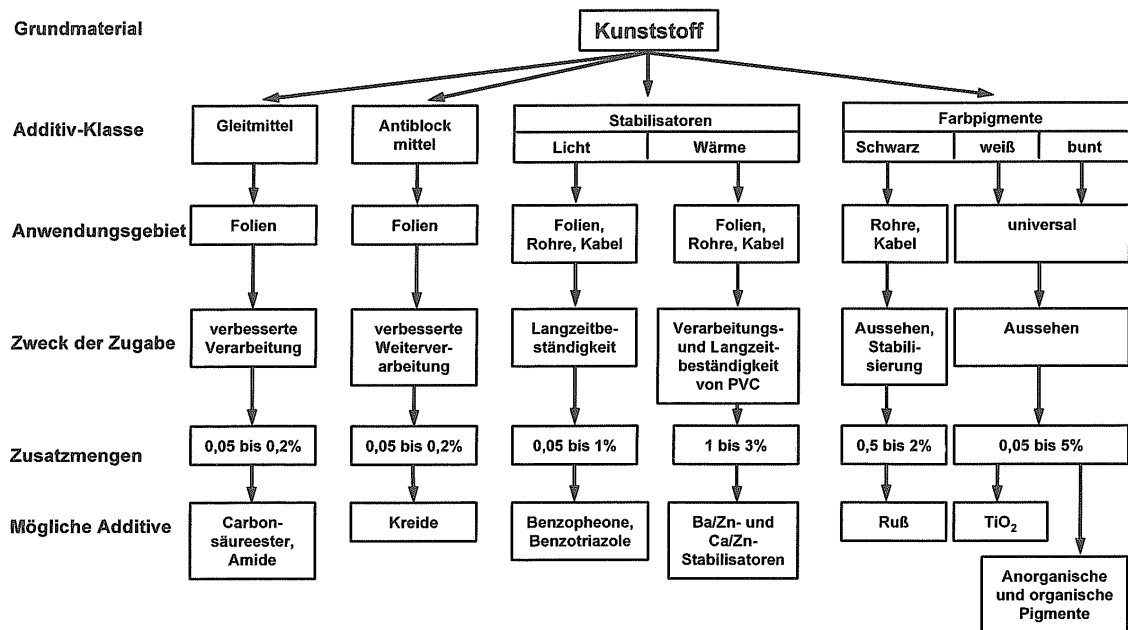


Abbildung 2.8: Additivzumischung beim Compoundeur [1]

Die Additive können fest oder flüssig sein oder liegen in gelöster Form vor, damit ist die Einarbeitung während einer Produktion einfach und erfolgt durch einen üblichen Vorgang des Mischens. Die möglichen Wechselwirkungen eines Additives sollen vermieden werden. Unter den Wechselwirkungen können z.B. sein: Beeinträchtigung der Wirksamkeit oder Störungen (z.B. Kraterbildung) im Beschichtungsstoff als Folge von chemischen Reaktionen oder physikalischen Abläufen führen. Eine gute Homogenisierung bei einer additiven Zugabe an einem Polymer ist eine weitere Zielsetzung. Die generelle Aussage über die Additive ist, sie machen den Kunststoff erst zu einem effektiven Werkstoff.

In Abb. 2.8 ist eine Auswahl geläufiger Additive zu sehen. Die Additive werden bei dem Compoundeur (Formmassenhersteller) zugegeben, damit der Kunststoff beste Voraussetzungen für seinen jeweiligen Anwendungsbereich erfüllt. Der Compoundeur besitzt die Fähigkeit, die schwer realisierbare Einarbeitung eines Additivs in einem Kunststoff herzustellen. Eingearbeitet werden beispielsweise Gleitmittel, Antiblockmittel, UV- und Wärmestabilisatoren sowie diverse Pigmente. Die Kunststoffverarbeiter erwerben die fertigen Formmassen von dem Compoundeur.

Die Abb. 2.9 zeigt, welche Additive bei der Kunststoffverarbeitung und sogar noch in der Endverarbeitung beigemischt werden. Dem Compound können Antistatika, Antislipmittel, Flammenschutzmittel, Schrumpfregulatoren, Biozide oder Verschäumer zugegeben werden.

Es können bei Bedarf noch weitere Zusatzmittel wie Emulgatoren, Härter, Haftvermittler, Inhibitoren, Nukleierungsmittel, Kicker, Photoinitiatoren, Schlagzähigkeitsverbesserer oder Weichmacher dem Polymer zugesetzt werden.

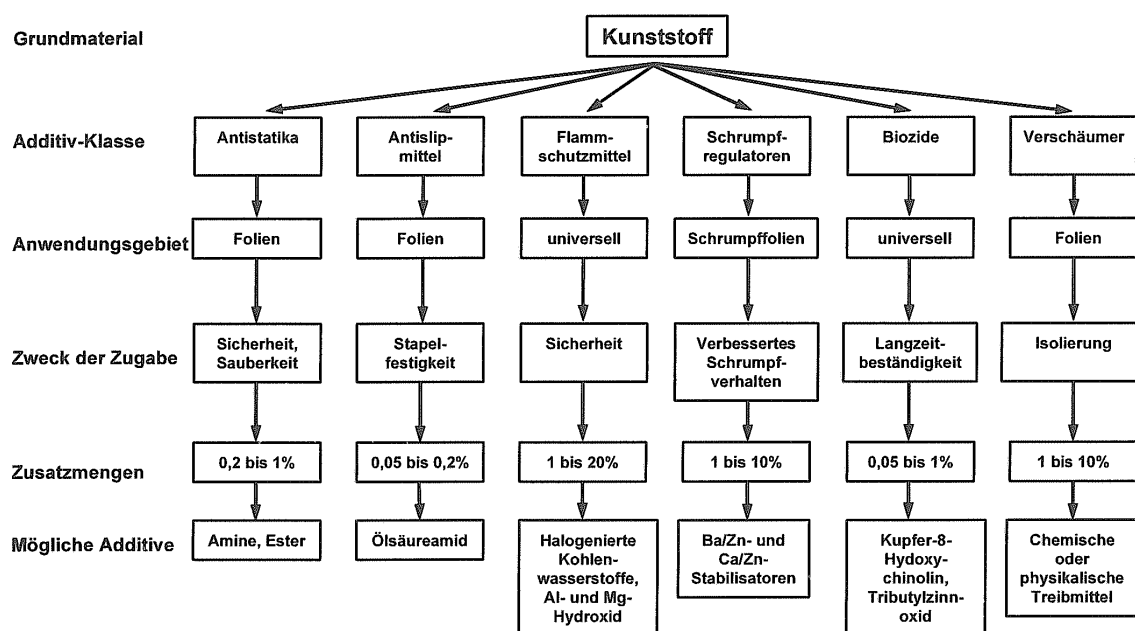


Abbildung 2.9: Additivzumischung beim Verarbeiter des Kunststoffes [1]

2.3.1 Anforderungen an das Additiv

Die rasante Entwicklung der Werkstoffe und umwelttechnische Anforderungen sind gestiegen und daher werden die Anwendungsbereiche von Kunststoffen erweitert. Eine Erweiterung kommt zum Beispiel in Richtung von höheren Dauergebrauchstemperaturen, die unausweichlich an die Grenzen der thermisch-oxidativen Belastbarkeit organischer Werkstoffe gehen. Der Werkstoffabbau durch die Oxidation ist nur eine Schadensquelle. Materialien wie Polyamide, Polyester und Polycarbonate haben einen Abbau durch Hydrolyse. Die ständige Verwendung amorpher Thermoplasten nahe der Glasübergangstemperatur, lässt die damit verbundene Versprödung den Werkstoff physikalisch schnell Altern. Bei der Auswahl eines Additivs ist das Preis-Leistungsverhältnis, also die Wirtschaftlichkeit, und die Verfügbarkeit genauso wichtig, wie die spezifische Wirksamkeit, die am besten lange halten soll. Weiter zu beachten ist eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Additiven und den anderen Rohstoffen (Kunstharz, Lösemittel, Pigmente und Füllstoffe), die als Folge die Eigenschaften zum Negativen beeinflussen.

Weitere Anforderungen, die allgemein an das Additiv gestellt werden, sind die Umweltverträglichkeit sowie der Ausschluss einer Gesundheitsgefährdung. Die Stabilität des Additivs im Beschichtungsstoff sollte möglichst groß sein. Die Einsatzmengen der Additive ist im Regelfall sehr gering, wie aus den Abb. 2.8 und 2.9 zu sehen ist. Größere Ausnahmen bilden beispielsweise Kunststoffe, bei denen Weichmacher bis zu 30 % zugemischt werden und der amorphe thermoplastische Kunststoff PVC-C. Das plastifizierte Polyvinylchlorid (PVC-C), welches für Kabelanwendungen, Schläuchen und Dachabdichtungen verwendet wird, hat einen Additivanteil von 40 %.

2.3.2 Nukleierungsmittel

Nukleierungsmittel werden eingesetzt, um die Kristallisation zu beschleunigen. Dabei können Fremdsubstanzen und Verunreinigungen als Keimbildner fungieren und bewirken eine vermehrte Sphärolithbildung. Sie haben aus diesem Grund einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Sphärolithen. Dabei erfolgt die Erstarrung bei einer höheren Temperatur und somit wird die Größe der Sphärolithen deutlich verringert. Weniger Sphärolithen bedeuten für den Werkstoff eine geringere Eigenspannung und damit bessere mechanische Eigenschaften. Die zugegebenen Mengen der Nukleierungsmittel liegen in einem Konzentrationsbereich von 0,1 % bis 0,5 %. Die Nukleierungsmittel sind häufig anorganische Füllstoffe wie Metalloxide, Metallsalze oder Silikate. Weitere keimbildende Materialien sind Farbstoffe, Füll- und Verstärkungsmittel. Welches Nukleierungsmittel für ein Polymer am besten geeignet ist, stellt sich durch empirische Forschungsarbeiten erst heraus, da nicht das gleiche Nukleierungsmittel die gleiche Wirkung auf die verschiedenen Polymere hat.

2.3.3 Stabilisatoren

Zusatzstoffe für die Kunststoffe sind erforderlich, weil sie vielseitige Einflüsse bei der Verarbeitung und des späteren Gebrauchs haben. Die Kunststoffe unterliegen Abbaureaktionen, die von der Molekülstruktur und Morphologie des Polymers und durch thermomechanische, thermooxidative und photooxidative Prozesse abhängen.

Die Stabilisatoren unterteilen sich in:

- Antioxidantien
- Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren)
- Wärmestabilisatoren
- Schaumstabilisatoren

2.3.4 Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren)

Viele Bauteile aus Kunststoff sind in der Praxis mehr oder weniger intensiv Sonnenstrahlen und somit hochenergetischer Strahlung ausgeliefert. Besonders der ultraviolette Anteil der Strahlung, dessen Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm liegt, können in den Polymeren äußerst reaktive Radikale bilden. Die Radikale fördern Abbaureaktionen sowie Umlagerungen der Polymerketten. Der Mechanismus der Schädigung durch eine Kombination aus Sauerstoff, Wasser oder anderen Umwelteinflüssen verstärkt die Photooxidation weiter. Die Auswirkungen sind Vergilbungen, Farbänderungen, eine Verringerung des Glanzes

bzw. der Transparenz, sowie eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und Risse die nach einiger Zeit zustande kommen.

Es gibt drei verschiedenen Klassen von UV-Stabilisatoren die zum Einsatz kommen: die UV-Absorber, die sterisch gehinderten Aminen (HALS: Hindered Amine Light Stabilizer) und UV-Quencher (Löcher). Die verschiedenen Stabilisatoren sollen einer Schädigung durch photochemische Abläufe entscheidend entgegenzuwirken, damit der Kunststoff eine längere Lebensdauer hat.

Die UV-Absorber absorbieren den ultravioletten Anteil aus dem Sonnenlicht und wandeln diesen in Wärme um. Beispiele für UV-Absorber sind unter anderem substituierte Benzophenone oder Ruß. Über dem Ruß ist zu vermerken, dass er einer der effektivsten und preisgünstigsten UV-Absorber ist. Ruß ist ein Anteil in Reifen, der in NR (Naturkautschuk) oder NR-SBR (Naturkautschuk + Styrol-Butadien-Kautschuk) mit eingearbeitet wird. Wenn ein Kunststoff mit Ruß schwarz eingefärbt ist, so werden die UV-Strahlen an der Oberfläche absorbiert und diese absorbierte Energie wird in Wärme umgewandelt. Bei der Umwandlung in Wärmeenergie kann es problematisch werden, weil sich das Bauteil aufheizt, was für den praktischen Gebrauch nicht gewünscht ist. Daraus folgt der thermooxidative Abbau, der durch die erhöhte Temperatur beschleunigt wird. Bei einer Weißfärbung des Kunststoffes zum Beispiel mit den Farbpigmenten aus Titandioxid, wird das Licht ganz reflektiert, wodurch die schützende Wirkung für den Kunststoff erzielt wird.

Die sterisch gehinderten Amine (Hindered Amine Light Stabilizer - HALS) können den Kettenabbau durch die Reaktionen der Produkte (Radikale, Peroxide) der aggressiven Photooxidation verhindern. Das Deaktivieren von reaktionsfreudigen Alkylradikalen ist die Aufgabe der HALS. Die Wirkung der sterisch gehinderten Amine hält lange an, d. h. sie werden kaum verbraucht und sind damit ein Langzeitschutz gegen die Schädigung mit ultravioletten Strahlen. HALS werden als polymere oder oligomere Typen dem unbehandelten Kunststoff zugeführt.

UV-Quencher (Löcher) absorbieren Energie, die aus der UV-Strahlung kommt, und wandeln diese in Wärme oder Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzstrahlung um. Allgemein erweisen sich u. a. Metall-Komplexe (Ni, Zn) als gute UV-Quencher, da sie das Peroxid zersetzen. Zu Beachten ist bei einer Verwendung von Ni-Quenchern, dass sie einen gelben oder grünen Farbstich hinterlassen.

2.3.5 Farbmittel

Physikalische Grundlagen

Die Ursache für die Farbgebung liegt an der Sonne oder anderen Strahlungsquellen emittierte elektromagnetische Strahlung. Unsere Erde absorbiert in ihrer Atmosphäre den größten Teil. Ein kleiner Teil von dem Gesamtspektrum erreicht die Erdoberfläche wie in Abb. 2.10 zu sehen ist.

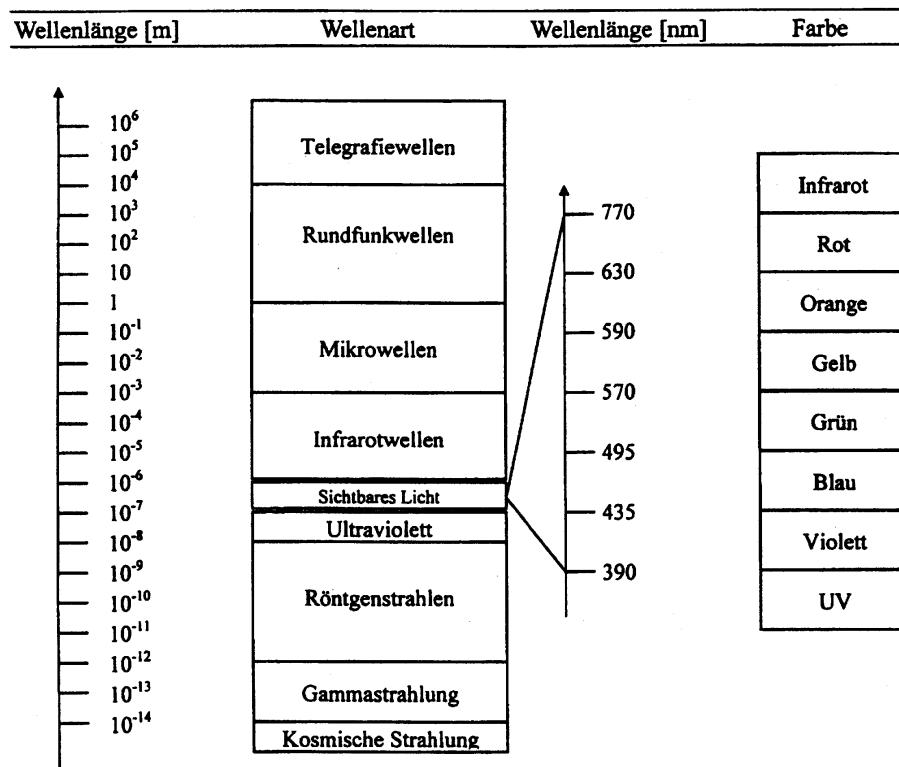


Abbildung 2.10: Von der Sonne ausgehende Wellenlängen [5]

Trifft weißes Licht auf eine Oberfläche, so wird ein abweichender Farbeindruck entstehen, der durch verschiedene Effekte zustande kommt. Die Effekte sind Reflexion, Absorption, Brechung, Transmission und Emission.

Die Reflexion (Abb. 2.11) ist das Zurückwerfen von Strahlung an Grenzflächen. Die Reflexion kommt nicht nur an der Oberfläche des Kunststoffs vor, sondern auch im inneren der Kunststoffmatrix. Weitere Reflexionen treten bei Füllstoffen, Fasern und Pigmente auf. Die Spiegelreflexion tritt bei Metalleffektpigmenten auf. Die Streuung des Lichtes ist bei Weisspigmenten sehr hoch, dagegen bei Schwarzpigmenten sehr gering und bei Buntpigmenten ist es abhängig von der Wellenlänge.

Bei der Absorption werden bestimmte Wellenlängen absorbiert und diese Strahlung wird in Wärme umgewandelt. Das Absorptionsverhalten ist bei Weisspigmenten sehr gering, bei Schwarzpigmenten sehr hoch und bei Buntpigmenten selektiv, d.h. abhängig von der

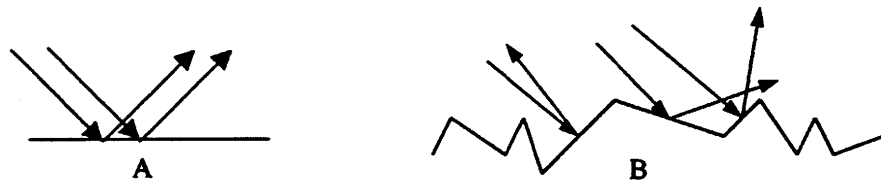


Abbildung 2.11: Reflexion an verschiedenen Oberflächen , A: gerichtete Rückstrahlung, B: diffuse Rückstrahlung [5]

Wellenlänge.

Von einer Transmission wird gesprochen, wenn bei einer Beleuchtung eines Körpers ein gewisser Teil der Strahlung durchdringen kann. Dies ist vorteilhaft bei dem Einfärben von Kunststoffen.

Die Emission ist die Abgabe von Strahlung eines Körpers, die temperaturabhängig ist.

Einteilung der Farbstoffe

Es wird bei Farbmitteln zwischen Farbstoffe und Pigmente unterschieden. Die Farbstoffe sind in Kunststoffen löslich, während dessen die Pigmente unlösliche anorganische oder organische Pulver sind. Die Pigmente spielen in der Kunststoffindustrie für die Einfärbung die größere Rolle. Die Pigmente bestehen aus den Primärteilchen (feinteilige Kristalle), die aus energetischen Gründen Zusammenballungen bilden. Die Primärteilchen entstehen durch flächiges Zusammenlagern. Aus dieser Zusammenlagerung entstehen weiterhin Aggregate bzw. Agglomerate. Die Begriffe Primärteilchen, Aggregate und Agglomerate werden im Folgenden erläutert.

Primärteilchen, Aggregate und Agglomerate

Bei der Produktion von Pigmenten fallen zunächst Primärteilchen an und diese können unterschiedlichste Formen besitzen. Daher gibt es die unterschiedlichen geometrischen Formen wie Quader, Plättchen, Nadeln, Stäbchen und unregelmäßig geformte Körper.

Gibt es eine Anlagerung von Primärteilchen zu dreidimensionalen Gebilden, dann wird hierbei von Verwachsungen gesprochen. Das so entstandene Gebilde wird als Aggregat bezeichnet. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist die Neigung zu einer Zusammenlagerung.

Aggregate sind Zusammenwachsungen aus Primärteilchen, die während der Verarbeitung entstehen. Aggregate können nicht mehr in die Ursprungsform, den Primärteilchen zerlegt werden. Die stabile Struktur der Aggregate kann nicht in die kleineren Primärteilchen zerkleinert werden, ohne die verwachsenen Primärteilchen zu zerstören. Eine Zerstörung der Aggregate und der damit verbundenen Primärteilchen hätte ein negatives Ergebnis zur

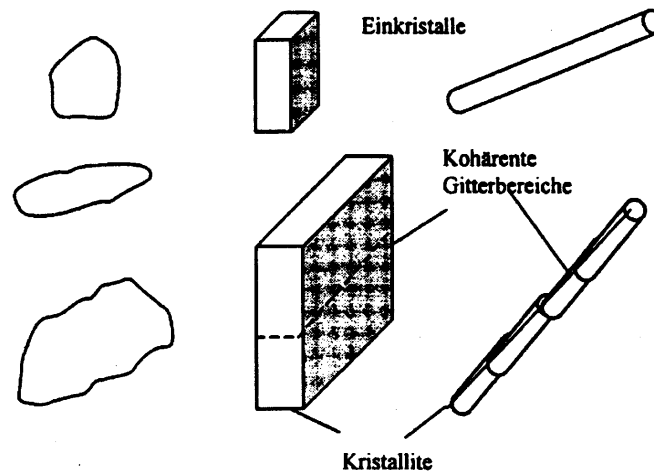


Abbildung 2.12: Primärteilchen (Größenordnung $0,01 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$) [5]

Folge, die Verschiebung des Farbtons des Pigments. Nachteil der Zusammenwachsung zu den Aggregaten ist, dass mehr Pigmente gebraucht werden. Wäre dies nicht der Fall könnte die Produktion von Pigmenten viel effektiver sein, weil die einzelnen Primärteilchen dann sehr effizienter und kostengünstiger wären.

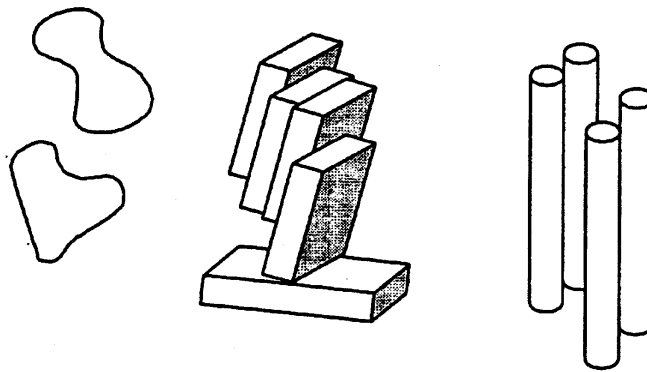


Abbildung 2.13: Aggregate (Größenordnung $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$), aufgebaut aus Primärteilchen. [5]

Von Agglomeraten wird gesprochen, wenn die Primärteilchen und die Aggregate zu einem größeren Teilchen zusammen wachsen. Die Agglomerate haben eine kleinere Oberfläche, als die Summe der Oberflächen ihrer Primärteilchen entspricht. Bei der Aneinanderreihung von Agglomeraten über Ecken und Kanten ist deren Gesamtoberfläche von der Summe der Einzeloberflächen sehr wenig abweichend. Werden die Agglomerate eingefärbt, so spricht man nach diesen Verfahrensschritt über die Größe von Pigmentteilchen.

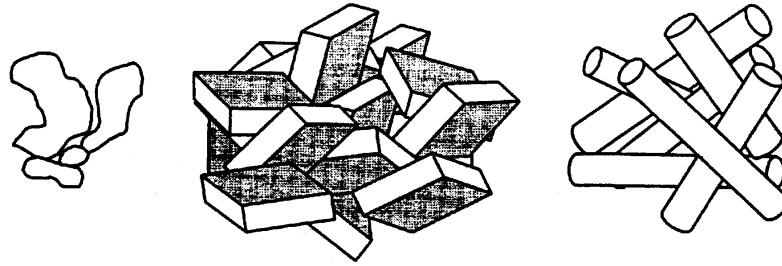


Abbildung 2.14: Agglomerate, aufgebaut aus Aggregate und Primärteilchen. [5]

Pigmente

Die unlöslichen Pigmente, die in die Kunststoffmatrix hineingemischt werden sind unterteilbar in dem chemischen Aufbau in organischen und anorganischen Pigmenten. Weiterhin wird nach optische Eigenschaften bei den Pigmenten unterschieden. Die organischen und anorganischen Pigmente können in folgende Gruppen einsortiert werden:

- Weißpigmente
- Schwarzpigmente
- Buntpigmente
- Glanzpigmente
- Leuchtpigmente

Weißpigmente

Wichtigstes Weißpigment ist das Titandioxid (TiO_2). Es genügen wenige Mengen vom Titandioxid, um ein Material einzufärben. Das Vermögen zum Färben und Decken ist bei Titandioxid relativ hoch. Weiterhin ist es preiswert, lichtbeständig und nach heutigen Kenntnisständen ist es nicht giftig. Es kann auch als Zusatzstoff für Lebensmittel beispielsweise in Zahnpasta, Kaugummis und Hustenbonbons verwendet werden. Die Anatas- und die Rutil-Formen sind die zwei gängigen Modifikationen des Titandioxids, die eine industrielle Rolle haben. Kunststoffe werden meistens mit der Rutil-Modifikation eingefärbt. Die Anatas-Modifikation wird für photokatalytische Effekte von TiO_2 -Nanopartikel verwendet. Die Nanopartikel erzielen in Verbindung von UV-Aktivität eine „selbstreinigende“ Wirkung an Oberflächen. Die Zusetzung von Zinkoxid oder Zinksulfid als Weißpigmente in Polymeren spielt eine weit untergeordnete Rolle. Die optische Wirkung von den Weisspigmenten basiert auf die Eigenschaft der Reflektion. Durch die Reflektion wird das Licht gestreut und in alle Richtungen verteilt, d.h. die Weisspigmente besitzen eine hohen Reflexionskoeffizienten.

Schwarzpigmente

Bei den Schwarzpigmenten werden nur anorganische Pigmente verwendet wie Russ, Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz und Mischoxide (komplexe anorganische Buntpigmente). Eisenoxidschwarz ist ferromagnetisch und ist als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen. Das Eisenoxid hat eine gute thermische Beständigkeit. Die optische Wirkung der Schwarzpigmente ist die Absorption des sichtbaren Lichtes, d.h. sie weisen einen hohen Absorptionskoeffizienten auf.

2.3.6 Fasern

Die Fasern werden nach ihrer Herkunft, Länge, Beschaffenheit oder auch ihrer Verwendung eingeteilt. Bei den Faserlängen wird unterschieden in Stapelfasern (begrenzte Länge) oder Endlosfasern (Filamente). Unter dem Begriff Chemiefasern fallen alle produzierten Faserstoffe aus natürlichen oder synthetischen Kunststoffen an. Eine Unterteilung der Chemiefasern wird in der Abb. 2.15 demonstriert. Die Produkte der Fasern sind Textilien wie Bekleidung oder Teppiche usw.

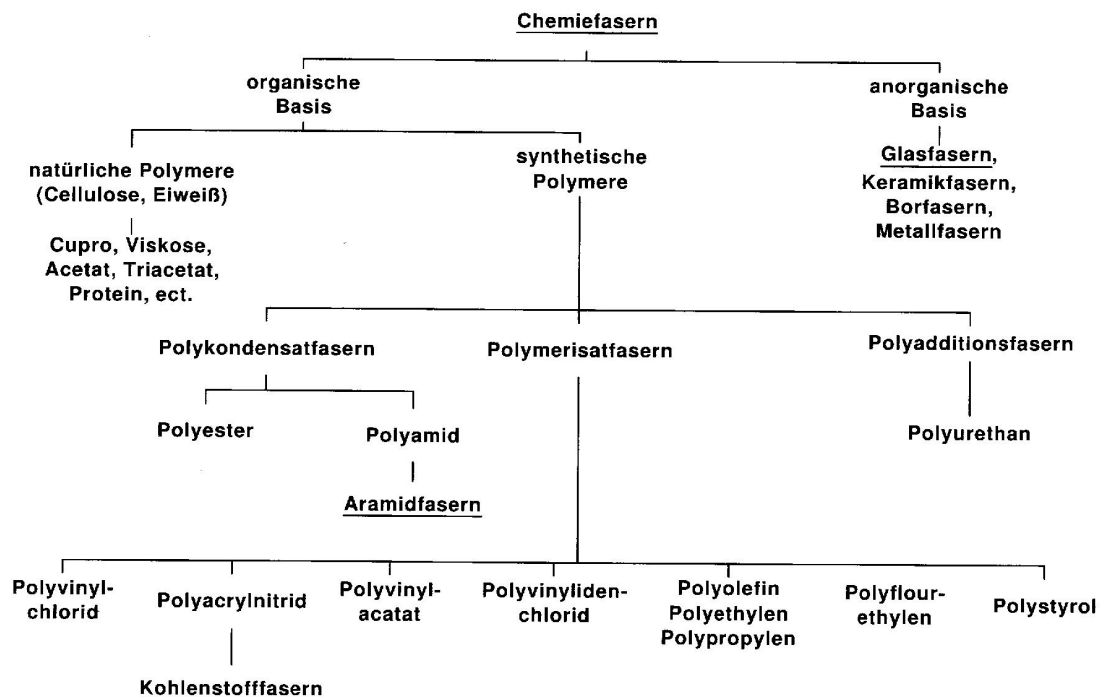


Abbildung 2.15: Einteilung der Chemiefasern [7]

Verstärkungsfasern

Verstärkungsfasern werden in Polymere eingearbeitet, um Eigenschaften wie die Festigkeit und Steifigkeit zu verbessern. Bevorzugt werden die Verstärkungsfasern in Thermoplaste und härtbare Formmassen eingearbeitet und haben Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Das Elastizitätsmodul wird erhöht und die Schlagzähigkeit wird abgesenkt. Die Schlagzähigkeit kann bei spröden Kunststoffen erhöht werden. Es werden nicht nur die reinen Fasertypen wie beispielsweise aus Carbon, Glas und Aramid genommen, sondern diese werden auch miteinander zu einem sogenannten Hybridsystem gemischt. Darüberhinaus gibt es noch etliche diverse Arten von Verstärkungsfasern, die in den Polymeren eingearbeitet werden können. Es gibt auf dem Markt verschiedene Längen (Kurz-, Lang- oder Endlosfasern) der Verstärkungsfasern im Angebot. Ein Vergleich der verschiedenen Fasertypen ist in der Abb. 2.16 zu sehen.

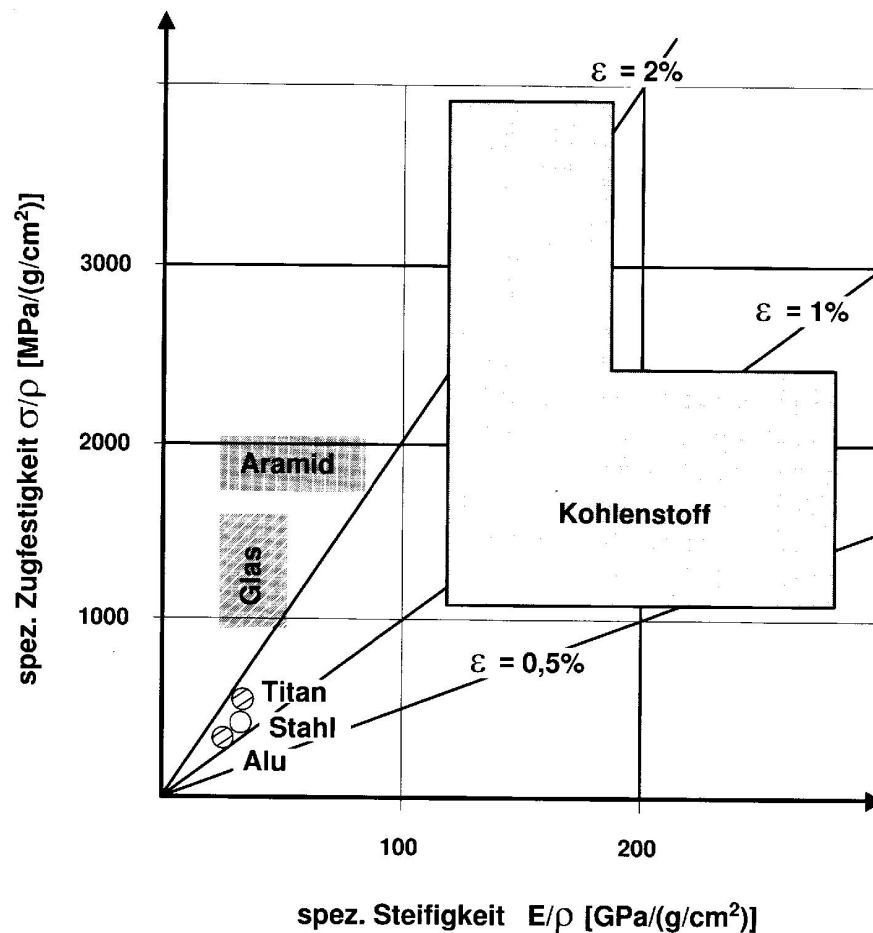


Abbildung 2.16: Vergleich verschiedener Fasern [7]

Glasfasern (GF)

Die Glasfasern bestehen aus Oxiden des Siliciums, Bors und Aluminiums. Gegen chemische und mechanische Beanspruchungen und gegen die Feuchtigkeit wird die Glasfasern mit einer Schlichte versehen, damit die sie optimal geschützt ist. Eine zusätzliche Wirkung hat die Schlichte auch noch, sie funktioniert als ein Haftvermittler. Der Anteil der Schlichte liegt maximal bei zwei Massenprozent. In Abb. 2.17 ist eine der Glasfaserprodukte zu sehen.

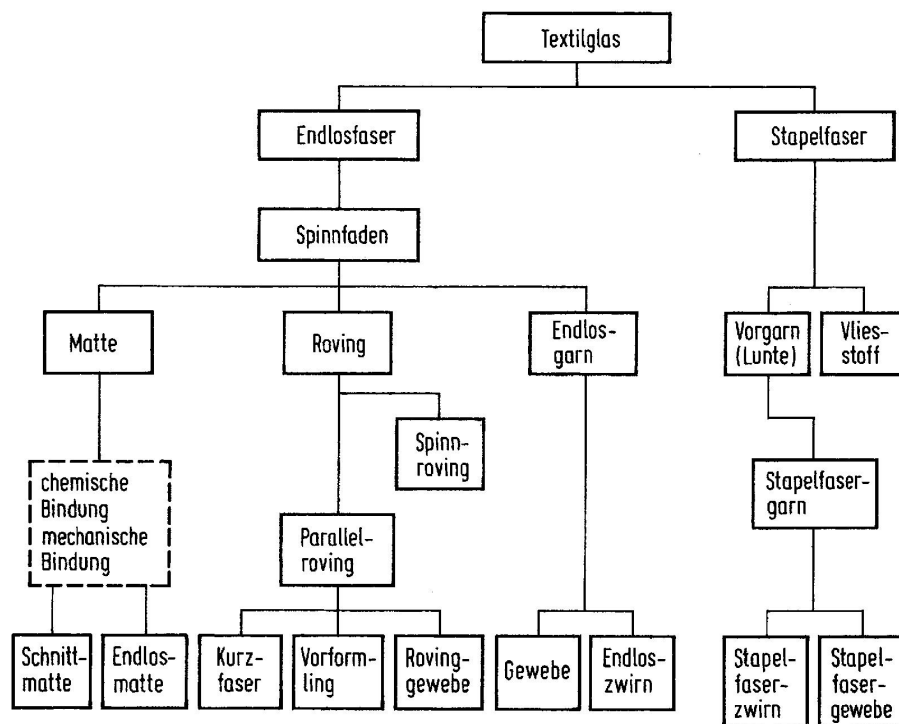


Abbildung 2.17: Übersicht der heutigen Glasfaserprodukte [7]

Eigenschaften von den Glasfasern: Die Struktur ist amorph und sie sind isotrop. Ein lineares elastisches Verhalten ist bis zum Bruch bei Zugversuchen zu beobachten. Die Druckfestigkeit und die Zugfestigkeit sind groß, aber das E-Modul ist klein. Die Glasfasern haben eine hohe Wärmefestigkeit, sodass eine Dauerbeanspruchung bis 250 °C problemlos ausgehalten werden kann. Die Wärmeleitung ist größer als bei anderen Faserstoffen, aber bedeutend kleiner als bei Metallen. Thermoplasten und Duroplasten werden sehr gerne mit Glasfasern verstärkt. Die Kurzfasern werden zum Beispiel im Automobilbau und in der Haushalts- und Elektrogeräteindustrie gebraucht, weil sie hohe Festigkeitswerte haben.

Kohlenstofffasern (CF)

Die Kohlenstofffaser wird aus einer polymeren Vorläuferfaser, der PAN-Precursor gewonnen. Es gibt auch noch andere Precursor wie Pech oder Rayon. Damit die Kohlenstofffaser vollständig veredelt wird, werden mehrere Verfahrensschritte (Erhitzen, Oxidieren und Carbonisieren) benötigt, um das synthetische Produkt herzustellen. Wichtig zu wissen ist die Erkenntnis, dass die volle Fasersteifigkeit nur genutzt werden kann, wenn die Dehnfähigkeit des Matrixharzes mehrfach größer ist als von der Faser selbst. Der Vorteil einer Nutzung der Carbonfasern gegenüber Glasfasern und Aramidfasern ist die mechanische Verstärkung des Materials gekoppelt, mit einem niedrigen Gewicht als bei den anderen Fasertypen. Carbonfasern sind gute elektrische und thermische Leiter. Die Beständigkeit gegen Abrasion (Verschleiß) und Korrosion ist sehr gut. Weiterhin sind die Kohlenstofffasern anisotrop. Nachteile der Kohlenstofffasern sind hohe Materialkosten, ein hygroskopisches Verhalten und hoher Verschleiß an Werkzeugen für Schneidmaschinen. Eingesetzt werden die Carbonfasern wegen ihrer Gewichtsverminderung. Dieses stellt eine ausschlaggebende wirtschaftliche Bedeutung dar. Die Verwendung von Struktur- und Ausbauteile mit den Carbonfasern sind in der Luft- und Raumfahrt-, sowie in der Rüstungsindustrie zu finden. Die Technologie mit den Fasern findet sich auch wieder in der Formel Eins, Automobilbau und bei Hochleistungssportgerätehersteller wieder. Noch weitere Einsatzgebiete sind bei den Rotorblättern für Windkraftanlagen, korrosionsfreie Druckbehälter und als Brückenverstärkungen im Bauwesen.

Aramidfasern (AF)

Die Aramidfasern unterscheiden sich in para-Aramid (Abb. 2.18) wie *KevlarTM* und in meta-Aramid *NomexTM*. Aramidfasern haben eine sehr hohe Festigkeit, hohe Schlagzähigkeit, hohe Bruchdehnung und eine gute Schwingungsdämpfung. Die Fasern aus Aramid sind jedoch stark anisotrop. In Faserrichtung ist die Zugfestigkeit deutlich höher als die Druckfestigkeit. Die Aramidfaser hat eine niedrige Dichte und damit eine hohe Festigkeit, die auch gewichtsbezogen betrachtet werden kann. Der thermische negative Ausdehnungskoeffizient der Aramidfaser kommt aufgrund der hohen molekularen Orientierung des Aramids zustande. Die Beständigkeit gegen Hitze und Feuer ist auch gegeben. Wegen ihrer hohen Zähigkeit, können die Fasern nicht einfach verarbeitet werden. Typische Einsatzgebiete für Aramidfasern liegen im Bereich des ballistischen Schutz, wie Splitterschutz- und schusssichere Westen, Schutzhelme, feuerfeste Schutzkleidung sowie bei Panzerungen für Fahrzeuge.

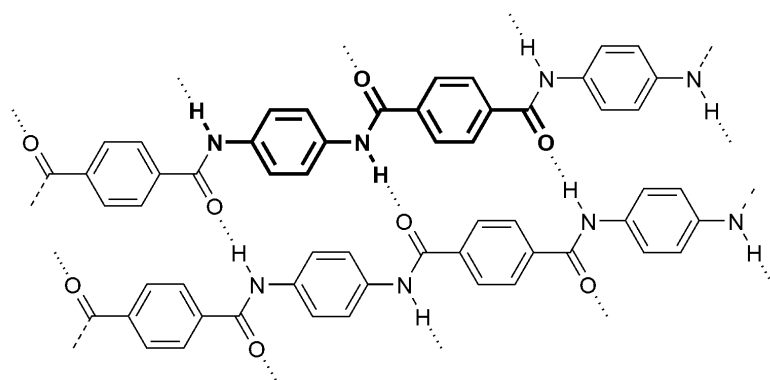


Abbildung 2.18: Zwei para-Aramidpolymere mit Wasserstoffbrückenbindung [11]

Polyacrylnitrilfasern (PAN)

Die PAN-Fasern gehören zu den wichtigsten Synthesefasern. Sie haben eine gute Beständigkeit gegen Säuren und Laugen, sowie eine hohe Licht- und Wetterbeständigkeit und sind weiterhin reiß- und scheuerfest bei einer guten Elastizität. Die Anwendung für Polyacrylnitrilfasern liegt in der Textilbranche wie Bekleidung oder Heimtextilien (Möbelstoffe, Decken), Bootsverdecke, Zelte und Teppichindustrie.

Kapitel 3

Experimentelle Forschungsarbeiten

In diesem Kapitel geht es um eine Übersicht der charakteristischen Merkmale (Dichte, Faserlänge usw.) der verwendeten Materialien. Die Einzelnen Analysemethoden werden beschrieben, um die Ergebnisse im nächsten Kapitel diskutieren zu können. Um die gewünschten Zugstäbe herstellen zu können, wurden mehrere Apparaturen verwendet, die in dem Abschnitt 3.1.4 „Technikumsapparaturen“ beschrieben werden. Qualitätsmerkmale über das Schmelzverhalten wurden mit dem Meltfixer sichergestellt. Der Herstellungsprozess für die Dryblends wird im Abschnitt 3.2 ebenfalls beschrieben, sowie die Herstellung aus Platten gestanzten Zugstäbe. Die ersten hergestellten Zugstäbe nach Abschnitt 3.3 wurden nach diversen Kriterien benotet und dadurch hat es eine Auswahl gegeben, welche Pulvermischungen weiter verwendet werden. Hinzu kam eine zweite Versuchsreihe (Abschnitt 3.4) mit verschiedene Faser- und Kautschukarten. Bei der zweiten Versuchsreihe ist nur ein Additiv nicht brauchbar gewesen. Die Zugprüfungsvorschrift DIN EN ISO 527 wird in dem Abschnitt 3.6 kurz mit dem mechanischen und werkstoffkundlichen Grundwissen vorgestellt. Die genormten Probekörper, die eine Verwendung hatten, werden ebenfalls dargestellt. Abgeschlossen wird das Kapitel mit dem Abschnitt 3.5, die finale Versuchsreihe. Hier werden die zuletzt getesteten Zugstäbe aufgelistet, die im Kapitel 4 ausgewertet werden.

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Verwendete Polyamid12-Typen

Für die ersten Versuche wurde das Polyamid12 mit den Handelsnamen Duraform von der Firma 3D Systems verwendet. Das Duraform sollte in den Vorversuchen zeigen, ob es möglich ist, dieses mit Additiven zu mischen. Weiterhin sollten Zugstäbe nach einem drucklosen Verfahren hergestellt werden. Das Polyamid12 von Arkema mit der Bezeichnung Orgasol wurde hauptsächlich für Lasersinterversuche verwendet. Kleinere Anwendungen

wie die Herstellung von gepressten Platten, woraus Zugstäbe gestanzt wurden, waren auch dabei. Beide Materialien sind pulverförmig und besitzen eine Dichte von $1,04 \text{ g/cm}^3$. Bei den Versuchen gab es keine großen Unterschiede zwischen den Duraform und dem Orgasol mit den beigemischten Additiven. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde das Orgasol weiter verwendet, da der Preis mit ca. 28 Euro/kg deutlich geringer ist als bei dem Duraform mit ca. 60 Euro/kg. Ein genereller Nachteil bei Polyamid12 ist, dass es hygroskopisch ist und immer vor den Versuchen getrocknet wurde.

3.1.2 Verwendete Additive

Ziel der Diplomarbeit war, herauszufinden, ob eine Zusetzung von Additiven in der polymeren Matrixstruktur des Polyamids12 eine Verbesserung bewirkt. Die meisten Additive waren bei Fraunhofer Umsicht in Labormengen (bis 5 kg) vorhanden. Das Calciumcarbonat (CaCO_3), das Siliciumkarbid (SiC) und die Kurzfasern aus Polyacrylnitril (PAN) wurden von diversen Unternehmen bezogen. Die Schwarzwälder Textil - Werke (STW) haben Mustermengen von jeweils 1 kg der Fasern aus Carbon, Glas und Aramid zur Verfügung gestellt.

Die Zusatzstoffe wurden nach ihren typischen Eigenschaften klassifiziert und in drei Gruppen eingeteilt: Die Metalloxide und Füllstoffe, die Elastomere und die Fasern wie aus den jeweiligen Tabellen zu entnehmen sind.

Additiv	Abkürzung	Hersteller	Dichte [g/cm^3]
Aluminiumhydroperoxid	Al(OH)O	Sasol	2,86
Bariumsulfat	Ba_2SO_4	Sachtleben	4,32
Calciumcarbonat	CaCO_3	Merck	2,77
Eisenoxid	Fe_3O_4	Aldrich	5,12
Siliciumcarbid	SiC	Hausen	3,25
Siliciumdioxid	SiO_2	Celite Corporation	3,02
Siliciumdioxid	SiO_2	Advanced Minerals Corp.	2,54
Titandioxid	TiO_2	Merck	4,06
Zinkoxid	ZnO	Degussa	7,29

Tabelle 3.1: Die verwendeten Metalloxide und Füllstoffe als Additive

Additiv	Abkürzung	Dichte [g/cm^3]
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (grün)	<i>EPDM</i>	1,66
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (schwarz)	<i>EPDM</i>	1,12
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (grau)	<i>EPDM</i>	1,27
Naturkautschuk (Natural-Rubber)	<i>NR</i>	1,20
Naturkautschuk + Styrol-Butadien-Kautschuk	<i>NR – SBR</i>	1,21

Tabelle 3.2: Die verwendeten Elastomere als Additive

Additiv	Dichte [g/cm^3]	Faserlänge [μm]	Zersetzungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
Aramidfasern	1,54	700	500
Carbonfasern	1,80	150	400
Glasfasern	2,66	230	315
Polyacrylnitrilfasern	1,21	500	250

Tabelle 3.3: Die verwendeten Fasern als Additive

3.1.3 Die Laboranalysegeräte

Rohdichtebestimmung nach DIN EN ISO 1183 mit dem Gaspyknometer Pycnomatic ATC

Das Gaspyknometer Pycnomatic ATC wurde von der Firma Porotec verwendet, um die Rohdichtebestimmung nach DIN EN ISO 1183 durchzuführen. Die Dichte ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal eines Stoffes und wird für die Berechnungen von Volumenkonzentrationen gebraucht. Die Dichtemessung bei dem Gaspyknometer funktioniert folgendermaßen: Die Rohstoffprobe wird in einem Zylinder gefüllt, dessen Volumen genauestens bekannt ist und in einer vorgesehenen Kammer eingemengt. Die Kammer wird mit einem Deckel verschlossen und mit dem Messgas Helium gefüllt, welches aus einer zweiten volumendefinierten Kammer kommt. Das einströmende Helium füllt das Volumen, welches nicht durch die Probe eingenommen wird, d.h. den restlichen Hohlraum aus. Über die Druckänderung wird von dem Gerät die eingeströmte Menge des Gases berechnet. Die Dichte des zu bestimmenden Stoffes ergibt sich aus der eingegebene Probenmasse und der Differenz von dem Gesamtvolumen der Messkammer zu dem eingeströmten Volumen des Gases.

Die Dichte ist definiert als:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} \quad (3.1)$$

Dynamische Differenzkalometrie mit der DSC 204 Phoenix®

Eine DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist eine Analysemethode, um die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge bei isothermer Arbeitsweise zu messen. In einer Probenkammer werden zwei Tiegel hineingestellt. Ein Tiegel gefüllt mit einer Probesubstanz und der andere Tiegel (die Referenz) ist leer. Beide Tiegel erfahren das gleiche Temperaturprogramm. Es kann zu exothermen oder endothermen Prozessen kommen. Weitere Prozesse wie Phasenveränderungen beim Schmelzen oder Verdampfen durch Temperaturveränderungen können auch durch die damit verbundene thermische Energiezu- oder abnahme entstehen.

3.1.4 Technikumsapparaturen

Die Teflonformen

Für die Herstellung kamen zwei Teflonformen zum Einsatz. Es waren eine 3-er Form und eine 6-er Form. Es stand zuerst nur die 3-er Form zu Verfügung, wobei sich die Produktionsprozesse hingezogen haben. Die 6-er Form ist hergestellt worden, um die Zugprüfungsnorm zu erfüllen. Diese sagt aus, dass fünf Zugstäbe bei der Zugstabprüfung (DIN EN ISO 527) gebraucht werden, um ein repräsentatives Ergebnis hervorzubringen.

Der Trockenschrank

Bei dem Trockenschrank von der Firma WTB binder des Typs FED 115 L, wurden die Materialien wie das Polyamid12 oder die andere Additiven Zusätze getrocknet. Die Trocknungstemperatur lag bei 110 °C, damit die Feuchtigkeit aus den Materialien entweichen kann, weil sonst mit feuchten Anhaftungen an den Pulvern die Messergebnisse verfälscht werden.

Der Heizofen

Der Heizofen von dem Unternehmen Memmert hat die nützliche Funktion von speicherbaren Heizschritten, d.h. Rampenfunktionen und Isothermenfunktionen. Zum Beispiel kann ein Material zuerst auf eine Temperatur aufgeheizt werden, im Anschluss wird diese gehalten und dann kann je nach Bedarf aufgeheizt oder die Temperatur gehalten werden. Für die Versuche zur Herstellung von den ersten Zugstäben wurde nur eine Isotherme von 200 °C gebraucht.

Die Analysenwaagen

Für das Abwiegen von den Massen, die für ein Gemisch (Blend) gebraucht wurden, kamen je nach Bedarf zwei Arten von Analysewaagen zum Einsatz. Die Waage von Sartorius vom Typ CP 324 S hat eine Ablesbarkeit nach Herstellerangaben von 0,1 mg und ist deswegen für präzise Abwägungen gut geeignet. Für größere Mengen (ca. 30 Gramm) wurde die Sartorius des Typs LP 4200 S genommen. Bei diesem Modell ist nach Herstellerangaben eine Ablesbarkeit von 0,01 g vorhanden.

Die Vibrationssiebmaschine

Die Pulver wurden mit dem Siebturm in Fraktionen aufgeteilt. Die zu erreichende Korngröße sollte einen kleineren Wert als 200 μm haben, um Bauteile mit den SLS-Anlagen herzustellen. Bei dem Vibrationssiebturm von Retsch wurden Amplituden bei der Schwingungshöhe von 1,5 bis 1,9 mm eingestellt, die für eine optimale Trennung der Fraktionen, d.h. eine hohe Trennschärfe, gesorgt hat. Es kamen Siebe von unterschiedlichen Maschenweiten zum Einsatz und zwar 160, 180, 200 und 250 μm . Aus zwei Sieben und einem Bodenteil wurde ein Turm gebaut, um das nicht behandelte Pulver in Fraktionen zu trennen. Das Sieb mit 250 μm ist die erste Trennstufe, die grobe Verunreinigungen fernhält. Darunter ist dann ein Sieb mit geringerer Maschenweite. Am unteren Ende ist der Boden, der die Partikel sammelt, die kleiner sind als die Maschenweite des letzten Siebes. Es wurde nicht nur ein Sieb mit dem Boden verwendet, weil sonst zu viele Partikel auf dem Sieb sind und somit sonst die Maschen verstopfen, wobei die kleineren Partikel an der vertikalen Wanderung gehindert werden. Die Reinigung der Siebe erfolgte mit Druckluft von 10 bar.

Der Rütteltisch

Der Rütteltisch von der Firma GFL ist ein sogenannter Kreisschüttler. Die auf den Rütteltisch befestigten Proben werden durch die kreisförmige Bewegung um eine Achse mit einer Schüttelfrequenz von 250 U/min gut durchmischt. Um bessere Mischergebnisse (Verteilungen der Partikel) zu erzielen, sind Mahlkugeln (Nirosta - Kugeln, $d=10\text{mm}$) zugesetzt worden. Die Nirosta Mahlkugeln sind deshalb ausgewählt worden, weil sie die in den Pulvern vorhandene Feuchtigkeit vertragen ohne zu rosten. Die Zugabe der Mahlkugeln hatte einen Mahleffekt. Durch das Kleinmahlen der Proben sind für das Auge bessere, gleichmäßigere Verteilungen der Additivpartikel in dem Polyamid12 Pulver zu sehen. Nach der Behandlung der Proben mit Rütteltisch, mussten die 10 bis 15 Mahlkugeln pro Probe mit einer Pinzette herausgeholt und im Anschluss mit Wasser gereinigt werden.

Die Bestimmung des Schmelzflussindex MFI nach DIN EN ISO 1133 mit dem Meltfixer

Die Bestimmung des Schmelzflussindex MFI (MFI = Melt flow index) ist für thermoplastische Kunststoffe geeignet. Mit dem Prüfungsverfahren kann eine Aussage über die Qualität der Polymere gemacht werden.

Der Schmelzflussindex wird durch die Masse der thermoplastischen Schmelze in Gramm pro 10 Minuten definiert. Diese Schmelzmenge wird mit in der Norm befindlichen Parametern (Temperatur und Belastungsgewicht) durch eine genormte Düse (Durchmesser von 2 mm) gedrückt.

In der Abb. 3.1 ist der schematische Aufbau eines Schmelzflussindexprüfgerät zu sehen. Mit dem MFI Verfahren sollte für das Polyamid12 von Arkema charakterisiert werden, weil damit z.B. Zugstäbe auf der Sinterstation2000 mit neuen und recycelten Material produziert wurden. Die Prüfbedingungen lagen für das Polyamid12 bei einer Temperatur von 190 °C und mit einem Belastungsgewicht von 5 kg.

Nachteil dieser Methode ist die grobe Abschätzung des Fließverhaltens einer Schmelze, weil die Viskosität mit dem Belastungsgewicht sich nicht linear ändert. Die Ursache dafür ist in der Wissenschaft so festgehalten, daß die Kunststoffschmelzen kein Verhalten von idealen Flüssigkeiten vorweisen.

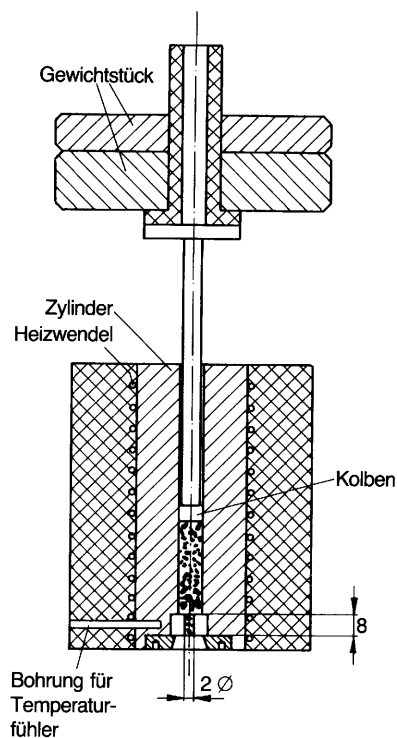


Abbildung 3.1: Prüfgerät zur Bestimmung des Schmelzflussindex [9]

Die SLS-Anlage Sinterstation 2000

Die Sinterstation 2000 von 3D-Systems wird bei Fraunhofer Umsicht für die Herstellung von Kleinserien (Zugstäbe) und komplexen Strukturgebilden verwendet. Die Anlage benötigt für einen Produktionsprozess mindestens 10 L Pulver von Polyamid12 Orgasol. Durch den hohen Verbrauch an PA12 wird das noch zu gebrauchende (nichtgesinterte) Material für weitere Versuche verwendet. Ein getestetes Mischungsverhältnis (neu zu recycelten Material) war 50:50 und wurde in einem Betonmischer hergestellt. Die aus dem recycelten Material produzierten Zugstäbe hatten äußerlich kein anderes Aussehen, als die Zugstäbe mit neuen PA12. Alle hergestellten Körper hatten zufriedenstellende Resultate. Bei der Bauform und Funktionsweise der Pulvertransportwalze ist zu erwähnen, daß die Walze gegenläufig zu ihrer Fahrtrichtung rotiert, damit werden die zu verteilenden Partikel aufgelockert. Gäbe es eine Walze die sich mit ihrer Fahrtrichtung rotiert, dann werden die Pulverkörner mehr in das Pulverbett hineingedrückt. Durch ein Hineindrücken kann die Oberfläche des herzustellenden Produktes empfindlich gestört werden.



Abbildung 3.2: Von 3D-Systems die Sinterstation2000

Die Prototyp SLS-Anlage von Fraunhofer Umsicht

Die Prototyp SLS-Anlage (kleine SLS) von Fraunhofer Umsicht wurde eigenständig von Studenten entwickelt. Mit der kleinen SLS-Anlage sollten möglichst viele Materialien getestet werden. Es reichen hier schon 600 ml aus im Gegensatz zur Sinterstation2000 aus, die mindestens 10 L braucht, um ein Produktionsprozess beginnen zu können. Die erfolgversprechenden Materialmischungen sollen dann weiter auf der Sinterstion2000 ausprobiert werden. Zum Vortesten, ob die Materialmischungen ein gutes Fließverhalten haben, wurden sie mit einem Raket verstrichen. Ein Raket (Abb. 3.3) ist ein vertikales Blech mit einer am Ende befindlichen 45° Abschrägung. Die Rakeleinheit wird mit einem Motor betrieben und soll die Pulverschichten aus dem Vorratsbehälter verteilen. Für Streichtests wurden die Pulver gesiebt, auf eine Korngröße von kleiner gleich 160 μm . Es fanden Streichtests für PA12 Orgasol, PA12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) und eine geteilte Anordnung von PA12 Orgasol mit dem Dryblend aus PA12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) und PA12

Orgasol mit Kohlenstofffasern (1 Vol.-%) statt. Alle Streichversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und hatten das positive Ergebnis, daß alle Streichfähig sind.

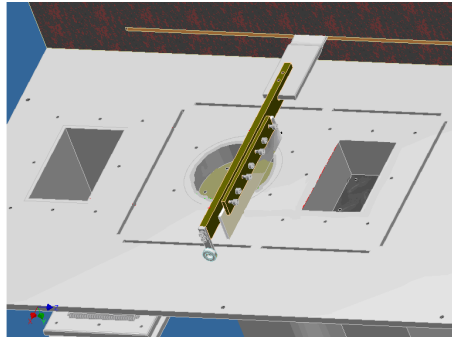


Abbildung 3.3: Die Rakeleinheit der Prototyp SLS-Anlage von Fraunhofer Umsicht

Nach den Streichversuchen kamen Lasersinterversuche. Die Lasersinterversuche wurden für PA12 Orgasol, PA12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) und PA12 Orgasol mit Kohlenstofffasern (1 Vol.-%) durchgeführt. Zielsetzung war die Herstellung von einfachen Körpern wie Quader, Zylinder und Zugstäbe. Weil die Anlage in einem Entwicklungsstadium und der Automatisierungsgrad leider nicht so hoch ist, sind wenige gute Ergebnisse dabei produziert worden. Die Problematiken sind folgend aufgelistet:

1. Der starken Aufheizung
2. Temperaturkorrekturmessung mit Infrarot-Thermometer
3. Ungleiche Temperaturverteilung auf der Bauplattform Temperaturfeld
4. Schnelle Verschmelzung der Partikel an der Oberfläche des Baubereichs
5. Folge: Sehr langsames heranzuführen an die Betriebstemperatur gegensätzlich zur Sinterstation2000

Es ist zu bemerken, dass der Regler ein PT1-Verhalten besitzt und neigt daher zum Überschwingen. Die eingestellte Solltemperatur wurde bei dem Aufheizen um 30 °C überschritten. Die Temperatur wurde mit einem Infrarot-Thermometer gemessen. Bei den ersten Versuchen sind durch die Temperaturüberschreitung die Oberflächen des Pulverbettes geschmolzen, so dass die Versuche vorzeitig abgebrochen wurden. Mit dieser weiteren Erkenntnis ist die Vorgehensweise geändert worden, d. h. es wurde langsam an die Betriebstemperatur herangetastet. Es folgte ein weiteres Problem der ungleichen Temperaturverteilung auf der Bauplattform. Die Kreisfläche war zur einen Hälfte wärmer (linke Seite) als zur anderen (rechte Seite), betrachtet von der Ansicht in y -Richtung nach Abb. 3.4. Grund dafür war die Aufteilung der Infrarotheizstrahler. Drei dieser Infrarotheizstrahler sind auf Bauplattform gerichtet und der vierte IR-Heizstrahler, erwärmt die Oberfläche des Pulvers aus dem Vorratsbehälter.

Bei einem Versuch mit einem um 30° gedrehten Zugstab, der aus Polyamid12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) hergestellt werden sollte, kam es zu einem starken Curl (rechts oben und mittig) bei dem nicht so stark beheizten Teil der Oberfläche. Der Zugstab konnte nicht mehr verwendet werden, weil die Rakeleinheit bei einem neuen Schichtauftrag des PA12 Pulvers den Zugstab beim Überfahren der Oberfläche aus dem Pulverbett hinausgerissen und im Abfallbehälter geschmissen hat.

Daraufhin kam es zu einer Umstellung der zu produzierenden Körper. Als Grundfläche ist ein Quadrat mit einer Seitenlänge von 30 mm ausgewählt worden. Durch die Schichtauftragung und den Sinterprozess sollte (wenn möglich) ein Quader mit einer Höhe von 5 mm entstehen. Hierbei wurde das beste Ergebnis mit PA12 Orgasol mit Kohlenstofffasern (1 Vol.-%) erzielt. Der Quader hat eine Höhe von 3 mm bei einer Grundfläche von 900 mm^2 . Die gesinterten Schichten haben so gut wie keinen Curl und die letzte Schicht hat eine mit den Händen fühlbare raue Oberfläche. Dieses Ergebnis ist somit grundlegend für Entwicklung einer erfolgreichen Mischung, die für das selektive Lasersintern geeignet ist.

Entlastende Kritik hierbei ist, dass Fraunhofer Umsicht nicht das Glück hatte einen industriellen Partner für die Entwicklung einer Prototyp-Anlage zu gewinnen. Daher sind die Entwicklungsschritte länger, die für eine erfolgreiche Produktion von den Körpern (Quader, Zugstäbe) gebraucht werden, als wenn es eine Zusammenarbeit mit einer Firma gegeben hätte.

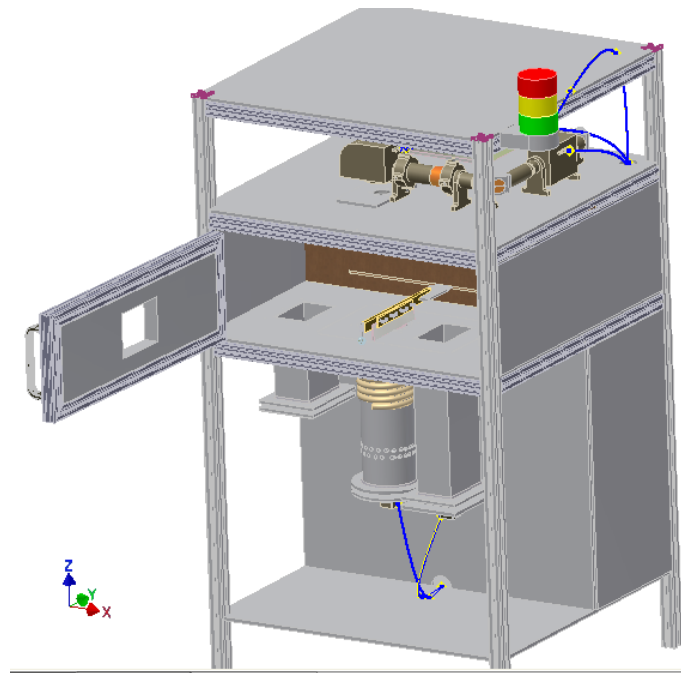


Abbildung 3.4: Die Prototyp SLS-Anlage von Fraunhofer Umsicht

3.2 Herstellung der Dryblends für Zugstäbe

Um die Dryblends (Ein Gemisch aus Polymer und Additiv) herstellen zu können, wurden alle Materialien zuerst schonend getrocknet (bei 110 °C) und anschließend erfolgten Dichtemessungen für die einzelnen Materialien. Die Dichte ist wichtig für Berechnungsgrundlage einer Dryblendherstellung. Mit ihr sollten die pulverförmigen Mischungen mit einem additiven Volumenanteil versehen werden. Der Volumenanteil wurde gezielt ausgewählt, um Aussagen über Verhalten einer Anlagerung des Additivs in der Polyamidmatrix treffen zu können. Die Anlagerung eines Additivs in der Polymermatrix geschieht dreidimensional. Die Volumenanteile des Additivs lagen zwischen 0,4 % bis 30 %. Weiter wurden die Dryblends (gefüllt in Plastikbechern mit Schraubdeckelverschluss) auf dem Rütteltisch für 3 bis 24 Stunden (je nach Korngröße oder Faserlänge abhängig) durchgeschüttelt. Bei den Fasern war eine längere Zeit notwendig, weil sie manchmal Knäule gebildet haben. Die fertige Pulvermischung wurde in der vorgewärmten Teflonform (bei 200 °C für 3 Stunden) vorsichtig hinein geschüttelt und Anhaftungen an den Becherinnenwänden mit einem Spatel abgekratzt und in die Teflonform gegeben. Das eingefüllte Material wurde mit einem Silikonstempel verdichtet. Die gefüllte Teflonform wurde im Heizofen bei 200 °C für 2 Stunden geheizt. Nach dem die Zeit ablaufen war, wurde der Ofen ausgeschaltet und auf die Teflonform kam auf der Oberseite eine Blechabdeckung (3 mm Dicke), um den Wärmeverlust möglichst gering zu halten. Ein hoher Wärmeverlust hätte ein Curl begünstigt und somit den Zugstab negativ in den mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Die Teflonformen hatten nach dem entfernen der fertigen Zugstäbe eine hohen zeitliche Reinigung (60 min für die 6-er Form, 40 min für die 3-er Form) nötig.

Für weitere Untersuchungen wurden gepresste Zugstäbe (Typ 5A nach DIN EN ISO 527) hergestellt. Mit ihnen sollten die Kennwerte (E-Modul, Streckgrenze usw.) mit den Zugstäben der drucklosen Sinterherstellung verglichen werden. Die drucklose Sinterherstellung wird im Abschnitt 3.3 näher erklärt. Die Herstellung der gepressten Zugstäbe erfolgt in mehreren Teilstufen.

1. Herstellung eines Dryblends
2. Pressen einer 120 mm * 120 mm * 2mm großen Platte
3. Ausstanzen der Zugstäbe aus den Platten

Zu dem zweiten Unterpunkt ist hinzuzufügen, daß die Negativform um die Platten pressen zu können aus drei Teilen besteht. Zwei Platten (Ober- und Unterplatte, 180 mm * 300 mm * 2 mm) und eine Zwischenplatte (180 mm * 300 mm * 2mm) mit einer mittigen Aussparung (120 mm * 120 mm * 2mm) die zwischen den zwei Platten kam. Bei der Befüllung des Pulverblends war darauf zu achten, daß es mittig auf der Unterplatte

und der Zwischenplatte angehäuft wird. Wenn das nicht der Fall ist, kann durch das vorsichtige auflegen der Oberplatte das Pulver über die Aussparung sich hinaus ansammeln. Die Ansammlungen der Pulverpartikel können nach dem Pressvorgang die Platten stark verkleben, sodass die Platten kaum auseinander zu bringen sind. Die Plattenanordnung wurde mit einem Druck von 180 bar gepresst. In der Außenstelle Willich von Fraunhofer Umsicht erfolgte das Plattenpressen. In Oberhausen (bei Fraunhofer Umsicht) sind die Zugstäbe (Typ 5A) aus den Platten gestanzt worden. Bei dem Schneidwerkzeug kam es zu Verkantungen des ausgestanzten Zugstabes, der sich am Stempel wiedergefunden hatte. Mit ein Schraubendreher und einer Zange wurde der Zugstab aus Schneidwerkzeug geholt. Bei den Platten mit höherem Kohlenstofffasernanteil war dies der Fall.



Abbildung 3.5: Die drei Bleche, hier mit Pulverauftrag vor einem Pressvorgang

3.3 Erste Versuche

Drucklose Sinterherstellung

Die drucklose Sinterherstellung soll dem Prozess des SLS nachempfunden werden. Bei dieser Herstellungsart sollte das Erweichungs- und das Erstarrungsverhalten des Kunststoffes beobachtet werden. Beurteilt wurde der erstarrte Zugstab nach eigens ausgesuchten Kriterien wie Kristallinität und die daraus resultierende Oberflächenbeschaffenheit, die Gestalt des Körpers und die Belastbarkeit durch leichtes Biegen (mit den Händen) des Zugstabes. Es wurden Dryblends mit verschiedenen Additiven ausprobiert. Gestartet wurde die Produktion der Zugstäbe mit einer willkürlichen Auswahl des additiven Volumenanteils φ in der Polyamidmatrix mit 10 %. Die Blends waren für zwei Stunden bei 200 °C im Heizofen.

Der Volumenanteil ist definiert als:

$$\varphi = \frac{Volumen(A)}{Volumen(A) + Volumen(B)} \quad (3.2)$$

In der Tabelle 3.4 sind die zuerst verwendeten Additive aufgeführt, mit dem dazugehörigen Volumenanteil in der Polyamidmatrix, der Handelsname des Additivs von dem jeweiligen Unternehmen und der Anwendungsbereich des Produktes nach Herstellerangaben.

Additiv	Volumenanteil [%]	Handelsname	Anwendungsbereich
$Al(OH)O$	10	Disperal P2	Dispersionsmittel
Ba_2SO_4	10, 1	Sachtoperse HU-D	Kunststoffadditiv
$CaCO_3$	10, 1	Calciumcarbonat	Füllstoff, Kreide
Fe_3O_4	1, 0,4	Magnetit	Pigment
$PAN - Fasern$	10	PAN-Fasern	Textilfasern
SiC	10, 1	Siliciumcarbid	Schleifmittel
SiO_2	1	Celite	Filterhilfsmittel
SiO_2	10, 1	Celpure C1000	Filterhilfsmittel
TiO_2	10, 0,4	Titandioxid	Pigment
ZnO	1	VP AdNano ZnO 20	Kunststoffadditiv

Tabelle 3.4: Die verwendeten Mischungen mit den Additive

Die Benotungen der ersten Zugstäbe:

Die ersten Hergestellten Zugstäbe wurden einer Benotung unterzogen, die eine neue Auswahl an Pulvermischungen für den Herstellungsprozess lieferte. Der Benotungsschlüssel ist nach den Schulnoten (1= sehr gut, 2= gut, 3= befriedigend, 4= ausreichend, 5= mangelhaft und 6= ungenügend) orientiert. Die Beurteilungen der Zugstäbe wurden nicht von mehreren Personen durchgeführt und sind somit kein wissenschaftliches repräsentatives Ergebnis. Die Benotungsart ist subjektiv anzusehen und ist daher nach eigenen Empfinden bewertet worden. Das Hauptkriterium auf das es eine Zielsetzung gegeben hat, war die Zugstabsform, damit die hergestellten Zugstäbe für die Zugstabprüfung nach DIN EN ISO 527 überhaupt zugelassen werden können. Die Oberfläche war das nächste Kriterium, weil nur (fast) ebene Oberflächen eine Möglichkeit geben bei dem selektiven Sinterprozess neue Schichten aufzutragen, die gesintert werden können. Bei Unebenheiten kann ein Bauteil mit der Pulvertransportwalze aus dem Pulverbett herausgerissen werden und somit müsste die Produktion eingestellt werden. Danach muss die Anlage mit neuem Pulver befüllt werden und an die gewünschten Parameter (z. B. Temperatur) herangeführt werden. Materialverluste sind zu vermeiden oder (wenn es nicht anders geht) so gering wie möglich zu halten. Weiterhin würden neue Betriebskosten für das neue Aufheizen und Personal, welches die Anlage reinigt und mit neuem Pulver befüllt, entstehen. Die Biegebarkeit wurde so getestet, indem die breiten Enden des Zugstabes festgehalten wurden und mit einer Kraft aus den Handgelenken in die z-Achse (Höhenachse, x und y Achse entsprechen der Fläche) nach unten gebogen. Aus den 4 Kriterien (Vol.-% , Zugstabform, Oberfläche und

Additiv	Vol.-%]	Zugstabform	Oberfläche	Biegebarkeit	Verwendbar
$Al(OH)O$	10	2	3	5	nein
Ba_2SO_4	10	5	5	5	nein
Ba_2SO_4	1	4	4	4	nein
$CaCO_3$	10	4	3	3	ja
$CaCO_3$	1	3	2	3	ja
Fe_3O_4	1	4	5	4	nein
Fe_3O_4	0,4	3	3	3	ja
<i>PAN – Fasern</i>	10	4	5	5	nein
<i>SiC</i>	10	4	5	5	nein
<i>SiC</i>	1	2	2	3	ja
SiO_2 (Celpure)	10	5	5	5	nein
SiO_2 (Celpure)	1	3	3	3	ja
SiO_2 (Celite)	1	4	4	5	nein
TiO_2	10	6	6	6	nein
TiO_2	0,4	2	3	3	ja
ZnO	1	4	4	5	nein

Tabelle 3.5: Die Benotungen der hergestellten Zugstäbe nach Schulnoten (1 bis 6), Matrixmaterial PA12 Duraform

Biegebarkeit) wurde der Entschluss zur weiteren Verwendung der Pulverblends getroffen.

In der Tabelle 3.5 sind die Additive aufgeführt, die verschiedene Volumenanteile hatten. Die volumenanteilige Additivzusatzung wurde bei den unterschiedlichen Blends reduziert, weil einige herstellte Zugprüfkörper kein vernünftiges Ergebnis lieferten. Als Matrixmaterial wurde das Polyamid12 Duraform genommen.

Bei dem Bariumsulfat (Ba_2SO_4) gibt es kein positives Ergebnis zu verzeichnen, weil die mechanische Belastbarkeit der einfachen Biegung bei den ausgesuchten Volumenkonzentrationen von 10 und 1 % nicht gegeben war. Es genügte eine geringe Aufbringung der Handkraft, um die Zugstäbe durchzubrechen.

Das Calciumcarbonat ($CaCO_3$) hatte gute Ergebnisse zum Vorschein gebracht. Die Form des Zugstabes hat bei einem Volumenprozent am besten von den zwei Konzentrationen ausgesehen. Die Stabilität gegen die Biegeverformung war durchschnittlich.

Bei dem Schwarzpigment oder auch bekannt als Magnetit (Fe_3O_4), hat nur die Mischung mit 0,4 Vol.-% funktioniert. Diese hatte befriedigende Ergebnisse bei den Auswahlkriterien zu liefern. Die Zugstäbe mit 1 Vol.-% hatten schlechte Oberflächen und daher nicht für weitere Verwendungen brauchbar.

Die Zugstäbe aus Siliciumcarbid (SiC) mit 10 Vol.-% hatten keine Stabilität. Sie sind beim Entfernen aus der Teflonform schon auseinander gefallen. Die Variante mit 1 Vol.-% war dagegen stabil und hat wenig Curl an der Oberfläche.

Das Filterhilfsmittel Celpure (SiO_2) war bei einem Volumenprozent brauchbar. Die hergestellten Zugstäbe konnten mit mittelmäßigen Resultaten punkten. Die andere Variante war unbrauchbar, wegen dessen Form und Biegsamkeit.

Das andere Filterhilfsmittel Celite (SiO_2) ist selbst bei einem geringen Anteil (1 Vol.-%) im Volumen als Additivzusatzmittel für die Matrix des Polyamid12 nicht zu gebrauchen.

Das Weißpigment Titandioxid (TiO_2) mit 0,4 Vol.-% hatte die Eigenschaften des Zugstabes in Form, Oberfläche und Biegsamkeit verbessert. Hingegen die andere Variante katastrophal war. Es genügte die Teflonform um 180 ° zu drehen, damit Einzelteile des nicht zusammengeschmolzenen Zugstabes heraus fielen.

Für das Zinkoxid (ZnO) gibt es nur ein Urteil: es ist nicht für weitere Verwendungen geeignet.

Bei den PAN-Fasern hat es eine Zersetzung der Fasern gegeben, die durch eine orangebraune Verfärbung am Zugstab zu begutachten war. Dieses Ergebnis war verwunderlich, da sich nach den Herstellerangaben die PAN-Fasern bei 250 °C zersetzen.

Eine mögliche Fehlerquelle kann die Anzeige der Temperatur des Heizofens sein, weil durch Untersuchungen während des Praxissemesters beim VERSA 2 Projekt zu Überschreitungen bis 15 °C über die eingestellte Solltemperatur vorgekommen ist.

Das Disperal P2 ($Al(OH)O$) hat sich ebenfalls zersetzt. Aufgrund der organischen Eigenschaften beginnt eine Zersetzung um die 200 °C. Deshalb wurden weitere mögliche Materialien (Schichtsilikate) nicht verwendet, da die Temperatur eines zersetzenden Prozesses schon bei 210 °C liegt.

3.4 Weitere Versuchsreihen

Für einen weiterentwickelnden Forschungsschritt wurden noch weitere Pulvermischungen hergestellt. Es kamen verschiedene Typen von Fasern und Elastomeren zum Einsatz. Es sind elastische Polymerzusätze genommen worden, die sich beispielsweise in LKW- oder Autoreifen oder in Dichtungen wiederfinden. Die Zusetzung an Volumenanteil lag bei 30 %. Die elastischen Zusatzmittel werden grundsätzlich mehr in eine Polymermatrix gefüllt, um den elastischen Effekt zu haben, der bei Reifen oder Dichtungen nützlich ist. Bei den Fasern, die von den Schwarzwälder-Textilwerken zur Verfügung gestellt wurden, sind die Aramid-, Carbon- und Glasfasern mit unterschiedlichen Faserlängen gebraucht worden. Die Tabelle 3.6 zeigt die Ergebnisse mit Benotungen.

Die Zugstäbe aus grünen EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) hatten gute Eigenschaften. Besonders die Biegebarkeit ist hervor zu heben. Die anderen Bewertungskriterien wie die Zugstabsform und die Oberfläche waren durchschnittlich. Das grüne EPDM wird als Dichtungsmaterial verwendet.

Das graue EPDM gab keine gute Figur ab. Die Biegebarkeit ließ zu wünschen übrig, daher gibt es keine Verwendungsmöglichkeit.

Mit dem schwarzen EPDM ließen sich befriedigende Resultate in den Bewertungskriterien bewirken.

Die Zugstäbe aus den rußhaltigen Naturkautschuk (NR-Ecor) waren durchschnittlich.

Das rußhaltige Gemisch aus Naturkautschuk mit Styrol-Butadien-Kautschuk (NR-SBR) war biegsam und für weitere Anwendungen zu gebrauchen.

Die Aramidfasern waren wegen ihrer Länge die schlechtesten Fasern gegenüber die Glas- und Carbonfasern. Die Oberflächen der Zugstäbe haben nicht gut ausgesehen und daher wurden die Aramidfasern nicht weiter verwendet.

Die Zugstäbe mit den Glasfasern waren gut bis durchschnittlich. Wegen der geringen Faserlänge waren die Oberflächen akzeptabel.

Die Carbonfasern haben die Zugstäbe gut verstärkt und wurden wegen der positiven Materialverbesserung weiter verwendet.

Additiv	Vol.-%]	Zugstabform	Oberfläche	Biegebarkeit	Verwendbar
<i>EPDM(grün)</i>	30	3	3	2	ja
<i>EPDM(grau)</i>	30	4	4	5	nein
<i>EPDM(schwarz)</i>	30	3	4	3	ja
<i>NR – Ecor</i>	30	3	4	4	ja
<i>NR – SBR</i>	30	3	4	3	ja
<i>Aramidfasern</i>	1	4	4	3	ja
<i>Aramidfasern</i>	5	4	5	3	ja
<i>Glasfasern</i>	1	3	3	3	ja
<i>Glasfasern</i>	5	3	3	3	ja
<i>Carbonfasern</i>	1	3	2	2	ja
<i>Carbonfasern</i>	5	3	2	2	ja

Tabelle 3.6: Die Benotungen der hergestellten Zugstäbe nach Schulnoten (1 bis 6), Matrixmaterial PA12 Duraform

3.5 Die finale Versuchsreihe

Um die mechanischen Kennwerte zu ermitteln und einen Vergleich zu erzielen, ob eine additive Zusetzung in das Polyamid12 eine Verbesserung mit sich bringt, wurden neue Pulvermischungen angesetzt. Um bei den Zugversuchen repräsentative Ergebnisse nach DIN EN ISO 527 zu bekommen, sind jeweils sechs Zugstäbe aus einer Pulvermischung hergestellt worden. Die Zugstäbe wurden nach der DIN EN ISO 527 oder anlehnd an dieser Norm geprüft. Der Ausdruck angelehnt an die Norm ist durch Unförmigkeiten der Zugstäbe zu erklären, die nicht die geometrischen Abmaße nach Norm haben, bzw. nicht im Toleranzbereich sind. Die Tabelle 3.7 zeigt die letzten getesteten Zugstäbe mit den Volumenanteilen, die Herstellweise und den gewünschten Anwendungsbereich. Die Ergebnisse werden im Kapitel 4 behandelt. Zum Eisenoxid und Titandioxid ist noch eine weitere positive Eigenschaft hinzuzufügen: Sie sind als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen.

Additiv	Volumenanteil [%]	Herstellweise	Anwendungsbereich
Fe_3O_4	0,4	drucklos, gepresst	Farbgebung
TiO_2	0,4	drucklos, gepresst	Farbgebung
$CaCO_3$	1	drucklos	Füllstoff
SiC	1	drucklos	Verstärkung
SiO_2	1	drucklos	Füllstoff
<i>EPDM(grün)</i>	30	drucklos	Elastizität
<i>EPDM(schwarz)</i>	30	drucklos	Elastizität
<i>NR – Ecor</i>	30	drucklos	Elastizität
<i>NR – SBR</i>	30	drucklos	Elastizität
<i>Aramidfasern</i>	1, 5	drucklos	Verstärkung
<i>Carbonfasern</i>	1, 5, 10	drucklos, gepresst	Verstärkung
<i>Glasfasern</i>	1, 5, 10	drucklos, gepresst	Verstärkung

Tabelle 3.7: Die finale Versuchsreihe, Matrixmaterial PA12 Duraform

3.6 Zugprüfverfahren nach DIN EN ISO 527

Grundlagen aus der Mechanik und Werkstoffkunde

Die verschiedenen Bauteile werden unterschiedlich beansprucht. Die verschiedenen Belastungsfälle sind Zug, Druck, Biegung und Torsion. Das hergestellte Bauteil reagiert auf diese Belastungsfälle mit einer elastischen, viskoelastischen oder plastischen Verformung. In der mechanischen Werkstoffprüfung werden diese Belastungsarten an Proben nachgestellt. Gemessen wird der Kraftanstieg in Abhängigkeit von der Verformung. Durch Bezug der

Kraft F auf eine Probenebene A wird die Normalspannung σ ermittelt:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.3)$$

Die spontane elastische Verformung ist bei vielen Polymeren auf ein Bereich in der Dehnung kleiner als 0,1% beschränkt. Somit endet im Hookschen Bereich ($\sigma = \epsilon \cdot E$) die Dehnung, die ansonsten mehrheitlich von Bauteilen übertroffen werden.

Die Dehnung ϵ ist eine resultierende Längenänderung ΔL , bezogen auf eine genau festgelegten Anfangsmesslänge L_0 durch eine wirkende Kraft.

Die Dehnung definiert sich folgendermaßen:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.4)$$

Die viskoelastische Verformung ist zeitabhängig und folgt direkt im Anschluss der spontanen elastischen Verformung. Bei dem zeitabhängigen viskoelastischen Verhalten entlastet sich zuerst das zu testende Probestück in einen elastischen Teilabschnitt bevor es in dem plastischen Bereich landet. Die irreversible plastische Verformung ist ebenfalls zeitabhängig. Die Probe wird solange gezogen, bis sie reißt.

Das Ziel der mechanischen Werkstoffprüfung ist die Ermittlung von charakteristischen Werkstoffkennwerten, wie Festigkeit und Zähigkeit. Die Werkstoffprüfung kann für die Auslegung von Bauteilen sehr nützlich sein, weil sie eine große Hilfestellung ist, auf eine Entscheidungsfindung der Herstellung von Bauteilen einzugehen. Bei nicht erzielten Kennwerten kann somit die Produktion umgestellt werden.

In der Abb.3.6 ist ein schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Kennwerte bei Zugversuchen zu sehen. Der Punkt a ist für ein spröden, b für ein zähen, c für ein verstrekbaren und d für ein elastischen Kunststoff. Weitere Abkürzungserklärungen sind in Tabelle 3.8 zu finden.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Kennwerte sowohl vom Werkstoff als auch von den Beanspruchungsbedingungen abhängen. Werkstoffen lassen sich unterscheiden in spröde (harte), zähe (weiche) und gummielastische Werkstoffe. Die spröden Werkstoffe dehnen sich bis zum Bruch nur wenig. Sie brechen ohne sich vorher Andeutungsweise zu verformen. Das Ergebnis ist ein Trennbruch. Die so ausgerüsteten Kunststoffe eignen sich nur für formstabile Anwendungsbereiche. Die zähen Kunststoffe haben eine ausgeprägte Streckgrenze. Weiter haben sie einen viskosen Fließbereich. Während des Fließens kommt es zur Einschnürung der Probe. Anschließend verfestigt sich das Polymer. Der Bereich in dem der Bruch sich ankündigt wird als Verformungsbruch bezeichnet. Dieses Materialverhalten

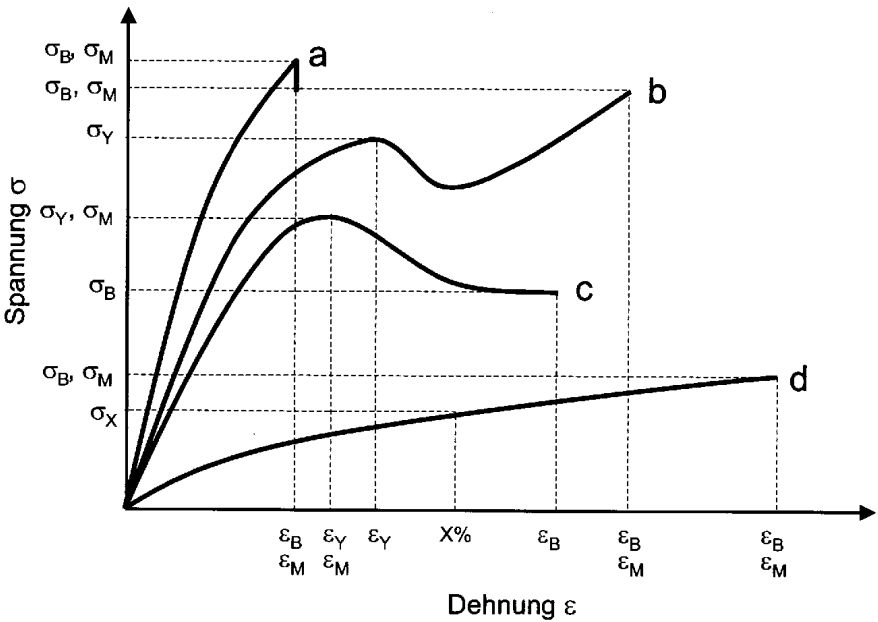


Abbildung 3.6: Spannungs-Dehnungs-Diagramm nach DIN EN ISO 527 [6]

Abkürzung	Bezeichnung
σ_B	Bruchspannung
σ_Y	Streckspannung
σ_M	Maximalspannung
ϵ_B	Bruchdehnung
ϵ_Y	Streckdehnung
ϵ_M	Maximaldehnung

Tabelle 3.8: Abkürzungserklärung zu der Abb. 3.6

wird für Bauteile verwendet, die auf Stoß beansprucht werden. Die gummielastischen Werkstoffe sind dafür bekannt, daß es bei kleinen Belastungen bereits zu großen Verformungen kommen kann. Sie haben eine große Bruchdehnung, aber dagegen eine kleine Beständigkeit gegen das Reißen.

Die mechanischen Kennwerte sind auch von den Beanspruchungsbedingungen abhängig. Diese sind:

- Temperatur
- Beanspruchungsgeschwindigkeit
- Spannungszustand

Wird ein und derselbe Werkstoff bei unterschiedlichen Temperaturen getestet, so wird man feststellen, dass der Werkstoff mit abnehmender Temperatur schneller einen Bruch erleidet. Für die Beanspruchungsgeschwindigkeit gilt für den identischen Werkstoff, dass er mit steigender Geschwindigkeit der Beanspruchung früher zerstört wird. Die dritte Prüfbedingung bezieht sich auf die mehrachsige Beanspruchung eines Bauteiles.

Die Zugstabprüfkörper

Um die mechanischen Qualitäten (E-Modul, Bruchdehnung usw.) zu prüfen ist von der Firma Instron mit dem Typ 5567A ein präzises Prüfgerät zum Einsatz gekommen. Mit dem Gerät können sowohl thermoplastische als auch elastomerische Kunststoffe geprüft werden. Die ersten hergestellten Zugstäbe waren leider durch die drucklose Sinterherstellung unförmig, d.h. sie haben nicht den Anforderungen der DIN EN ISO 527 entsprochen, so dass bei den ersten Zugstäben nur von Zugversuchen sprechen kann, die angelehnt an der DIN EN ISO 527 waren. Auf die vorher genannten Unförmigkeiten wird im Abschnitt 3.3 Erste Versuche eingegangen. Die DIN EN ISO 527 ist für thermoplastische (Spritzguß-, Extrusions- und Gußformmassen) und duroplastische (steife und halbsteife Spritzguß- und Gußformmassen) sowie thermotrope flüssigkristalline Kunststoffe vorgesehen. Die an der Sinterstation2000 durch das Verfahren des selektiven Lasersinterns hergestellten Zugstäbe (Typ 1B und 5) haben der DIN EN ISO 527 entsprochen.

Es wurden verschiedene Prüfkörper (Zugstäbe) hergestellt und für die Zugprüfung verwendet. Das waren die Typen 1B (spröder und elastischer Typ), 5A und 5. Die Abmaße der Zugstäbe sind aus den Abbildungen 3.7, 3.8, 3.9 und 3.10 zu Entnehmen. Der Typ mit der Bezeichnung 1B wird bei Fraunhofer Umsicht für spröde Polymere verwendet. Im Regelfall wird der Typ 5 bei Fraunhofer Umsicht für Elastomere gebraucht, aber um zu testen was mit der Sinterstation2000 möglich ist, sind auch diese Zugstäbe mit produziert worden. Der Typ 5A ist auch getestet worden, um weitere Referenzen zu haben, wie stabil die hergestellten Zugstäbe von den Lasersinteranlagen sind. Die Zugstäbe des Typs 5A wurden in mehreren Schritten hergestellt, d.h. herstellen von gepressten Platten und ausstanzen der gewünschten Zugstäbe.

Nach den ersten Zugprüfungen ist eine Auswahl getroffen worden, welche Zugstäbe weiter herzustellen sind. Die Auswahl im Abschnitt 3.5 Die finale Versuchsreihe beschrieben.

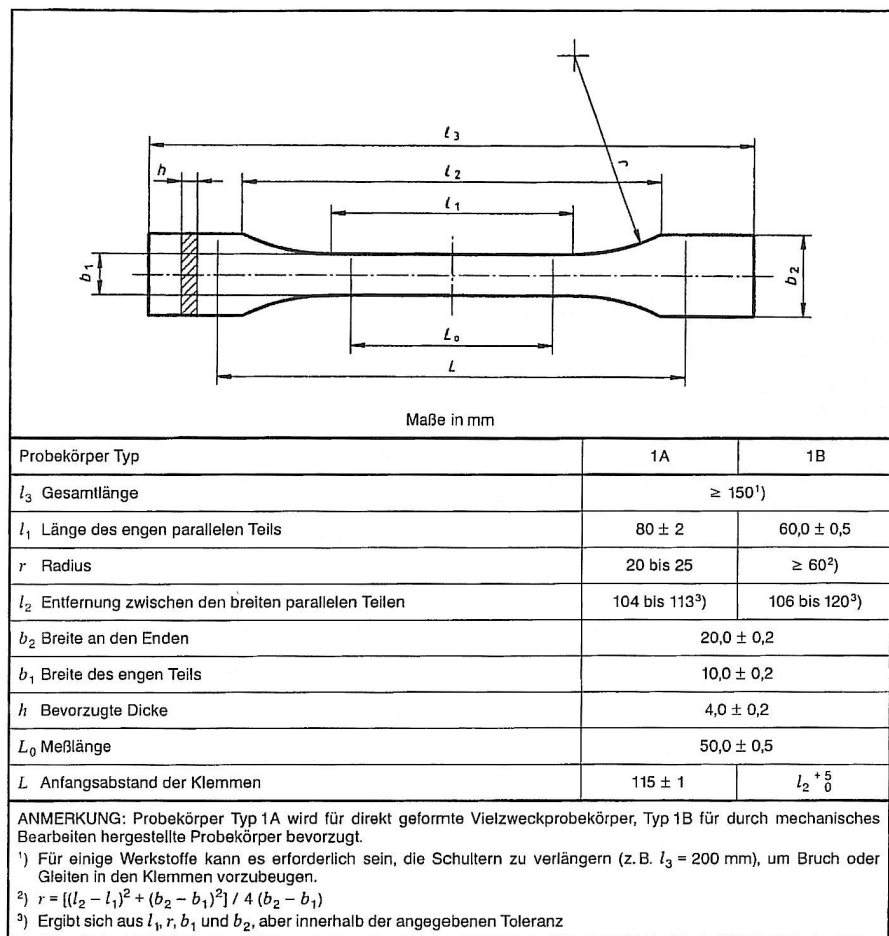
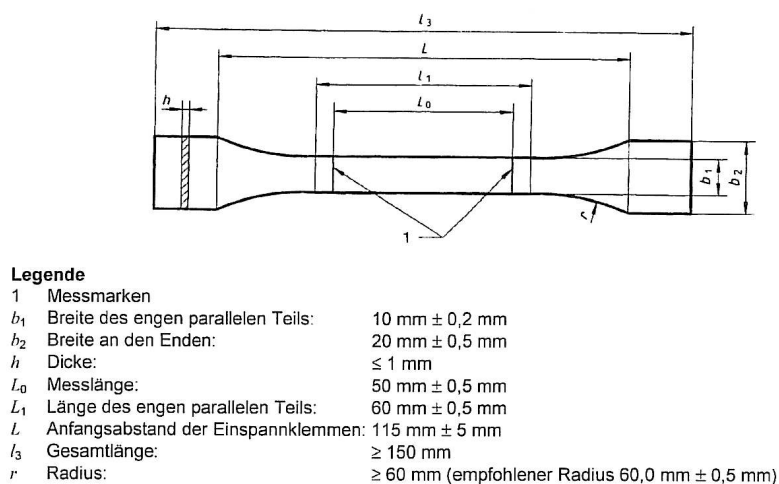


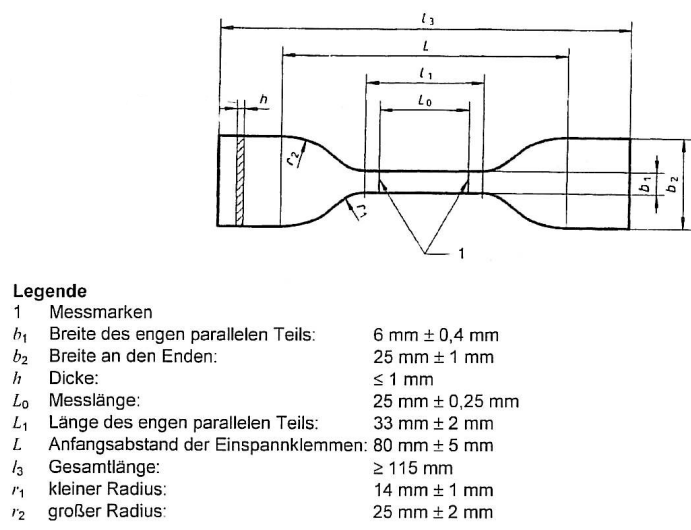
Bild 1: Probekörper Typ 1A und 1B

Abbildung 3.7: Die Zugstäbe Typ 1A und 1B nach DIN EN ISO 527 für spröde Werkstoffe [2]



Probekörper Typ 1B

Abbildung 3.8: Der Zugstab Typ 1B nach DIN EN ISO 527 für elastische Werkstoffe [2]



Probekörper Typ 5

Abbildung 3.9: Der Zugstab Typ 5 nach DIN EN ISO 527 für elastische Werkstoffe [2]

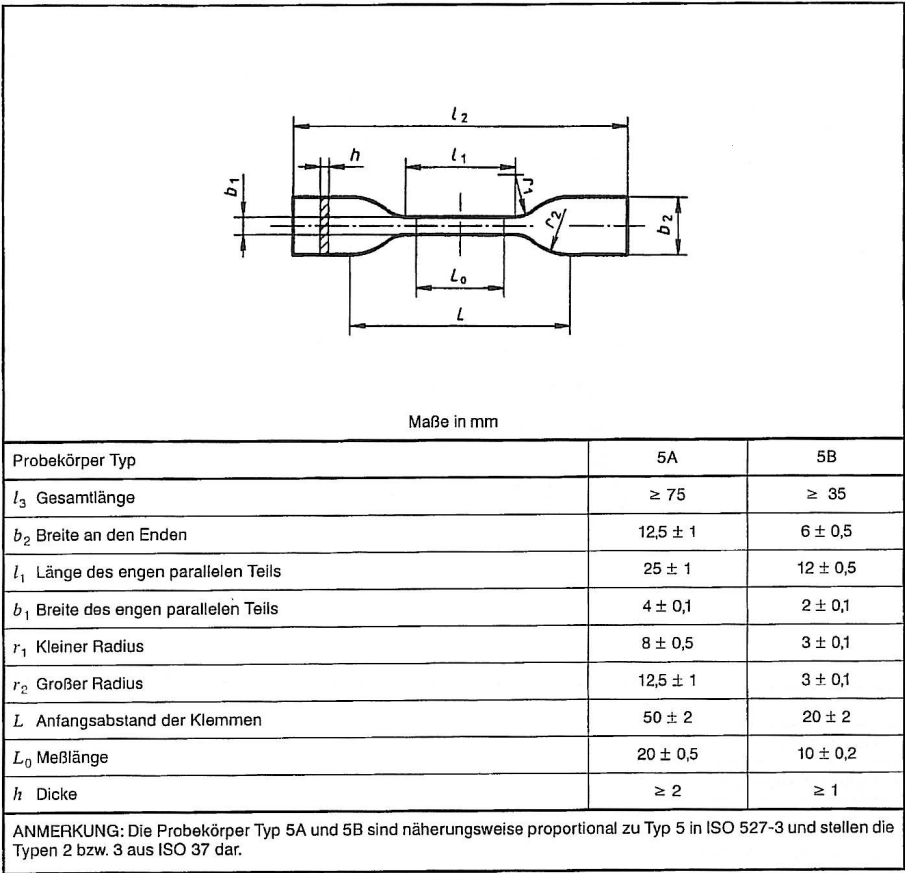


Abbildung 3.10: Der Zugstab Typ 5A nach DIN EN ISO 527 für spröde Werkstoffe [2]

Kapitel 4

Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der analytischen Messmethoden theoretisch dargestellt. Zu Beginn mit den Zugstabprüfungen nach DIN EN ISO 527 werden als erstes Aussagen getroffen, wie sich die Additive in der Polyamidmatrix verhalten haben, bzw. ob es Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften durch das Zuggeben der Additive gegeben hat. Weiter geht es mit den REM-Aufnahmen an den Bruchstellen von den Zugstäben. Hier wird beurteilt, warum eventuell ein Bauteil frühzeitig versagt hat. In den Abschnitt 4.1.3 geht es um die thermischen Verhaltensweisen von den Polymerblends. Die Erzeugnisse aus den Lasersinteranlagen (Sinterstation2000 und Prototyp SLS Anlage von Fraunhofer Umsicht) werden in 4.1.4 bewertet. Abschließend werden Aussagen im Abschnitt 4.1.5 über funktionierende Pulvermischungssysteme getroffen. Ein tabellarisches Anforderungsprofil für die erforderlichen Anforderungen einer erfolgreichen Herstellung von Produkten mit dem SLS-Verfahren ist der Abschluss des Kapitels.

4.1 Ergebnisse der Werkstoffprüfung

4.1.1 Ergebnisse der Zugstabprüfungen nach DIN EN ISO 527

Hier werden die Zugstäbe mit additiven Zusätzen mit den Zugstäben aus dem Referenzmaterial PA12 Duraform verglichen. Die verwendeten Materialien finden sich im Kapitel 3.5 wieder. Es wurden die drucklos hergestellten Zugstäbe mit der Referenz (PA12) verglichen und für sich betrachtet. Die gepressten und die lasergesinterten Zugstäbe werden separat betrachtet, da sie ein anderes Zugverhalten haben als die drucklos hergestellten Zugstäbe.

Ergebnisse der Zugstabprüfungen nach DIN EN ISO 527 der drucklos hergestellten Zugstäbe

Bei den drucklos hergestellten Zugstäben ist ein großer Kritikpunkt aufgetreten, dass sie wegen der Formabweichung nicht der Norm DIN EN ISO 527 entsprechen. Daher ist hier nur von Zugprüfungen angelehnt an die Norm DIN EN ISO 527 zu sprechen. Zum einen liegt es an den bereitgestellten Teflonformen. Fraunhofer Umsicht hat eine von der Norm abweichende Zugstabform entwickelt, die durch abweichende Abmaße der Zugstabnegative in der Teflonform zu erklären ist. Die Zugstabform sollte für die Vorversuche genügen. Die Zugstäbe wurden in der Teflonform hergestellt und ausgehärtet. Viele Zugstäbe waren nach dem Aushärten unförmig, wobei verschiedene Ursachen aufgetreten sind.

Durch die Formvorgabe (Zugstabnegativ) des eingefüllten Pulvers in die Teflonform, wird durch das Verstreichen des Blends mit einem Spatel erreicht. Anschließend wird eine leichte Verdichtung mit einem Silikonstempel erreicht. An den Rändern des so noch pulverförmigen Zugstabes, kann es noch zu kleinen Erhebungen kommen. Diese partiellen Unförmigkeiten können an der Oberfläche trotz aufschmelzen des ganzen Pulvers erhalten bleiben. Nach dem Abkühlen sind die Zugstäbe fest und haben die so beschriebenen diversen Oberflächen bzw. Abmessungen, die nicht der DIN EN ISO 527 entsprechen.

Zuerst werden die Ergebnisse der Zugstabprüfung der einzelnen Pulvermischungen betrachtet. Das Polyamid12 ohne additive Zusätze wird ausführlicher als die anderen Ergebnisse von Pulvermischungen behandelt. Weil die Diagramme (Zugspannung-Zugdehnung und Last-Zugdehnung) von PA12 und PA12 mit Additiven ähnlich sind, wird daher nur das Protokolldiagramm von PA12 dargestellt.

Die Abb. 4.2 sind die Ergebnisse der drucklos hergestellten Zugstäbe deutlich zu sehen und können somit untereinander verglichen werden. Weiterhin wird in der Abb. 4.3 (E-Modul-Komponenten-Diagramm der drucklos hergestellten Zugstäbe) die Ausgangskomponente (PA12, roter Balken) mit den Zugstäben mit additiven Zusätzen verglichen. Es können die Verbesserungen oder Verschlechterungen betrachtet werden. Die Vertrauensbereiche sind in jeden einzelnen Balken eingezeichnet. Der Vertrauensbereich gibt an, wie groß die Streuung innerhalb einer Materialsorte ist.

Die großen Streuungen innerhalb des Vertrauensbereich zeigen, dass es schwierig ist, die Qualität von jedem einzelnen Zugstab einer Materialsorte exakt zu reproduzieren. Das kann daran liegen, dass sich Luftblasen oder das entmischte Zonen (Anhäufungen des Additivs) in der Polyamidmatrix befinden. Durch solche „Fehleranhäufungen“ kommt es durch das Strecken des Zugstabes während des Dehnversuch zu einen früheren Bruch. Bei der Blendherstellung soll durch das Durchmischen auf dem Rütteltisch gewährleistet werden, dass möglichst alle Partikel gleichmäßig verteilt sind. Ungleichmäßige Verteilungen können nicht ganz ausgeschlossen werden.

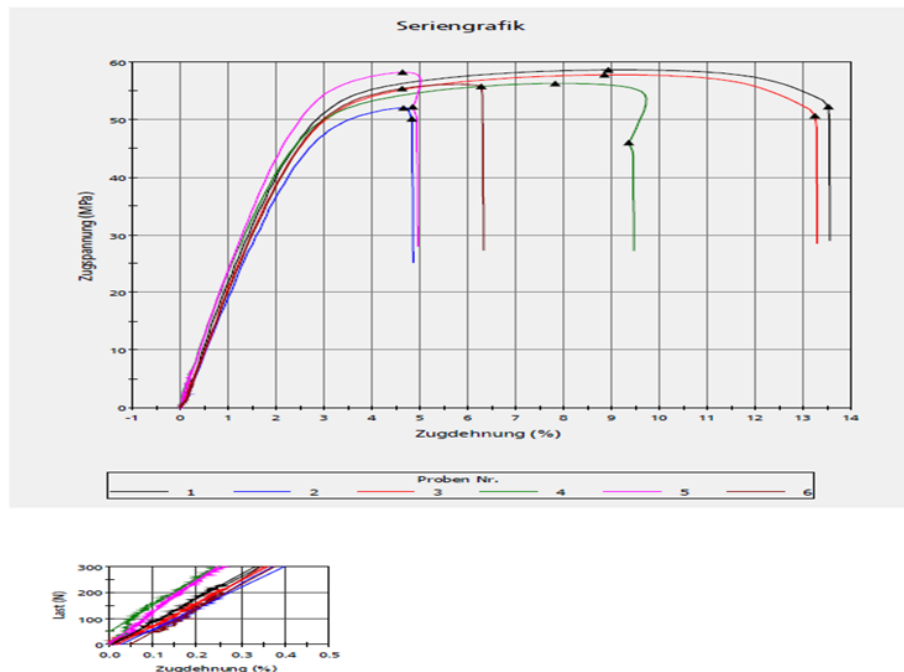


Abbildung 4.1: Protokolldiagramm zu drucklos hergestellte PA12 Duraform Zugstäbe

Die Additive mit einer positiven Auswirkung auf das E-Modul und die Bruchspannung wurden für einen weiteren Versuch verwendet, die Herstellung von gepressten Zugstäben. Sie sollen weiter zeigen, ob es lohnenswert ist, das SLS-Verfahren bautechnisch zu modifizieren, zum Beispiel mit einem Einbau einer Pressvorrichtung, die das Material verdichten kann und somit höhere Bauteildichten erzielt werden könnten.

Die Abb. 4.1 zeigt am Beispiel der drucklos hergestellten PA12 Duraform Zugstäbe die verschiedenen Zugspannung-Zugdehnungs-Kurven. In diesem Diagramm ist der weite Streubereich zu sehen, bis die Zugstäbe gebrochen sind. Die Stäbe, die eine Zugdehnung von fast 5 % erreicht haben, sind an einer schwachen Stelle zerstört worden. An der Schwachstelle waren Luftporen zu erkennen, die das Material frühzeitig einem Sprödbuch erfahren ließen. Bei den anderen zerstörten Zugstäben waren keine für das Auge erkennbaren Mängel an den Bruchflächen zu sehen. Es ist noch ein kleineres Last-Zugdehnungs-Diagramm unter dem Zugspannung-Zugdehnungs-Diagramm zu sehen. Weiter ist zu erkennen, dass die Kräfte linear bis zu den jeweiligen Brüchen der Zugstäbe verlaufen. Jetzt folgen die einzelnen Betrachtungen der Zugstabprüfungen für die jeweiligen Systeme. Nach den einzelnen Betrachtungen werden die Ergebnisse in Tabelle 4.1 und in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 dargestellt.

Die Zugstäbe aus Polyamid12 Duraform sind die Referenzen für die anderen Zugversuche mit den Blends aus PA12 und Zusatzmitteln.

Das Magnetit (Fe_3O_4) mit 0,4 Vol.-% hat Verbesserungen bei dem E-Modul und der Bruchspannung gezeigt, daher weitere Nutzung für Pressversuche. Mit dem Auge waren an den Bruchflächen kleine entmischte Zonen zu bemerken.

Das Titandioxid (TiO_2) mit 0,4 Vol.-% hatte die Eigenschaften vom E-Modul und der Bruchspannung verbessert. Eine positive Grundbewertung für weitere Pressversuche. Außerdem waren kleine Lufteinschlüsse an den Bruchstellen vorhanden.

Mit dem Calciumcarbonat ($CaCO_3$) als Zusatzmittel sind keine positiven Ergebnisse erzielt worden. Jeder Zugstab hatte Luftblaseneinschlüsse, die schätzungsweise 20% der Querschnittfläche eingenommen haben. Das Resultat: keine weitere Verwendung für Versuche.

Das Filterhilfsmittel Celpure (SiO_2) konnte auch keine Verbesserung bewirken. Die hergestellten Zugstäbe hatten entmischte Zonen und Lufteinschlüsse an den Bruchflächen. Mit den Resultaten hieß es: keine weitere Verwendung für das Filterhilfsmittel Celpure.

Die Zugstäbe aus Siliciumcarbid (SiC) mit 1 Vol.-% hatten keine fortschrittliche Ansätze, d.h. es gab mit dem Zusatzmittel nur Verschlechterungen der mechanischen Kennwerte zu registrieren. Daher wurde das Siliciumcarbid nicht bei den Pressversuchen verwendet.

Die Aramidfasern (1 Vol.-%) haben eine positive Verbesserung für das E-Modul und die Bruchspannung hervorgerufen. Aber durch die großen Unförmigkeiten, die durch die Länge der Fasern verursacht werden, kommt eine Einsetzung für die Pressversuche nicht in Betracht.

Die Carbonfasern (1 Vol.-%) haben Erwartungsgemäß die Eigenschaften verbessert. Sie wurden für die Pressversuche mit diversen Volumenkonzentrationen weiter getestet.

Die Zugstäbe mit den Glasfasern (1 Vol.-%) hatten wie die anderen Fasern die mechanischen Kennwerte verbessert und hier gab es die Freigabe für die Pressversuche.

Die Zugstäbe aus grünen EPDM hatten die erwünschten elastischen Eigenschaften nicht erfüllt. Die Zugstäbe hatten an den Bruchstellen Lufteinschlüsse zu verzeichnen. Daher keine weitere Verwendung für die Pressversuche.

Für die Zugstäbe aus schwarzen EPDM gibt keine befriedigende Resultate zu berichten. Hier hat es auch viele Lufteinschlüsse bei den Bruchstellen gegeben, daher nicht verwendbar für weitere Versuche.

Die Zugstäbe aus den rußhaltigen Naturkautschuk (NR-Ecor) waren sehr spröde und daher nicht weiter verwendbar. Die Zugstäbe hatten Lufteinschlüsse bei den Bruchflächen.

Das rußhaltige Gemisch aus Naturkautschuk mit Styrol-Butadien-Kautschuk (NR-SBR) und PA12 war mit Abstand das schlechteste getestete Material und hat keine weitere Verwendung gefunden.

Auf die direkt folgenden Seiten (51 und 52) gibt es abschließend zu den drucklos hergestellten Zugstäben die Tabelle 4.1 und die Abb. 4.2 und Abb.4.3.

Additiv	Volumenanteil [%]	Anwendbar für Pressversuche
Fe_3O_4	0,4	ja
TiO_2	0,4	ja
$CaCO_3$	1	nein
SiC	1	nein
SiO_2 (Celpure)	1	nein
EPDM(<i>grün</i>)	30	nein
EPDM(<i>schwarz</i>)	30	nein
NR – Ecor	30	nein
NR – SBR	30	nein
Aramidfasern	1	ja
Carbonfasern	1	ja
Glasfasern	1	ja

Tabelle 4.1: Ergebnisse der drucklos hergestellten Zugstäbe, Matrixmaterial PA12 Duraform

	Material Komponente i	Add.-Anteil [%]	Breite [mm]	Dicke [mm]	Fläche [mm²]	Mitt. E-Modul [MPa]	E-Mod. Std. [MPa]	E-Mod. Varianz [MPa]	Mitt. Zug_Spannung [MPa]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	max. Last [N]	Streckspannung [MPa]	Streckdehnung [%]
PA12 (rein)	1	0,0	9,3	5,0	46,5	2082,0	343,59	16,50	56,4	51,2	8,7	2605,4	56,54	6,93
PA12 + Fe_3O_4 (0,4-Vol %)	2	0,4	9,1	4,5	41,0	2673,6	652,07	24,39	57,1	56,4	4,9	2306,9	57,15	4,73
PA12 + TiO_2 (0,4 Vol-%)	3	0,4	9,1	4,7	42,8	2399,7	363,00	15,13	53,0	52,5	3,7	2239,0	53,33	3,53
PA12 + $CaCO_3$ (1 Vol-%)	4	1,0	9,1	4,6	41,9	1889,6	291,16	15,41	51,0	50,5	4,9	2140,2	51,03	4,73
PA12 + Celpure (1 Vol-%)	5	1,0	9,3	4,7	43,7	2105,4	343,11	16,30	41,1	40,7	2,3	1792,1	41,11	2,28
PA12 + SiC (1 Vol-%)	6	1,0	9,3	4,6	42,8	1991,4	495,56	24,89	51,8	51,0	3,7	2211,1	51,82	3,67
PA12 + Aramid-Fasern (1 Vol-%)	7	1,0	9,0	4,8	43,2	2227,3	135,84	6,10	55,0	55,0	4,7	2389,1	55,81	5,49
PA12 + Carbon-Faser (1 Vol-%)	8	1,0	9,5	4,4	41,8	3238,9	151,50	4,68	54,8	54,8	3,4	2264,6	54,83	3,39
PA12 + Glasfaser (1 Vol-%)	9	1,0	9,6	4,6	44,2	2698,7	248,76	9,22	55,2	53,1	5,0	2430,2	55,33	4,61
PA12 + EPDM-grün (30 Vol-%)	10	30,0	7,7	5,2	40,0	1200,6	482,15	40,16	19,6	19,2	4,6	776,8	19,51	4,83
PA12 + EPDM-schwarz (30 Vol-%)	11	30,0	9,0	5,2	46,8	817,3	278,58	34,09	19,3	18,9	5,3	904,1	19,63	5,75
PA12 + NR EcorNM (30 Vol-%)	12	30,0	8,9	5,8	51,6	618,1	190,84	30,88	12,9	12,4	2,7	668,5	13,41	3,16
PA12 + NR-SBR (30 Vol-%)	13	30,0	9,0	5,4	48,6	470,9	138,30	29,37	19,9	19,5	6,5	955,3	19,70	6,08

Abbildung 4.2: Vergleich der drucklos hergestellten Zugstäbe, Matrixmaterial PA12 Duraform

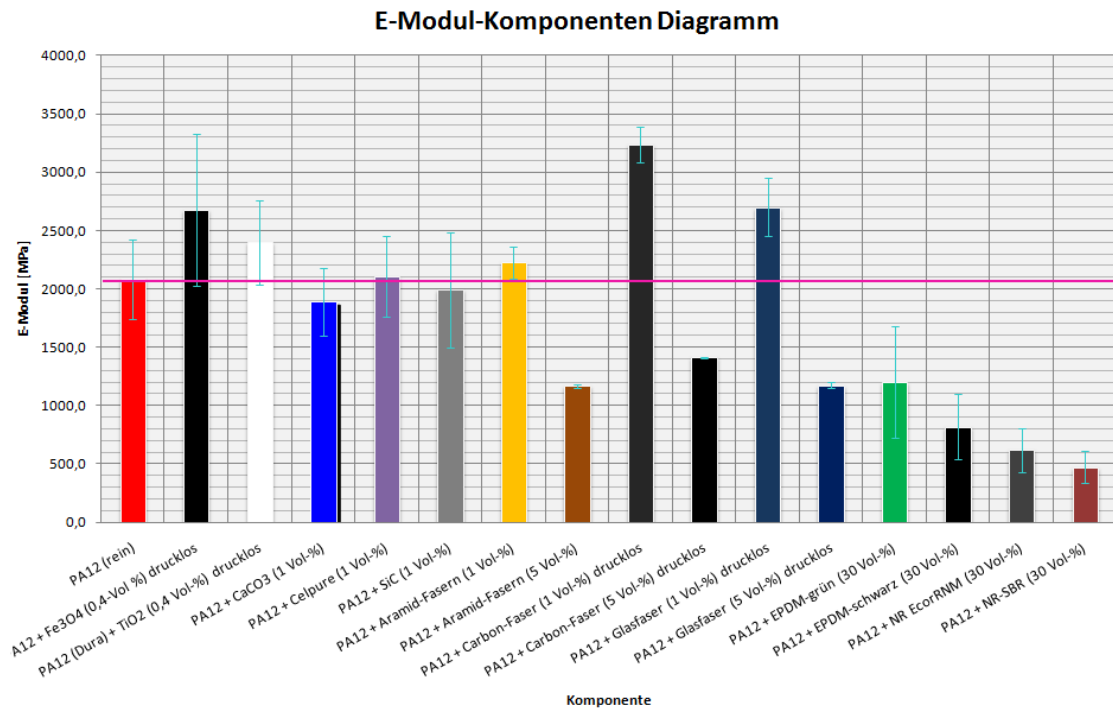


Abbildung 4.3: E-Modul Komponenten Diagramm der drucklos hergestellten Zugstäbe, Matrixmaterial PA12 Duraform

Ergebnisse der Zugstabprüfungen nach DIN EN ISO 527 der gepressten und den lasergesinterten Zugstäbe

Die lasergesinterten Zugstäbe wurden bei der Sinterstation2000 hergestellt. Die eingesetzten Materialien waren neues PA12 Orgasol und Mischungen aus 50 % neuen und 50 % recycelten Material. Die Zugstäbe haben die Abmaße der DIN EN ISO 527 entsprochen. Hergestellt wurden die Typen 1B und 5. Ein Kritikpunkt ist die große Abweichung des E-Moduls gegenüber die drucklos hergestellten Zugstäbe. Die Abweichung des E-Moduls liegt bei 50 %.

Die gepressten Zugstäbe aus PA12 Duraform haben nur 56 % des E-Moduls und 41 % der Bruchfestigkeit gegenüber der drucklosen Variante.

Die gepressten Zugstäbe aus PA12 Orgasol haben nur 57 % des E-Moduls und 39 % der Bruchfestigkeit gegenüber der drucklosen Variante.

Das PA12 mit 0,4 Vol.-% Magnetit (Fe_3O_4) hat eine schlechtere Bruchfestigkeit (nur 72%) und ein schlechteres E-Modul (nur 58%) gegenüber der drucklosen Herstellung.

Das Titandioxid (TiO_2) mit 0,4 Vol.-% in der PA12 Matrix hat bei dem E-Modul nur 36% und bei der Bruchfestigkeit 75 % gegenüber der drucklosen Herstellung.

Die Carbonfasern als Additiv mit 1 Vol.-% hatten folgende mechanischen Kennwerte im Gegensatz zu den unter einer Atmosphärischen Druck produzierten Zugstäben: es waren Steigerungen im E-Modul um 55 % und der Bruchfestigkeit von 7 %.

Zu den anderen zwei Varianten mit Carbonfasern (5 Vol.-% und 10 Vol.-%) gibt es nur den Vergleich mit den 1 Vol.-% gepressten Zugstab. Das E-Modul steigt kontinuierlich. Von 1 Vol.-% zum 5 Vol.-% um 31% und von 5 Vol.-% zum 10 Vol.-% gibt es eine Steigerung des E-Moduls um 62 %. Bei der Bruchfestigkeit gibt es erst eine Steigerung um 67 % danach eine kleine Steigerung um 17 %.

Die Zugstäbe mit Glasfasern hatten bei 1 Vol.-% einen großen Unterschied im E-Modul (Steigerung um 29 %) und zur Bruchfestigkeit (Steigerung um 3,7 %). Die drucklos hergestellten Zugstäbe mit 5 Vol.-% haben nur 56 % E-Modul und die Bruchfestigkeit nur um 0,7 % erhöht.

Der gepresste Zugstab mit Glasfasern hat nur 36 % vom E-Modul und eine Bruchfestigkeit von 59 % gegenüber des drucklosen hergestellten Zugstab. Der Vergleich der gepressten Zugstäbe untereinander von 1 Vol.-% zu 5 Vol.-% gibt es eine Steigerung des E-Moduls um 20 % und ein Verlust um 0,7 % in der Bruchfestigkeit.

Bei den Glasfasern gibt es von 5 Vol.-% zu 10 Vol.-% eine Steigerung des E-Moduls um 45 % und ein Anstieg um 25 % in der Bruchfestigkeit. Die Charge mit 5 Vol.-% ist folglich eine fehlerhafte Produktion oder eine unterschiedliche Qualität der Glasfasern.

Die Ergebnisse der gepressten und auf der SLS-Anlage hergestellten Zugstäbe sind in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

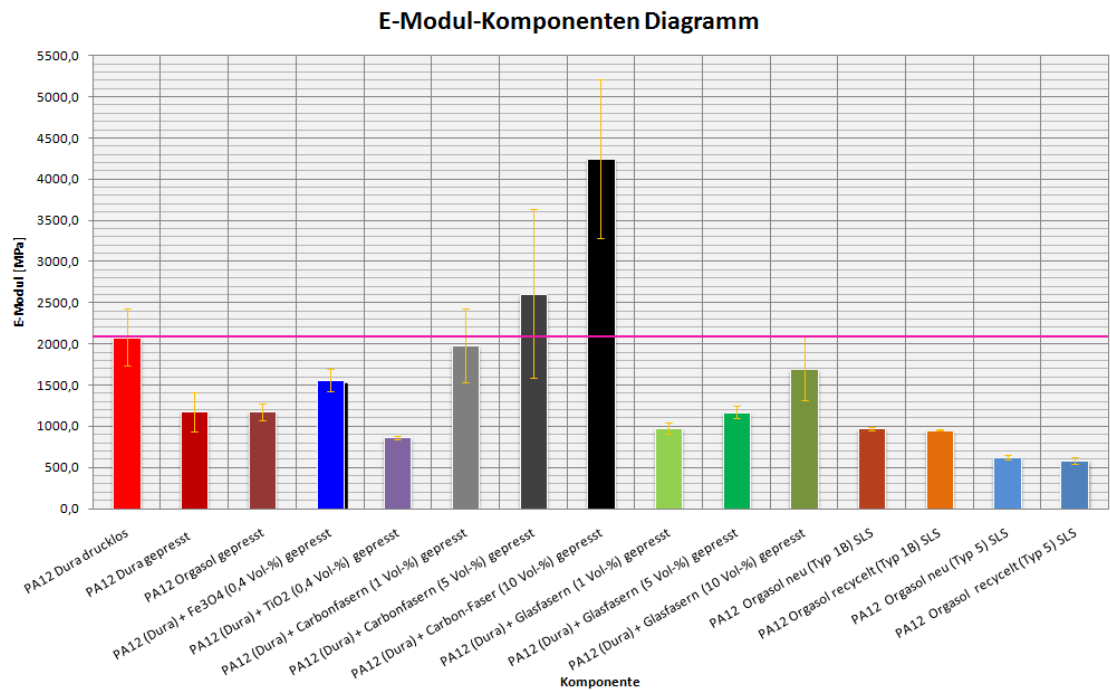


Abbildung 4.4: E-Modul Komponenten Diagramm der gepressten und auf der SLS-Anlage hergestellten Zugstäbe

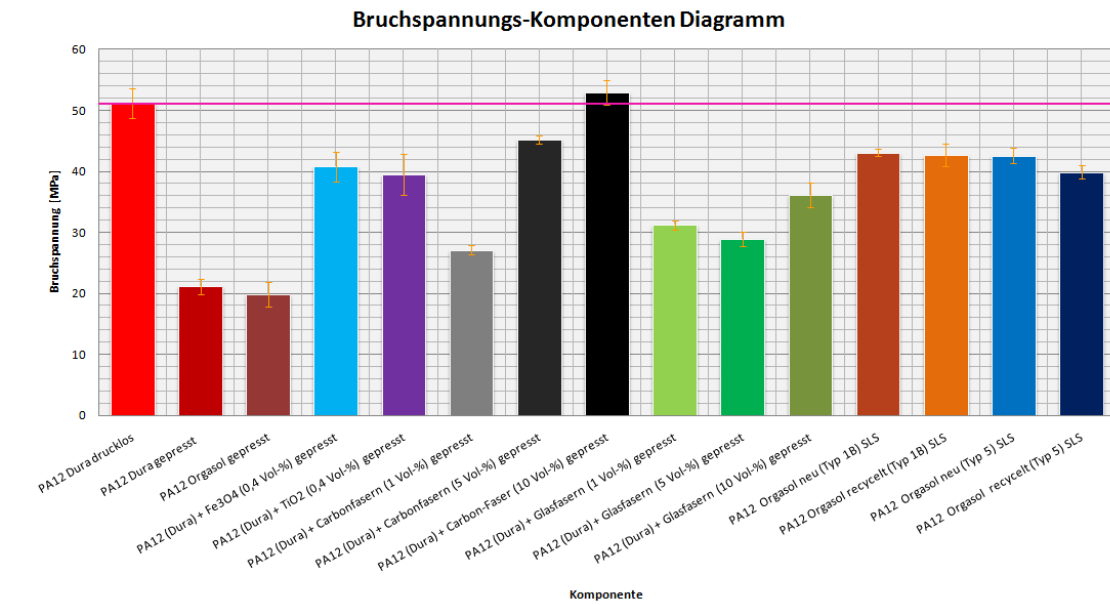


Abbildung 4.5: Bruchspannung-Komponenten-Diagramm der gepressten und auf der SLS-Anlage hergestellten Zugstäbe

Zusammenfassung der Zugstabprüfungen

Wenige Additive haben das Potential durch ihre Zumischung den Ausgangswerkstoff Polyamid12 zu verbessern. Eine Verbesserung zu der Steigerung des E-Moduls und der Bruchfestigkeit haben die Additive Fe_3O_4 , TiO_2 , Carbonfasern und Glasfasern bewirkt.

Aufgrund des negativen Resultates vom Fe_3O_4 im Lasersinterversuch bei der Prototypanlage von Fraunhofer Umsicht, kann es für weitere Versuche ausgeschlossen werden.

Die Zusetzung mit TiO_2 haben die Werte von den Parametern (E-Modul und Bruchfestigkeit) nur geringfügig anwachsen lassen. Eine weitere Verwendung ist daher nicht empfehlenswert. Der Anschaffungspreis des Titandioxids ist hoch und die verwendbaren Anwendungen liegen in der Farbgebung. Das Titandioxid ist als Zusatzstoff für Lebensmittel geeignet.

Die Glasfasern haben bei einer Zugabe von einem Volumenprozent eine Verbesserung erreichen können. Die Verbesserung wurde bei der drucklosen Herstellung erreicht und sollte weiter für SLS-Versuche verwendet werden.

Das beste Additiv sind die Carbonfasern. Mit ihnen lassen sich die Eigenschaften von E-Modul und Bruchfestigkeit eindeutig verbessern. Zu den Lasergesinterten Zugstäben ist zu erläutern, dass das E-Modul ca. 50 % niedriger ist als bei dem drucklosen hergestellten Zugstab.

Grund hierfür ist, dass die Partikel nur kurzzeitig und örtlich begrenzt gesintert werden. Bei der drucklosen Herstellvariante wird das ganze Pulver aufgeschmolzen. Die Schmelze konnte langsam abkühlen und die Polymerketten hatten Zeit sich in einer geordneten Lage einzusortieren. Daraus folgt die höhere Festigkeit.

Eine Maßnahme für das SLS-Verfahren kann sein, die Laserleistung zu erhöhen, damit die Partikel besser schmelzen. Dabei ist zu beachten, dass das umliegende Material nicht angeschmolzen wird.

Die Ergebnisse aller hergestellten Zugstäbe sind in Abb. 4.6 und Abb. 4.7 auf der folgenden Seite zusammengefasst.

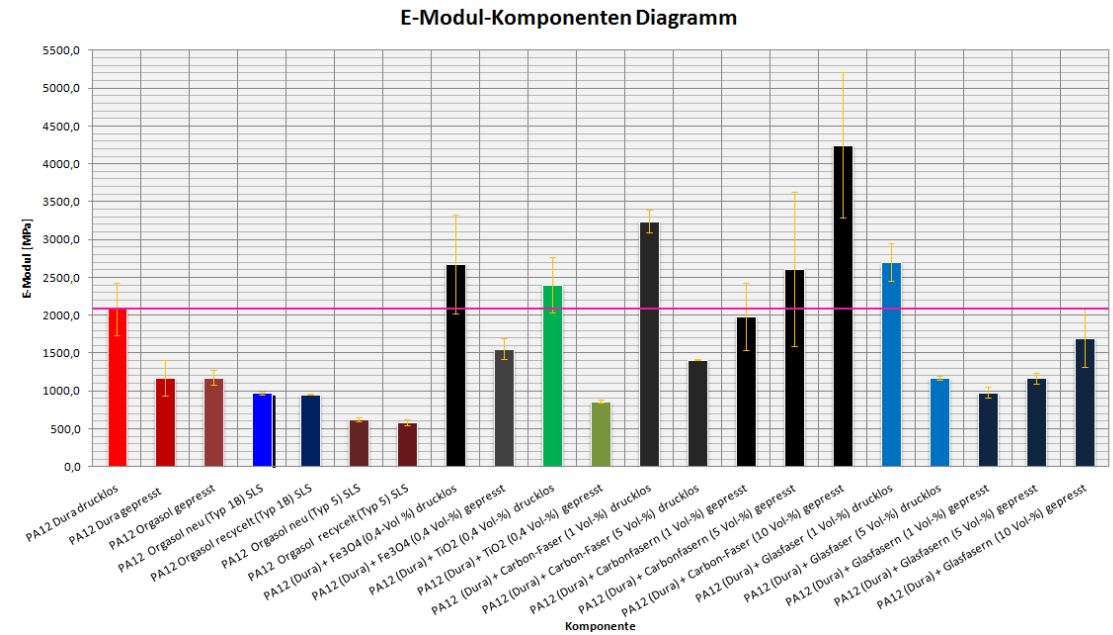


Abbildung 4.6: E-Modul-Komponenten-Diagramm aller hergestellten Zugstäbe

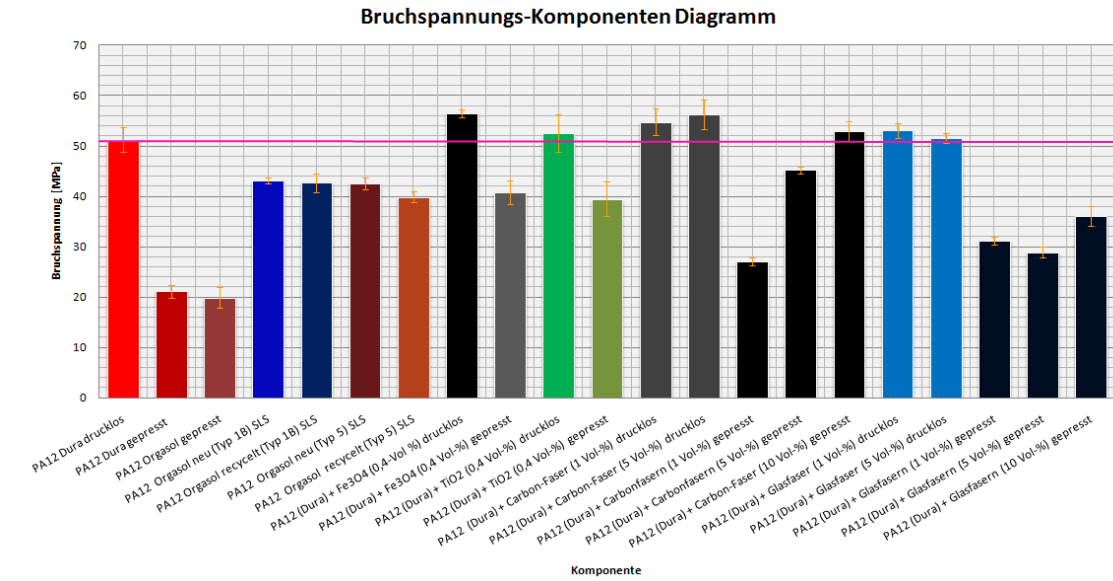


Abbildung 4.7: Bruchspannung-Komponenten-Diagramm aller hergestellten Zugstäbe

4.1.2 Ergebnisse der REM-Aufnahmen

Die REM-Aufnahmen wurden an der Universität Duisburg-Essen gemacht. Diese Aufnahmen sind für optische Beurteilung verwendbar. Es werden nur Aussagen zu den wichtigsten Materialien getroffen, die bis zuletzt für Forschungsarbeiten genutzt wurden.

Das Polyamid12 Duraform hat kleine Luft einschlüsse an der Bruchfläche des Zugstabes gehabt. Der Zugstab wurde drucklos hergestellt.

Das PA12 Orgasol wurde lasergesintert, daher sieht man zusammengesinterte Partikel. Es sind auch Stellen vorhanden, die komplett verschmolzen sind. Die Abweichung zum Duraform lässt sich durch die andere Herstellungsart erklären.

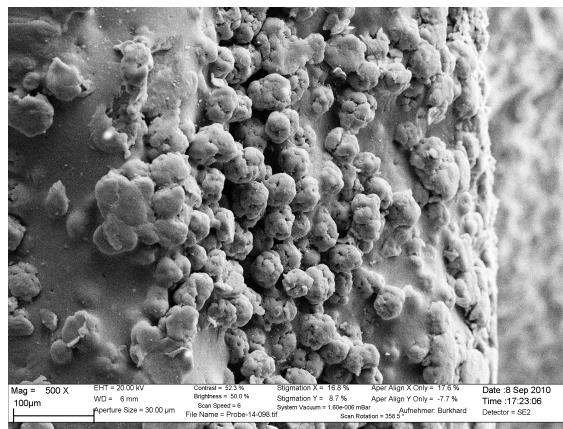


Abbildung 4.8: Das lasergesinterte PA12 Orgasol in der 500-fachen Vergrößerung

Das Blend mit 0,4 Vol.-% Fe_3O_4 hatte nur sehr wenige Eisenteilchen sichtbar in den REM-Aufnahmen.

Die Bruchstelle des mit 0,4 Vol.-% TiO_2 hatte sehr ungleichmäßig verteilte Zonen gezeigt. Es sind Zonen mit Anhäufungen von TiO_2 vorgekommen und Zonen ohne TiO_2 , d.h. es war nur reines PA12 zu sehen (Abb. 4.11). Die Abb. 4.10 zeigt ein einzelnes Titandioxidpigment, welches gut in der Polyamidmatrix eingebettet ist.

Die Carbonfasern haben eine wahllose Anordnung (Abb. 4.9). Durch die Schlichte sind die Fasern an der Bruchstelle hinausgezogen worden. Es sind einzelne und kleine Verbunde zu erkennen.

Die Glasfasern haben vermutlich eine Vorzugsrichtung beim Einbetten in die Matrix. Sie liegen vielfach vertikal zur Bruchstelle. Ob es eine zufällige Ausrichtung ist, sollte in Zukunft weiter untersucht werden. Durch die glatte Schlichte sind die Fasern an der Bruchstelle herausgezogen worden.

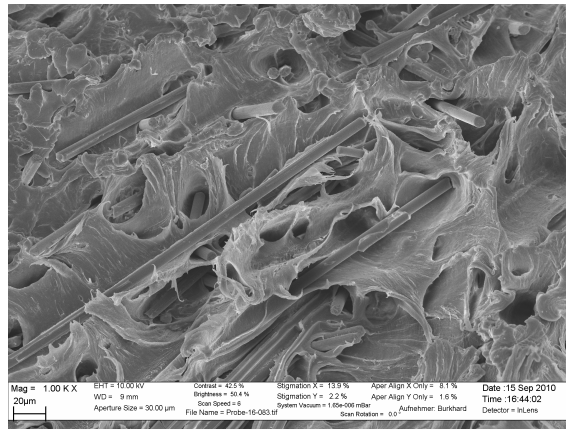


Abbildung 4.9: Carbonfasern in der 1000-fachen Vergrößerung

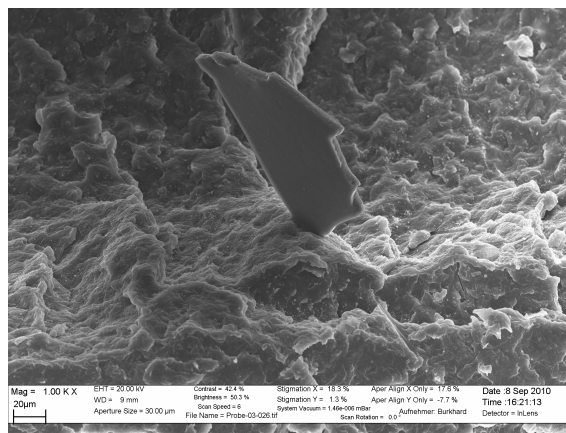


Abbildung 4.10: Ein Titandioxidpigment in der 1000-fachen Vergrößerung

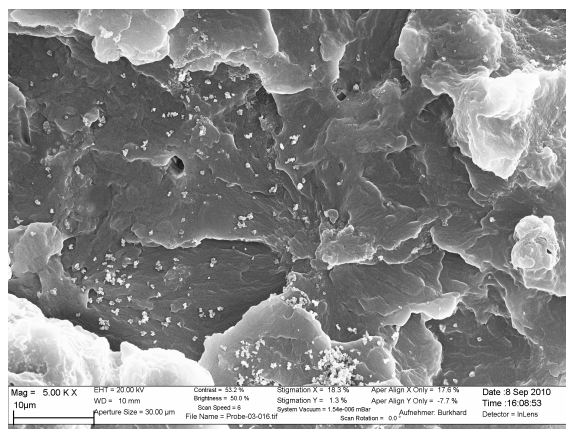


Abbildung 4.11: Verteilte Titandioxidpigmente in der 5000-fachen Vergrößerung

4.1.3 Ergebnisse der DSC Messungen

Bei den DSC Messungen sollten die thermischen Eigenschaften jedes einzelnen Pulvergemisches oder nicht mit Additiven versehenes Polyamid12 bestimmt werden. Die Eigenschaften werden wie im Kapitel 2 nach Abb. 2.4 zu sehen ausgewertet. Das Sinterfenster sollte möglichst groß sein, um Curls zu vermeiden. Eine absolute Untergrenze liegt bei 20 °C, da es sonst zu großen Verzügen der Bauteile kommt. Das Kriterium wurde erfüllt. Weiterhin sollte die Temperatur von Schmelzanfang bis zum Schmelzende unter 11 °C, weil sonst die Partikel bei einem Pulverauftrag verkleben und eventuell an dem Rakel oder an der Pulvertransportwalze haften bleiben können. Diese zu wünschende Eigenschaft wurde von allen Materialien erfüllt.

Auffällig sind die Schmelzenergien (Intergrale Schmelzflächen bei der DSC) der Metalloxide Fe_3O_4 und TiO_2 in den Pulvermischungen. Sie liegen bei dem Magnetit um 8,4 J/g und bei dem Titandioxid 9,17 J/g niedriger als beim Duraform. Das liegt an ihren metallischen Eigenschaften, d.h. sie nehmen die Wärme schnell auf und leiten sie auch schnell in ihrer umgebenden Matrix weiter. Deshalb ist die Pulvermischung PA12 (Dura) mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) bei dem Versuch auf der Prototypanlage schnell erstarrt. Es kann auch von einem Nukleierungseffekt gesprochen werden, da die Schmelztemperatur exakt 3 °C niedriger ist als bei dem reinen PA12 Duraform.

Bei dem Blend aus PA12 Orgasol mit Carbonfasern (1 Vol.-%) welches auf der Prototypanlage das beste Ergebnis eingebracht hat. Die Carbonfasern liefern eine gute Angriffsfläche damit die umgebende PA12 Matrix gut daran kristallisieren kann. Dadurch hat es einen kleinen Nukleierungseffekt gegeben, weil die Schmelztemperatur um 2,9 °C abgesenkt wurde.

Das Ausgangsmaterial PA12 hat bei dem Orgasol ein größeres Sinterfenster gegenüber dem teureren Duraform.

Die Zusetzung mit Glasfasern hat bei der 1 Vol.-% Variante das größere Sinterfenster und hat einen kleineren Nukleierungseffekt als die 5 Vol.-% Pulvermischung.

Die Abb. 4.11 und 4.12 zeigen zusammenfassend die Ergebnisse der DSC Analyse.

	Material	Komponente i	Add.-Anteil	T Onset	Breite Schmelze	T Endset	Breite Kristallisation	Sinterfenster	Schmelzfläche	Kristallisationsfläche	Verbrauchte Energie
			[%]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[J/g]
PA12 Duraform		1	0,0	177,9	7,6	152,2	5,7	25,70	107,60	-53,26	160,86
PA12 Orgasol		2	0,0	178,1	8,5	151,5	6,3	26,60	111,10	-57,10	168,20
PA12 (Dura) + Fe3O4 (0,4-Vol %)		3	0,4	174,9	9,6	152,4	4,5	22,50	99,20	-47,28	146,48
PA12 (Dura) + TiO2 (0,4 Vol-%)		4	0,4	178,0	8,2	152,1	4,9	25,90	98,43	-49,61	148,04
PA12 (Orga) + Carbonfasern (1 Vol-%)		5	1,0	178,1	8,7	154,4	5,1	23,70	102,00	-49,06	151,06
PA12 (Dura) + Carbonfasern (1 Vol-%)		6	1,0	176,7	9,3	154,0	4,9	22,70	105,30	-49,88	155,18
PA12 (Dura) + Carbonfasern (5 Vol-%)		7	5,0	176,1	9,5	154,4	4,7	21,70	89,73	-39,88	129,61
PA12 (Dura) + Carbon-Faser (10 Vol-%)		8	10,0	177,7	9,0	154,9	4,7	22,80	94,17	-40,11	134,28
PA12 (Dura) + Glasfaser (1 Vol-%)		9	1,0	178,6	8,8	153,5	4,7	25,10	99,57	-51,52	151,09
PA12 (Dura) + Glasfaser (5 Vol-%)		10	5,0	174,6	9,5	153,9	4,9	20,70	94,41	-48,12	142,53

Abbildung 4.12: Vergleich der Sinterfenster

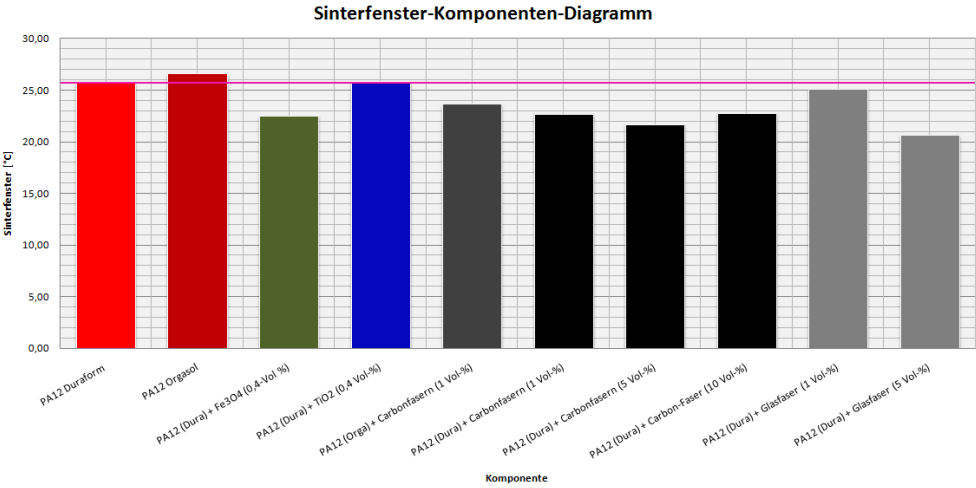


Abbildung 4.13: Sinterfenster-Komponenten-Diagramm der besten Materialien

4.1.4 Bewertung der Erzeugnisse aus den SLS-Anlagen

Zugstäbe von der Sinterstation 2000

Bei der Sinterstation 2000 sind gute Ergebnisse herausgekommen. Hier wurden Zugstäbe nach der DIN EN ISO 527 hergestellt. Das waren die zwei Zugstabstypen 1B und 5. Die Einsatzmaterialien sind neues PA12 Orgasol und eine Mixtur aus neuen PA12 Orgasol und 4 fach gesinterten PA12 Orgasol. Das Mischungsverhältnis lag bei 50 : 50. Die Unterschiede von Typ 1B zu dem recycelten Typ 1B ist kaum bemerkbar. Das gleiche gilt für den Zugstab Typ 5.

Ergebnisse von der Prototyp-Anlage

Die Streichtests haben nur positive Ergebnisse gehabt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (20 °C) und einer Rakelgeschwindigkeit von 5 mm/s. Bei den Streichtests sollte festgestellt werden, wie Fließfähig ein Polymerblend ist. Die Fließfähigkeit ist von mehreren Parametern abhängig. Die Parameter sind:

- Oberflächenreibung
- Partikelgrößenverteilung
- Partikelform
- Temperatur
- Lagerzeit
- Feuchtigkeit
- Van der Waals-Kräfte

Die Oberflächenreibung mit der Aluminiumoberfläche war sehr gering, die nur Pulvermischungen verwendet wurden, die eine Partikelgröße (Durchmesser) von kleiner als 160 μm hatten. Die Pulvermischungen wurden vorher Materialschonend bei 110 °C für drei Stunden getrocknet, damit die enthaltende Feuchtigkeit entweichen kann. Die Van-der-Waals-Kräfte treten bei unpolaren, kleinen Teilchen (Atome) auf. Diese Kraft führt zu einer Anziehung der Atome, die abhängig ist von der Größe Teilchens. Der Abstand zwischen den Atomen ist ein weiteres Kriterium für die Van-der-Waals-Kräfte.

Getestet wurde das reine Polyamid12 Orgasol, Polyamid12 Orgasol mit 0,4 Volumenprozent an Fe_3O_4 , eine geteilte Anordnung von PA12 Orgasol mit dem Dryblend aus PA12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) und PA12 Orgasol mit Kohlenstofffasern (1 Vol.-%).

Die Einzelnen Streichversuche werden im folgenden Überblick beschrieben:

Das Polyamid12 Orgasol ohne Additive hatte ein gutes Streichverhalten.

Das Pulverblend aus Polyamid12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) hatte ebenso ein gutes Streichverhalten.

Die geteilte Anordnung von PA12 Orgasol mit dem Dryblend aus PA12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) war sehr fließfähig. In der Mitte gab es einen Übergangsbereich, d.h. die Schichten waren miteinander vermischt. Der Übergangsbereich hatte eine Breite von 1 cm.

Die Pulvermischung aus PA12 Orgasol mit Kohlenstofffasern (1 Vol.-%) war einfach mit dem Rakel zu verstreichen.

Im Anschluss der Streichversuche sind Sinterversuche durchgeführt worden. Getestet wurden drei der zuvor genannten vier verwendeten Materialien. Es sollten einfache Körper (Quader, Zugstäbe) produziert werden.

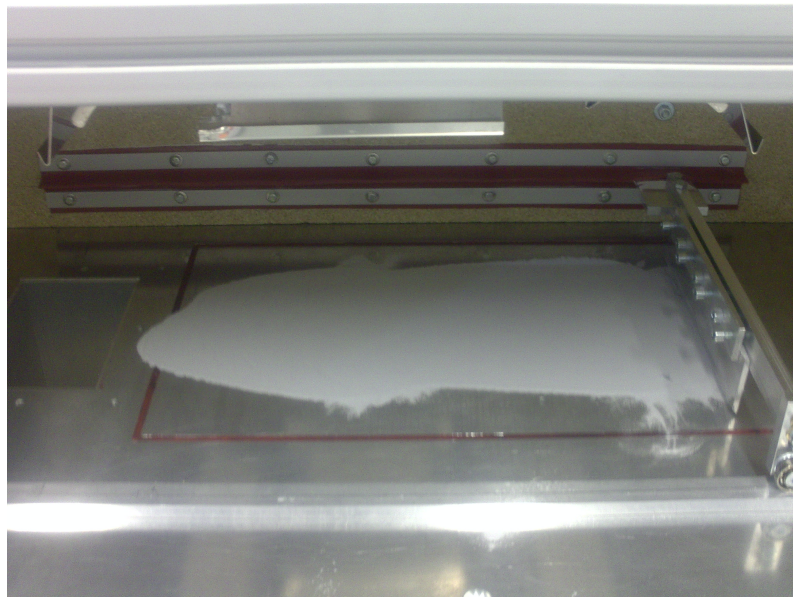


Abbildung 4.14: Ein Streichtestversuch mit PA12 Orgasol

Die Ergebnisse der Versuche vom selektiven Lasersintern werden einzeln beschrieben:

Der erste Versuch mit PA12 Orgasol hat die schwierige Umgehensweise mit der Prototypanlage gezeigt. entweder war die Temperatur zu niedrig oder zu hoch. Das Verschmelzen der Oberfläche ging dann zu schnell um dagegen steuern zu können. Es mussten neue Ansätze gefahren werden. Die Resultate von den neuen Ansätzen waren kleine Kreisflächen.

Der zweite Versuch mit einem um 30 ° gedrehten Zugstab hatte neue Problematiken aufgezeigt. Es wurde eine Pulvermischung aus Polyamid12 Orgasol mit Fe_3O_4 (0,4 Vol.-%) ausprobiert. Bei der Herstellung kam es zu einem starken Curl (rechts oben und mittig)

bereits nach der ersten Schicht. Die Rakeleinheit hat bei dem Auftragen einer neuen Pulverschicht den stark gecurlten Zugstab aus dem Pulverbett gerissen und in dem Abfallbehälter befördert. Somit sind hergestellten Zugstäbe nicht verwendbar.

Das PA12 Orgasol mit Kohlenstofffasern (1 Vol.-%) hat das beste Ergebnis erzielt. Es wurde ein Quader mit einer Grundfläche von 400 mm^2 und einer Höhe von 3 mm hergestellt (Abb. 4.15). Die gesinterten Schichten haben sehr wenig Curl und die zuletzt gesinterte Schicht hat eine raue Oberfläche. Das Ergebnis dieser Pulvermischung ist somit Grundlegend für Entwicklung neuer Möglichkeiten im SLS-Sektor. Sie ist für das selektive Lasersintern geeignet.



Abbildung 4.15: Ein Quader aus PA12 Orgasol und Kohlenstofffasern (1 Vol.-%)

Hauptkritikpunkt bei der Prototypanlage ist der entwicklungsbedürftige Automatisierungsgrad der Anlage. Ein höherer Automatisierungsgrad für die Temperaturmessung hätte bessere Ergebnisse zum Vorschein gebracht. Zum Beispiel mit dem Einbau eines Pyrometers. Die Regelabweichung eines Pyrometers ist ermittelbar und somit kann die Temperaturabweichung in der Reglungsoftware eingegeben werden. Damit ist eine gute Temperaturregelung gegeben.

Weiterer Kritikpunkt ist die ungleiche Temperaturverteilung bei der Bauplattform, hervorgerufen durch die Einstellungen der Infrarotstrahler. Drei Strahler sind Leistungsmäßig (2 * 200 Watt, 1 * 400 Watt) zusammen gekoppelt. Der vierte IR-Strahler mit 400 Watt Leistung sollte mehr den Bereich des Pulvervorratsbehälter abdecken und weniger den Bereich der Bauplattform. Die kreisförmige Bauplattform war zur einen Hälfte wärmer (linke Seite) als zur anderen (rechte Seite), betrachtet von der Ansicht in y -Richtung nach Abb. 3.4. Somit erklärt sich ungleiche Temperaturverteilung und die unterschiedliche Produktqualität.

4.1.5 Zusammenfassende Aussagen über das Verhalten von Blends als Werkstoffe

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung eines Polymerblends welches geeignet ist, für das SLS-Verfahren. Es wurden Insgesamt 55 Kombinationen für die Versuche gebraucht. Daher lässt es sich in unfunktionellen und funktionellen Kombinationen einteilen. Acht Kombinationen sind bis zum Schluss offen geblieben. Die Kombinationen mit PA12 waren: Carbonfasern (1, 5, 10 Vol.-%), Glasfasern (1, 5, 10 Vol.-%), Magnetit (0,4 Vol.-%) und Titandioxid (0,4 Vol.-%)).

Von diesen vier Additiven sind nur die Carbonfasern und Glasfasern am besten für zukünftige Forschungsarbeiten weiter zu empfehlen. Diese zwei Additive geben einer Konstruktion wie dem Freischwinger die nötige Festigkeit. Dieser Verbundwerkstoff kann an stark belasteten Stellen eingesetzt werden. Es könnten zukünftig sogenannte Hybridwerkstoffe, d.h. Kombinationen aus den Carbonfasern mit den Glasfasern angefertigt werden. Weitere Möglichkeiten gibt es mit kürzeren Aramidfasern.

Die Carbonfasern sind für weitere Forschungsexperimente sehr zu empfehlen, da sie als ein Hightech Produkt gelten und in Spitzentechnologien verwendet werden.

Eine erfolgreiche Herstellung von Pulverblends für das Selektive Lasersintern zeigt das abschließende Profil (Abb. 4.16). Das Anforderungsprofil wird in den drei Untergruppen (Anlagentechnik, Einsatzwerkstoffe und Blendeigenschaften) aufgeteilt. Hierbei werden wichtige Kriterien aufgeführt, die eine erfolgreiche Produktion garantieren.

Anforderung:	Nr.	Was	Warum
Anlagentechnisch	1a	Erprobte vollautomatisierte Anlagentechnik	Damit es keine Fehlproduktionen gibt
		(Temperaturreglung usw.)	z. B. durch verschmelzen der Oberfläche
	1b	Angepasste Laserleistung	Zum Einbetten der Fasern in die PA12 Matrix
			(ideale Vermischung)
Einsatzwerkstoffe	2a	Kurze Lagerzeit	Materialien können sich zersetzen
		(Zersetzung, Feuchtigkeit)	und müssen getrocknet werden
	2b	Partikelgröße $\leq 160 \mu\text{m}$	Verstreichbarkeit der Partikel für den Prozess
	2c	Partikelform des Polyamid12 sphärisch	Für eine schnelle Bildung neuer Oberflächen
			beim Sinterprozess
	2d	Partikelform des Additivs zylindrisch	Sorgt für die nötige Steifigkeit in der
		(Fasern aus Carbon oder und Glas)	Polyamidmatrix
Blendeigenschaften	3a	Partikelformen aus 2c und 2d und Punkt 1b	Durch komplettes Aufschmelzen der PA12
			Partikel sollen die zylindrischen Fasern ideal einbettet werden.
	3b	Breites Sinterfenster (min 20 °C)	Damit kein Curl entsteht
	3c	Schmelzpeakbreite unter 11 °C	Keine Verklebung von Partikeln an der
		(Anfang des Schmelzens bis Schmelzende)	Pulvertransportwalze

Abbildung 4.16: Erforderliche Anforderungen für eine erfolgreiche Herstellung von Produkten mit dem SLS-Verfahren

Kapitel 5

Zusammenfassung der Ergebnisse und Zukunftsperspektiven

In diesem Kapitel wird noch einmal die Diplomarbeit zusammengefasst. Die erforderlichen Arbeitsschritte für eine erfolgreiche Blendherstellung werden nochmals aufgezählt. Für eine Produktion bedarf es an einer Anzahl von Labor- und Technikumsapparaturen. Die Ermittlungen für Kennwerte werden beschrieben. Mechanische Kennwerte sind beispielsweise das E-Modul und die Bruchfestigkeit. Bei der DSC wurden die thermischen Kennwerte unter anderen das Sinterfenster ermittelt. REM-Aufnahmen für die optische Charakterisierung an den Bruchstellen gaben weitere Aufschlüsse. Es wurden verschiedene Zugstäbe hergestellt. Die Herstellung erfolgte auf zwei unterschiedlichen Anlagen. Im vorletzten Kapitel gibt es ein komplettes Anforderungsprofil für eine erfolgreiche Herstellung von Pulverblends für das Selektive Lasersintern.

Diese Diplomarbeit hat sich mit der Entwicklung von Polymerblends für das selektive Lasersintern beschäftigt. Das gesetzte Primärziel war eine oder mehrere geeignete Pulvermischungen zu finden, die gute Resultate beim selektiven Lasersintern erzielen. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit sind zwei Additive gefunden worden, die am besten in einer Polyamid12 Matrix gemischt werden können. Sie hatten gute Ergebnisse in der Werkstoffprüfung durch Zugversuche nach der DIN EN ISO 527. Dabei sind das E-Modul und die Bruchspannung durch die additive Zugabe gesteigert worden. Es wurden insgesamt zwei Polyamid12 Typen und 18 Additive ausprobiert. Die zwei Polyamidtypen sind einzeln und mit Additiven diverser Volumenkonzentrationen ausprobiert worden. Die Zugstäbe aus den Blends wurden nach verschiedenen Herstellungsmethoden getestet. Es hat erwartungsgemäß bei den Zugversuchen unterschiedliche Ergebnisse für die mechanischen Kennwerte gegeben. Die auf der Sinterstation2000 hergestellten Zugstäbe hatten die schlechtesten mechanischen Kennwerte (E-Modul und Bruchfestigkeit). Die Ursache dafür ist ein zu kurzes Aufschmelzen der Partikel.

Abhilfe kann eine Erhöhung der Laserenergie bringen. Dabei ist zu beachten, dass der Laserstrahl nicht zu lange auf eine Richtung strahlt. Es sollen nicht mehr Partikel als nötig aufgeschmolzen werden. Bei den zugesetzten Additiven mit 1 Vol.-% sind bei Fe_3O_4 , TiO_2 , Carbonfasern und Glasfasern sind die mechanischen Kennwerte bei den drucklos hergestellten Zugstäben deutlich besser als bei den gepressten Zugstäben. Wegen der Verdichtung der gepressten Zugstäbe ist die Zugdehnung vielfach höher gegenüber der anderen Variante.

Wichtig für das selektive Lasersintern ist ein breites Sinterfenster. Nach der DSC Analyse sind die Sinterfenster der zuletzt verwendeten Stoffe groß genug. Es könnte Problematisch mit steigendem Glasfaseranteil werden.

Für die Herstellung von Blends ist auf eine schonende Trocknung der Materialien zu achten. Besonders für das PA12 ist das grundlegend wichtig, da es hygroskopisch ist.

Die Qualitäten der Erzeugnisse (Zugstäbe und Quader) von den zwei SLS-Anlagen sind unterschiedlich. Es sehr zu empfehlen, dass zukünftige Versuche auf der Sinterstation2000 gemacht werden, weil diese Anlage einen ausgereiften Automatisierungsgrad hat. Nachteilig bei der Sinterstation2000 ist die große Menge der Edukte. Die Anlage benötigt min. 10 L Pulver, um eine Produktion zu beginnen.

Diese Erfahrungen die durch verschiedene Herstellungsarten von Zugstäben und verschiedenen Lasersinteranlagen gemacht wurden, veranlassen folgende Aussagen zu einem Anforderungsprofil für die Herstellung neuer Pulverblends für das SLS-Verfahren: Es müssen drei Richtungen betrachtet werden, die Anlagentechnische, die Einsatzwerkstoffe und die Blendeigenschaften (siehe Abb. 4.16).

Die Carbonfasern sind durch diese Forschungsarbeit sehr zu empfehlen. Dafür sprechen die Steigerungen der mechanischen Kennwerte wie das E-Modul und die Bruchspannung. Weitere Kommerzielle Nutzungen der Carbonfasern u.a. als Additiv in einer Kunststoffmatrix gibt es Beispielsweise im Flugzeugbau. Noch weitere Nutzungsgebiete liegen im Rennsport der Formel eins, die ebenso Verbundwerkstoffe aus Kohlenstoff benutzt. Sehr positiv sind die Steigerungen in den mechanische Eigenschaften, aber die hohen Anschaffungskosten sollten auch berücksichtigt werden. Aus dieser Sicht sind Gemische von Carbonfasern mit Glasfasern auszuprobieren, damit die Produktion günstiger ist.

Leider war der zeitliche Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend, um noch weitere Volumenkonzentration von Carbonfasern, Glasfasern und Gemische aus beiden Materialien zu testen, bzw. eine Herstellung von Zugstäben oder anderen Geometrien auf der Sinterstation2000 zu beginnen.

Das erzielte Ergebnis dieser Diplomarbeit bietet eine gute Basis für zukünftige wissenschaftliche Tätigkeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] BONNET, M.: *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [2] DIN: *Handbuch Kunststoffe Band 1*. Beuth Verlag, Berlin, 2004.
- [3] EYERER, P., P. ELSNER und T. HIRTH: *Dominghaus: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer Verlag, Berlin, 2005.
- [4] GEBHARDT, A.: *Generative Fertigungsverfahren*. Hanser Verlag, München, 2007.
- [5] KRAMER, E.: *Funktionale Zusatzstoffe in Kunststoffe- Auswahl und Einsatz von Stabilisatoren, Farbmitteln, Füllstoffen und Verarbeitungshilfsmittel*. Hanser Verlag, München, 2006.
- [6] MENGES, G., E. HABERSTROH, W. MICHAELI und E. SCHMACHTENBERG: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Hanser Verlag, München, 2002.
- [7] OBERBACH, K.: *Saechtling: Kunststoff Taschenbuch*. Hanser Verlag, München, 2007.
- [8] PFISTER, A.: *Neue Materialsysteme für das Dreidimensionale Drucken und das Selektive Lasersintern*. A. Pfister, Freiburg, 2005.
- [9] SCHWARZ und EBELING: *Kunststoffkunde*. Vogel Verlag, Würzburg, 2005.
- [10] WIKIPEDIA: *Aramide*, Zugriff am 10.9.2010 2010. wikipedia.org/wiki/Kevlar.
- [11] WIKIPEDIA: *Polyamide*, Zugriff am 12.6.2010 2010. wikipedia.org/wiki/Polyamide.
- [12] ZÄH, M. F.: *Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien*. Hanser Verlag, München, 2006.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Sinterstadien [12]	5
2.2	Entstehung eines Curls [8]	7
2.3	Aufbau einer Lasersinteranlage [4]	8
2.4	Das Sinterfenster bei Polyamid12 (Duraform)	10
2.5	Struktur eines einzelnen teilkristallinen Thermoplast [6]	11
2.6	Der Aufbau eines teilkristallinen Polymeres [6]	12
2.7	Die Struktur eines Polyamides [10]	13
2.8	Additivzumischung beim Compoundeur [1]	14
2.9	Additivzumischung beim Verarbeiter des Kunststoffes [1]	15
2.10	Von der Sonne ausgehende Wellenlängen [5]	18
2.11	Reflexion an verschiedenen Oberflächen , A: gerichtete Rückstrahlung, B: diffuse Rückstrahlung [5]	19
2.12	Primärteilchen (Größenordnung 0,01 μm bis 1 μm) [5]	20
2.13	Aggregate (Größenordnung 1 μm bis 10 μm), aufgebaut aus Primärteilchen. [5]	20
2.14	Agglomerate, aufgebaut aus Aggregate und Primärteilchen. [5]	21
2.15	Einteilung der Chemiefasern [7]	22
2.16	Vergleich verschiedener Fasern [7]	23
2.17	Übersicht der heutigen Glasfaserprodukte [7]	24
2.18	Zwei para-Aramidpolymere mit Wasserstoffbrückenbindung [11]	26
3.1	Prüfgerät zur Bestimmung des Schmelzflussindex [9]	32
3.2	Von 3D-Systems die Sinterstation2000	33
3.3	Die Rakeleinheit der Prototyp SLS-Anlage von Fraunhofer Umsicht	34

3.4	Die Prototyp SLS-Anlage von Faunhofer Umsicht	35
3.5	Die drei Bleche, hier mit Pulverauftrag vor einem Pressvorgang	37
3.6	Spannungs-Dehnungs-Diagramm nach DIN EN ISO 527 [6]	44
3.7	Die Zugstäbe Typ 1A und 1B nach DIN EN ISO 527 für spröde Werkstoffe [2]	46
3.8	Der Zugstab Typ 1B nach DIN EN ISO 527 für elastische Werkstoffe [2]	46
3.9	Der Zugstab Typ 5 nach DIN EN ISO 527 für elastische Werkstoffe [2]	47
3.10	Der Zugstab Typ 5A nach DIN EN ISO 527 für spröde Werkstoffe [2]	47
4.1	Protokolldiagramm zu drucklos hergestellte PA12 Duraform Zugstäbe	50
4.2	Vergleich der drucklos hergestellten Zugstäbe, Matrixmaterial PA12 Duraform	52
4.3	E-Modul Komponenten Diagramm der drucklos hergestellten Zugstäbe, Matrixmaterial PA12 Duraform	53
4.4	E-Modul Komponenten Diagramm der gepressten und auf der SLS-Anlage hergestellten Zugstäbe	55
4.5	Bruchspannung-Komponenten-Diagramm der gepressten und auf der SLS-Anlage hergestellten Zugstäbe	55
4.6	E-Modul-Komponenten-Diagramm aller hergestellten Zugstäbe	57
4.7	Bruchspannung-Komponenten-Diagramm aller hergestellten Zugstäbe	57
4.8	Das lasergesinterte PA12 Orgasol in der 500-fachen Vergrößerung	58
4.9	Carbonfasern in der 1000-fachen Vergrößerung	59
4.10	Ein Titandioxidpigment in der 1000-fachen Vergrößerung	59
4.11	Verteilte Titandioxidpigmente in der 5000-fachen Vergrößerung	59
4.12	Vergleich der Sinterfenster	61
4.13	Sinterfenster-Komponenten-Diagramm der besten Materialien	61
4.14	Ein Streichtestversuch mit PA12 Orgasol	63
4.15	Ein Quader aus PA12 Orgasol und Kohlenstofffasern (1 Vol.-%)	64
4.16	Erforderliche Anforderungen für eine erfolgreiche Herstellung von Produkten mit dem SLS-Verfahren	66

Verwendete Formelzeichen

m	Masse	$[Kg]$
V	Volumen	$[m^3]$
E	E-Modul	$[N/m^2]$
F	Kraft	$[N]$
A	Querschnittsfläche	$[mm^2]$
L_0	Anfangsmeßlänge	$[mm]$

Griechische Buchstaben

ρ	Dichte	$[Kg/m^3]$
φ	Volumenanteil	$[-]$
ΔL	Längenänderung	$[mm]$
ϵ	Dehnung	$[-]$
ϵ_B	Bruchdehnung	$[-]$
ϵ_Y	Streckdehnung	$[-]$
ϵ_M	Maximaldehnung	$[-]$
σ	Spannung	$[N/mm^2]$
σ_B	Bruchspannung	$[N/mm^2]$
σ_Y	Streckspannung	$[N/mm^2]$
σ_M	Maximalspannung	$[N/mm^2]$

Abkürzungen

<i>BIONA</i>	Bionische Innovationen für nachhaltige Produkte und Technologien
<i>SLS</i>	Selektives Lasersintern
<i>SMS</i>	Selektives Maskensintern
<i>CAD</i>	Computer Aided Design
<i>STL</i>	Surface Tessellation Language
<i>SL</i>	Stereolithographie
<i>LLM</i>	Schicht-Laminat-Verfahren
<i>FLM</i>	Extrusions-Verfahren
<i>3DP</i>	3D-Drucken
<i>PS</i>	Polystyrol
<i>PC</i>	Polycarbonat
<i>PA</i>	Polyamid
<i>E – Modul</i>	Elastizitätsmodul
<i>T_g</i>	Glasübergangstemperatur
<i>T_m</i>	Schmelzpunkt
<i>DSC</i>	DSC (Differential Scanning Calorimetry)
<i>T_{onset}</i>	Onset Temperatur
<i>T_{endset}</i>	Endset Temperatur
<i>PA12</i>	Polyamid 12
<i>UV</i>	Ultra Violett
<i>PVC</i>	Polyvinylchlorid
<i>PVC – C</i>	Plastifiziertes Polyvinylchlorid
<i>PE</i>	Polyethylen
<i>PE – LLD</i>	Polyethylen mit linearer niedrigen Dichte
<i>PE – HD</i>	Polyethylen mit hoher Dichte
<i>HALS</i>	Sterisch gehinderte Amine
<i>Ni</i>	Nickel
<i>Zn</i>	Zink
<i>TiO₂</i>	Titandioxid
<i>Fe₃O₄</i>	Eisenoxid
<i>Al(OH)O</i>	Aluminiumhydroperoxid
<i>Ba₂SO₄</i>	Bariumsulfat
<i>CaCO₃</i>	Calciumcarbonat
<i>SiC</i>	Siliciumcarbid
<i>SiO₂</i>	Siliciumdioxid
<i>ZnO</i>	Zinkoxid

<i>EPDM</i>	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
<i>NR</i>	Naturkautschuk (Natural-Rubber)
<i>NR – SBR</i>	Naturkautschuk mit Styrol-Butadien-Kautschuk gemischt
<i>PAN</i>	Poly-Acryl-Nitril
<i>STW</i>	Schwarzwälder Textil - Werke
<i>MFI</i>	Melt flow index (Schmelzflussindex)
<i>IR</i>	Infrarot
<i>DIN</i>	Deutsches Institut für Normung
<i>REM</i>	Raster-Elektronen-Mikroskop
<i>Dura</i>	Duraform
<i>Orga</i>	Orgasol