

Teil I: Kurzbericht

ZE: Technische Universität Hamburg – Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe	Förderkennzeichen: 03XP0292C
Vorhabenbezeichnung: „HM3D - Reaktiver multifunktionaler Duromerwerkstoff mit thermoplastischen Eigenschaften für filamentbasierte 3D-Druckprozesse“ Förderinitiative ProMat KMU-innovativ, Teilvorhaben TUHH: Nachhaltiger Umgang mit Rohstoffen und Materialien	
Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2020 – 31.01.2023	
Erstellt von: Julian Karsten, M.Sc. (julian.karsten@tuhh.de) Karl Phillip von Berg, M.Sc. (Ehemaliger Mitarbeiter) Dr. Hans Wittich (wittich@tuhh.de) Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler (fiedler@tuhh.de)	
Unterschrift / Stempel Institutsleitung: <div style="text-align: center;">  Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler </div>	

Öffentliche Version (TIB HANNOVER)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0292C im Rahmen des Förderprogramms KMU Innovativ gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

1 Aufgabenstellung und wissenschaftlich-technischer Ausgangspunkt

Additive Fertigungsverfahren sind ein modernes Werkzeug, um schnell und kostengünstig funktionale Bauteile herzustellen. Filamentbasierte Verfahren bieten dabei eine besonders wirtschaftliche und materialeffiziente Variante, da auf formgebende Werkzeuge weitgehend verzichtet werden kann und zudem Materialausschuss und -abfall signifikant reduziert werden. Jedoch werden hierfür aktuell ausschließlich thermoplastbasierte Filamente eingesetzt, welche aufgrund der Bindahtproblematik einen stark anisotropen Aufbau und eingeschränkte mechanische Bauteileigenschaften aufweisen.

Diese Tatsache führt zu einem Markthemmnis für den weitverbreiteten Einsatz über das Prototyping hinaus hin zu funktionellen Serienbauteilen.

Um eine neue Polymergattung für das Fused Filament Fabrication (FFF) Verfahren zu erschließen und die Anisotropie in gedruckten Bauteilen zu reduzieren, sieht das Projekt „HM3D, in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Ludeko GmbH (LDK) und CompriseTec GmbH (CT), die Substitution der gängigen Thermoplastwerkstoffe durch einen duromeren, funktionalisierbaren Kunststoff vor.

2 Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtprojekt gliedert sich in fünf Hauptarbeitspakete (HAP), welche in Abbildung 1 in Form eines Projektstrukturplans zusammengefasst sind. Hierbei wird die Rolle des IPC im Kontext zur Projektstruktur des Konsortiums hervorgehoben. Eigene Arbeitspakete sind dunkel farbig markiert, kollaborative Arbeitspaketanteile heller eingefärbt und nicht beteiligte Arbeitspakete grau unterlegt sind.

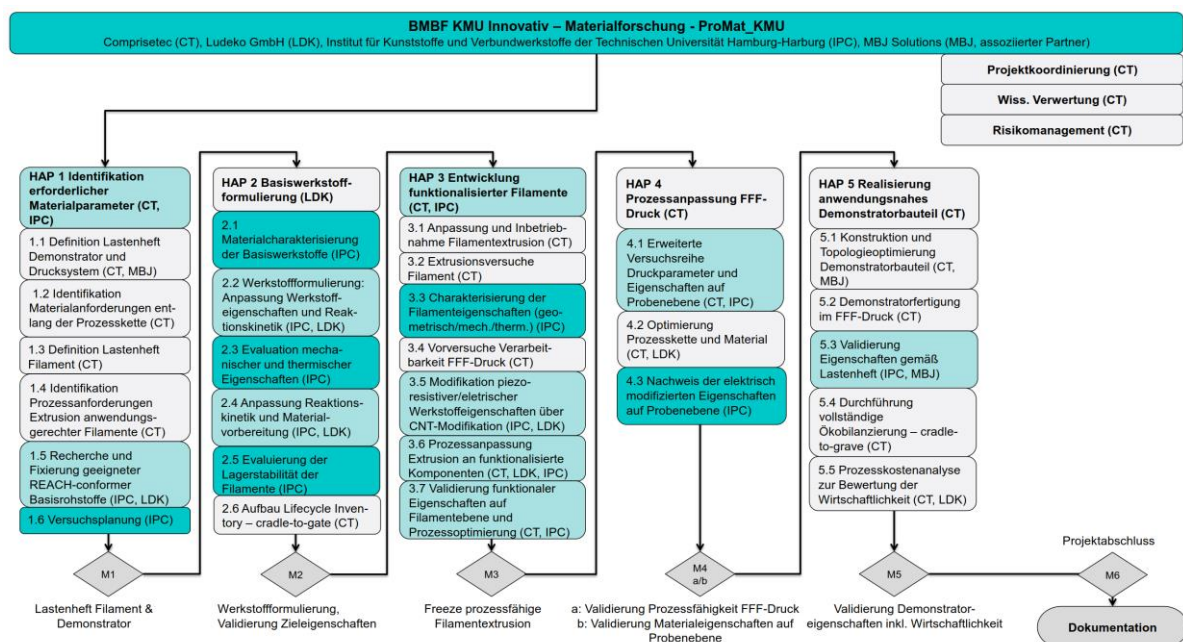


Abbildung 1: Projektstrukturplan IPC (Arbeitspaketanteile heller eingefärbt; nicht beteiligte Arbeitspakete grau unterlegt)

Das Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe der TUHH erarbeitet in enger Kooperation mit der Ludeko GmbH die Werkstoffformulierung vor dem Hintergrund des anwendungsbezogenen Lastenheftes und ist verantwortlich für den Nachweis der Materialspezifikationen. Ein weiterer Hauptaspekt ist die Modifizierung mit SW-CNTs um den Werkstoff zu funktionalisieren. In Zusammenarbeit mit CompriseTec GmbH werden sowohl auf Filamentebene als auch auf Probekörperebene die Werkstoffeigenschaften charakterisiert.

Eine detaillierte Beschreibung der Arbeitspakete und dessen Ergebnisse sind in Teil 2 des Sachberichts „Erfolgskontrollbericht: Eingehende Darstellung der Ergebnisse“ dargestellt.

3 Wesentliche Projektergebnisse

Im Laufe des Projektes war es möglich eine innovative REACH-konforme duromere Materialformulierung zu entwickeln, welche in einem industriellen Extrusionsprozess zu einem 3D-Druckfähigen Filament für handelsübliche FFF-3D-Drucker verarbeitet werden kann. Das Filament ist bei korrekter Lagerung bei oder unterhalb der Raumtemperatur über mehrere Monate chemisch stabil und elastisch genug, um ohne Spröbruchverhalten von einer Filamentspule in einem mechanischen 3D-Druck-Extruder gefördert werden zu können. Das Viskositätsverhalten im 3D-Druck wurde dahingehend optimiert, dass es im Druckprozess mit kommerziellen thermoplastischen Filamenten (PLA) vergleichbar ist und sich ein typisches Prozessparameterprofil (Slicer-Profil), ohne große Anpassungen, auf das HM3D-Filament übertragen lässt. Die 3D-Drucktemperatur ist mit knapp über 100°C deutlich geringer als bei vergleichbaren thermoplastischen Filamenten (180-260°C). Für eine gute Anhaftung des Filaments am Druckbett werden keine erhöhte Druckbetttemperatur sowie keine temperierte Druckraumumgebung benötigt. Dies spart Energiekosten im Druckprozess und erlaubt den Einsatz kostengünstiger 3D-Druckerkomponenten.

Mithilfe moderner Analysemethoden zur Modellierung des Polymeren-Vernetzungsverhaltens (Netzsch Kinetics Neo) wurde ein vollständiges Vernetzungsprofil des HM3D-Materials erzeugt, welches den Vernetzungszyklus von der Vorvernetzung im 3D-Druck und Nachvernetzung im Ofen realitätsnah abbildet.

Es wurde ein rheologisches Analyseverfahren entwickelt, welches die Ermittlung eines Temperatur-Zeit-Nachvernetzungszyklus unter Erhaltung der Formstabilität des gedruckten Bauteils im Ofen ermöglicht. Des Weiteren wurde ein optimiertes Verfahren der Freiformhärtung in einer organischen Salzform angewandt, um die finale Formstabilität und Bauteilqualität weiter zu erhöhen und Potentiale zur Vernetzungszeitoptimierung aufzuzeigen. In den mechanischen Tests, weist das HM3D-Material im Vergleich zu typischen kommerziellen thermoplastischen Filamenten (PLA, PETG, ABS), eine mindestens vergleichbare und potentiell höhere Steifigkeit ($E_{Zug,0^\circ}$: 2,4 GPa) und Festigkeit ($\sigma_{Zug,0^\circ}$: 62 MPa) auf.

Aufgrund der inhärenten Eigenschaften des Duromers, lassen sich die gefertigten Bauteile deutlich einfacher mechanisch/spanend nachbearbeiten, da es unter moderater Wärmeeinwirkung nicht zum ungewollten Erweichen des Materials kommt. Die Wärmeformbeständigkeit (HDT_{TypB}) des Materials liegt mit 115 °C ebenfalls oberhalb der angeführten thermoplastischen Filamente.

Das Potential des HM3D-Filaments durch Quervernetzungen ein vollständig isotropes Materialverhalten in 3D-gedruckten Bauteilen hervorzurufen, konnte nicht vollständig genutzt werden, da trotz der besseren chemischen Vernetzung des Duromers makroskopische Fehlstellen und richtungsabhängige Eigenschaften in der Filamentstrangablage das Versagensverhalten in den durchgeführten mechanischen Tests dominieren.

Neben einfachen Prüfkörpergeometrien ließen sich auch komplexe Bauteile mit dem HM3D-Filament fertigen. Es wurden darüber hinaus weitere gefüllte Varianten des Filaments erfolgreich prozessiert. So ließen sich neben eingefärbten Filamenten auch elektrisch leitfähige Filamente unter Verwendung von Single Walled Carbon Nanotubes (SW-CNTs) herstellen, welche mit einem spezifischen el. Widerstand von unter 8 MΩ/m (@ 0,1 gew.-% SW-CNTs) z.B. als ESD-Systeme oder in der Strukturüberwachung zum Einsatz kommen können.

Teil II: Schlussbericht

ZE: Technische Universität Hamburg – Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe	Förderkennzeichen: 03XP0292C
Vorhabenbezeichnung: „HM3D - Reaktiver multifunktionaler Duromerwerkstoff mit thermoplastischen Eigenschaften für filamentbasierte 3D-Druckprozesse“ Förderinitiative ProMat KMU-innovativ, Teilvorhaben TUHH: Nachhaltiger Umgang mit Rohstoffen und Materialien	
Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2020 – 31.01.2023	
Erstellt von: Julian Karsten, M.Sc. (julian.karsten@tuhh.de) Karl Phillip von Berg, M.Sc. (Ehemaliger Mitarbeiter) Dr. Hans Wittich (wittich@tuhh.de) Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler (fiedler@tuhh.de)	
Unterschrift / Stempel Institutsleitung: <div style="text-align: center;">  Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler </div>	

Öffentliche Version (TIB HANNOVER)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0292C im Rahmen des Förderprogramms KMU Innovativ gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung.....	3
1.1	Aufgabenstellung und wissenschaftlich-technischer Ausgangspunkt.....	3
1.2	Ablauf des Vorhabens.....	3
1.3	Wesentliche Projektergebnisse	4
2	Eingehende Darstellung der Ergebnisse	5
2.1	Verwendung der Zuwendung	5
2.2	Zusammenfassung und Diskussion der erzielten Ergebnisse.....	5
2.2.1	AP 1 Identifikation erforderlicher Materialparameter	5
2.2.2	AP 2 Basiswerkstoffformulierung.....	8
2.2.3	AP 3 Entwicklung funktionaler Filamente.....	21
2.2.4	AP 4 Prozessanpassung FFF-Druck	35
2.2.5	AP 5 Realisierung anwendungsnahes Demonstratorbauteil	45
2.3	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	47
2.4	Notwendigkeit der geleisteten Projektarbeit.....	48
2.5	Verwertbarkeit der Ergebnisse	48
2.6	Fortschritte und Veränderungen auf dem Gebiet des Vorhabens	48
2.7	Veröffentlichungen	49



1 Kurzzusammenfassung

1.1 Aufgabenstellung und wissenschaftlich-technischer Ausgangspunkt

Additive Fertigungsverfahren sind ein modernes Werkzeug, um schnell und kostengünstig funktionale Bauteile herzustellen. Filamentbasierte Verfahren bieten dabei eine besonders wirtschaftliche und materialeffiziente Variante, da auf formgebende Werkzeuge weitgehend verzichtet werden kann und zudem Materialausschuss und -abfall signifikant reduziert werden. Jedoch werden hierfür aktuell ausschließlich thermoplastbasierte Filamente eingesetzt, welche aufgrund der Bindenahtproblematik einen stark anisotropen Aufbau und eingeschränkte mechanische Bauteileigenschaften aufweisen.

Diese Tatsache führt zu einem Markthemmnis für den weitverbreiteten Einsatz über das Prototyping hinaus hin zu funktionellen Serienbauteilen.

Um eine neue Polymergattung für das Fused Filament Fabrication (FFF) Verfahren zu erschließen und die Anisotropie in gedruckten Bauteilen zu reduzieren, sieht das Projekt „HM3D“, in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Ludeko GmbH (LDK) und CompriseTec GmbH (CT), die Substitution der gängigen Thermoplastwerkstoffe durch einen duromeren, funktionalisierbaren Kunststoff vor.

1.2 Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtprojekt gliedert sich in fünf Hauptarbeitspakete (HAP), welche in Abbildung 1 in Form eines Projektstrukturplans zusammengefasst sind. Hierbei wird die Rolle des IPC im Kontext zur Projektstruktur des Konsortiums hervorgehoben. Eigene Arbeitspakete sind dunkel farbig markiert, kollaborative Arbeitspaketanteile heller eingefärbt und nicht beteiligte Arbeitspakete grau unterlegt sind.

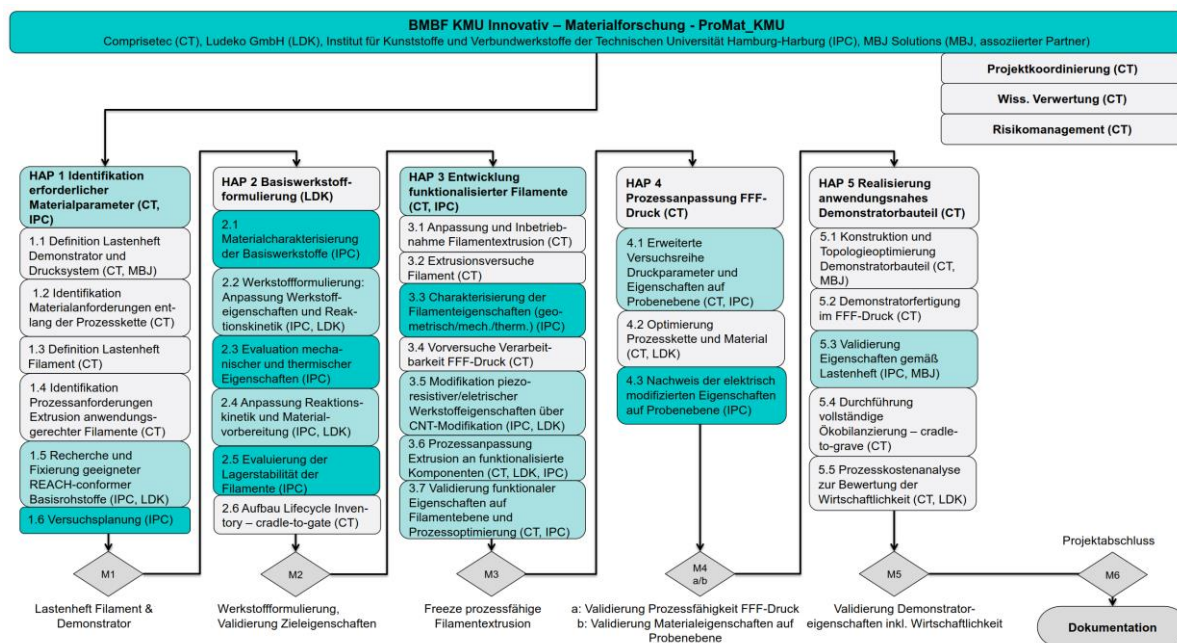


Abbildung 1: Projektstrukturplan IPC (Arbeitspaketanteile heller eingefärbt; nicht beteiligte Arbeitspakete grau unterlegt)

Das Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe der TUHH erarbeitet in enger Kooperation mit der Ludeko GmbH die Werkstoffformulierung vor dem Hintergrund des anwendungsbezogenen Lastenheftes und ist verantwortlich für den Nachweis der Materialspezifikationen. Ein weiterer Hauptaspekt ist die Modifizierung mit SW-CNTs um den Werkstoff zu funktionalisieren. In Zusammenarbeit mit Comprisetec GmbH werden sowohl auf Filamentebene als auch auf Probekörpererebene die Werkstoffeigenschaften charakterisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Arbeitspakete und dessen



Ergebnisse sind in Teil 2 des Sachberichts „Erfolgskontrollbericht: Eingehende Darstellung der Ergebnisse“ dargestellt.

1.3 Wesentliche Projektergebnisse

Im Laufe des Projektes war es möglich eine innovative REACH-konforme duomere Materialformulierung zu entwickeln, welche in einem industriellen Extrusionsprozess zu einem 3D-Druckfähigen Filament für handelsübliche FFF-3D-Drucker verarbeitet werden kann. Das Filament ist bei korrekter Lagerung bei oder unterhalb der Raumtemperatur über mehrere Monate chemisch stabil und elastisch genug, um ohne Spröbruchverhalten von einer Filamentspule in einem mechanischen 3D-Druck-Extruder gefördert werden zu können. Das Viskositätsverhalten im 3D-Druck wurde dahingehend optimiert, dass es im Druckprozess mit kommerziellen thermoplastischen Filamenten (PLA) vergleichbar ist und sich ein typisches Prozessparameterprofil (Slicer-Profil), ohne große Anpassungen, auf das HM3D-Filament übertragen lässt. Die 3D-Drucktemperatur ist mit knapp über 100°C deutlich geringer als bei vergleichbaren thermoplastischen Filamenten (180-260°C). Für eine gute Anhaftung des Filaments am Druckbett werden keine erhöhte Druckbetttemperatur sowie keine temperierte Druckraumumgebung benötigt. Dies spart Energiekosten im Druckprozess und erlaubt den Einsatz kostengünstiger 3D-Druckerkomponenten.

Mithilfe moderner Analysemethoden zur Modellierung des Polymeren-Vernetzungsverhaltens (Netzsch Kinetics Neo) wurde ein vollständiges Vernetzungsprofil des HM3D-Materials erzeugt, welches den Vernetzungszyklus von der Vorvernetzung im 3D-Druck und Nachvernetzung im Ofen realitätsnah abbildet.

Es wurde ein rheologisches Analyseverfahren entwickelt, welches die Ermittlung eines Temperatur-Zeit-Nachvernetzungszyklus unter Erhaltung der Formstabilität des gedruckten Bauteils im Ofen ermöglicht. Des Weiteren wurde ein optimiertes Verfahren der Freiformhärtung in einer organischen Salzform angewandt, um die finale Formstabilität und Bauteilqualität weiter zu erhöhen und Potentiale zur Vernetzungszeitoptimierung aufzuzeigen.

In den mechanischen Tests, weist das HM3D-Material im Vergleich zu typischen kommerziellen thermoplastischen Filamenten (PLA, PETG, ABS), eine mindestens vergleichbare und potentiell höhere Steifigkeit ($E_{Zug,0^\circ}$: 2,4 GPa) und Festigkeit ($\sigma_{Zug,0^\circ}$: 62 MPa) auf.

Aufgrund der inhärenten Eigenschaften des Duomers, lassen sich die gefertigten Bauteile deutlich einfacher mechanisch/spanend nachbearbeiten, da es unter moderater Wärmeeinwirkung nicht zum ungewollten Erweichen des Materials kommt. Die Wärmeformbeständigkeit (HDT_{TypB}) des Materials liegt mit 115 °C ebenfalls oberhalb der angeführten thermoplastischen Filamente.

Das Potential des HM3D-Filaments durch Quervernetzungen ein vollständig isotropes Materialverhalten in 3D-gedruckten Bauteilen hervorzurufen, konnte nicht vollständig genutzt werden, da trotz der besseren chemischen Vernetzung des Duomers makroskopische Fehlstellen und richtungsabhängige Eigenschaften in der Filamentstrangablage das Versagensverhalten in den durchgeführten mechanischen Tests dominieren.

Neben einfachen Prüfkörpergeometrien ließen sich auch komplexe Bauteile mit dem HM3D-Filament fertigen. Es wurden darüber hinaus weitere gefüllte Varianten des Filaments erfolgreich prozessiert. So ließen sich neben eingefärbten Filamenten auch elektrisch leitfähige Filamente unter Verwendung von Single Walled Carbon Nanotubes (SW-CNTs) herstellen, welche mit einem spezifischen el. Widerstand von unter 8 MΩ/m (@ 0,1 gew.-% SW-CNTs) z.B. als ESD-Systeme oder in der Strukturüberwachung zum Einsatz kommen können.



2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1 Verwendung der Zuwendung

Die personellen Projektmittel wurden entsprechend der Ressourcenplanung für die Beschäftigung eines Projektingenieurs (Wissenschaftlicher Mitarbeiter, TV-L E13, 100%) und einer unterstützenden studentischen Hilfskraft über den Zeitraum des Projekts aufgewandt. Materialkosten wurden zur Beschaffung von Harzkomponenten, Laborverbrauchsmaterial und zur Unterstützung des Herstellungs- und Prüfprozesses (Werkzeugformen, Anpassungen an Prüfvorrichtungen etc.) genutzt. Investitionsmittel wurden hauptsächlich zur Anschaffung zweier Extrudersysteme im Labormaßstab aufgewandt. Das Einschneckenextrudersystem vom Typ Noztek Pro der Firma Noztek wurde hauptsächlich in der Materialformulierungsphase genutzt um eine kostengünstige und schnelle Homogenisierung unterschiedlicher Harzkomponenten in eine Filamentform im Labormaßstab zu ermöglichen. Das später angeschaffte Extrudersystem vom Typ Composer 450 der Firma 3DEvo erlaubt darüber hinaus eine kontinuierliche Fertigung und ein Inline-Monitoring zur Überwachung der Filamentqualität (Filamentdurchmesser, Abzugsgeschwindigkeit etc.) und ist dadurch für die marktreifennahe Produktion von Filamenten und zur Bewertung der Herstellungsqualität geeignet. Darüber hinaus wurde einer der institutseigenen 3D-Drucker vom Typ Ender 5 Pro der Firma Creality für die Verarbeitung des HM3D-Filaments auf einen Direct-Drive-Extruder umgerüstet und mit einer modernen Ansteuerungshardware und Software versehen.

Eingeplante Reisekosten wurden des Weiteren, aufgrund der über das Projekt hinweg anhaltenden Corona-Pandemie, nicht in Anspruch genommen und entsprechend in die oben genannten Positionen überführt. Aus den sonstigen Mitteln wurde unter anderem die Open Access Publikation „Solid epoxy for functional 3D printing with isotropic mechanical properties by material extrusion“ von Drucker et al finanziert. Eine ausführliche Darstellung der verwendeten Zuwendungen ist der Zuwendungsübersicht der TUHH (siehe Anhang) zu entnehmen.

2.2 Zusammenfassung und Diskussion der erzielten Ergebnisse

Nachfolgend werden die erzielten Projektergebnisse im Detail dargestellt und diskutiert. Die Gliederung erfolgt entsprechend der einzelnen Arbeitspakete des Projektplans.

2.2.1 AP 1 Identifikation erforderlicher Materialparameter

Im AP 1 „Identifikation erforderlicher Materialparameter“ liegt der Fokus auf der Definition von Materialanforderungen und der Identifikation eines geeigneten Demonstratorbauteils. Dabei wurde das Projektkonsortium vom assoziierten Partner MBJ Solutions unterstützt. Die Anforderungen an das Rohmaterial, das daraus gefertigte Filament und das zur Validierung benötigte Demonstratorbauteil, wurden im Lastenheften festgehalten. Zudem wurde ein Lastenheft für das FFF-Drucksystem festgelegt.



Tabelle 2.2.1.1: Anforderungen an das HM3D-3D-Druck-Filament

Eigenschaft	Forderung / Physikalischer Kennwert
Dichte	$\sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ **
Zugfestigkeit (0°-Richtung)	$\geq 58 \text{ MPa}^*$
Zugsteifigkeit, E-Modul (0°-Richtung)	$\geq 2130 \text{ MPa}^*$
Glasübergangstemperatur, T_g	$\geq 105 \text{ °C}^*$
Wärmeformbeständigkeit, HDT_{TypB}	$\geq 97 \text{ °C}^*$
Oberflächenwiderstand	$\leq 10^9 \text{ Ohm}^*$ (ANSI/ESD S20)
Drucktemperatur	$\leq 230 \text{ °C}^*$
Druckbetttemperatur	$\leq 110 \text{ °C}^*$
Temperierter Druckraum	Nein*
Handhabbarkeit / Leicht elastisches Verhalten bei Raumtemperatur	Ja
Lagerungsfähigkeit	$\geq 3 \text{ Monate}$ (Restreaktionsenthalpie $\geq 0,9 \%$)

Referenzen: *3DXTech 3DXSTAT - ABS; **Hexion RIMR 135 - Epoxidharz

AP 1.5 Recherche und Fixierung von geeigneten REACH-konformen Basisrohstoffen

Zusammen mit dem Projektpartner LDK und CT wurden zunächst die Anforderungen an das Harzsystem basierend auf den Anforderungen an das Filament, siehe Tabelle 2.2.1.1, definiert.

Dabei wurden sowohl aktuelle Literatur als auch eigene Erfahrungswerte miteinbezogen. Um bei Raumtemperatur einen glasartigen, festen Zustand zu erlangen, werden hochmolekulare Epoxidharze benötigt. Um die Verarbeitung zum Filament im Extrusionsverfahren zu ermöglichen, muss der Werkstoff duktiler und zäher modifiziert werden. Dazu werden niedrigmolekulare Aliphate oder Aromate benötigt. Die Zähigkeit kann durch einen langkettigen Härter oder Kautschuk erhöht werden. Um die Lagerfähigkeit von mehreren Monaten zu erreichen, und die angestrebte zweistufige Reaktion im Druckprozess und Postprocessing zu erhalten, werden latente Feststoffhärter angestrebt. Für eine Funktionalisierung der Filamente sollen Kohlenstoffnanopartikel (z.B. SWCNTs) verwendet werden.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich die notwendigen Eigenschaften der einzelnen Rohstoff-Komponenten, die in gezielter Kombination die geforderten Eigenschaften des Harzsystems bestimmen. Es erfolgte eine Gruppierung der Rohstoffe anhand der Eigenschaften beziehungsweise des Einflusses auf das Harzsystem. Anschließend wurden weitere Kriterien für die Auswahl der Rohstoff-Komponenten definiert, welche unabhängig von den geforderten Materialeigenschaften sind. Hierzu zählen beispielsweise eine geringe Toxizität, ausreichende Verfügbarkeit und eine REACH Konformität. Eine gemeinsame Recherche nach geeigneten Rohstoff-Komponenten unter Beachtung der definierten Kriterien ergab eine umfangreiche Materialauswahl. Die tabellarische Übersicht wurde aus Geheimhaltungsgründen entfernt. Anstelle der vollständigen Komponentenbezeichnungen finden sich an entsprechender Stelle Aliase (z.B. *Flüssigharz*, *Festharz*, *Modifikator-Harz*, *Härter*, *Beschleuniger*).



Zu den hier dargestellten Komponenten wurden eingehende rheologische und DSC Untersuchungen durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse finden sich in den zur Verfügung gestellten Zwischenberichten. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit dieses Berichts werden in den nachfolgenden Kapiteln nur die für die finale Materialformulierung relevanten Ergebnisse dargestellt.

AP 1.6 Versuchsplanung

Zur Absicherung der im Lastenheft definierten Anforderungen an das Filament wurde ein entsprechender Versuchsplan erstellt. Es wurden Versuche bestimmt, die zur Charakterisierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften und somit zur Sicherstellung der Eignung des Filaments für den Druckprozess sowie zur Bewertung der verschiedenen Harzsysteme dienen. Zur Minimierung von zeitaufwendigen Tests wurden qualitative Tests zur Beurteilung und Vorauswahl der Harzsysteme definiert. Es wurde bestimmt, dass hierfür die jeweiligen Mischungen per Hand zu einem Filament geformt und hinsichtlich Biegeverhalten, Drucksteifigkeit, Formstabilität und Tack bewertet werden. Für die weitere Verarbeitung zu einem kontinuierlichen Filament wurde ein Einschneckenextruder angeschafft, um die Herstellung eines Filaments mit konstantem Durchmesser und homogenen Eigenschaften zu gewährleisten. Der erstellte Versuchsplan enthält die folgenden Versuche:

Rheologie:

- Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur, Frequenz und Scherdehnung, um hiermit die Extrusion- und Drucktemperaturen und das Vernetzungsverhalten abschätzen zu können und den Einfluss der Aushärtung auf die Viskosität zu bestimmen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

- Bestimmung der Aushärtetemperatur sowie der Glasübergangstemperatur der verschiedenen Harzsysteme in Abhängigkeit der Härter- und Beschleuniger- Anteile.
- Aufstellen eines Vernetzungsmodells mittels Netsch Kinetics Neo zur simulativen Abbildung verschiedener Wärmebehandlungsszenarien und Minimierung des weiteren Prüfaufwands.
- Simulation der thermischen Belastung während der Extrusion und des Drucks, um zu überprüfen wieviel Restenthalpie vorhanden ist, beziehungsweise wie weit der Aushärteprozess bereits fortgeschritten ist.

Lagerung

- Lagerung des aufgewickelten Filaments über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur, gekühlt und tiefgefroren.
- Augenscheinliche Überprüfung der Formstabilität, des Tacks und der Sprödhheit des Materials. Messung der Änderung im Vernetzungsverhalten und Überprüfung der Glasübergangstemperatur mittels DSC.

3D-Druckprozess

- Variierung der Druckparameter wie Düsentemperatur, Druckbetttemperatur, Vorschub, Schichthöhe, Druck und Druckgeschwindigkeit. (CT)
- Überprüfung der zuvor getroffenen Annahmen bezüglich der optimalen Viskosität und der Restenthalpie.



Vernetzungsoptimierung

- Erstellen eines optimierten Vernetzungszyklus zur „Härtung“ der 3D gedruckten Bauteile. Ziel ist die vollständige Vernetzung des Polymers bei minimaler Prozesszeit und gleichzeitiger Formstabilität des Bauteils im Vernetzungsprozess. Überprüfung mittels Rheologie und DSC.

Mechanische Tests

- Zugversuch nach DIN EN ISO 527: Ermittlung der maximalen Zugfestigkeit, E-Modul/Steifigkeit und Bruchdehnung. Validierung des isotropen Materialverhaltens.
- 3-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN ISO 178: Ermittlung der Biegekennwerte. Validierung des isotropen Materialverhaltens.
- Wärmeformbeständigkeitsversuche nach DIN EN ISO 75-1, Typ B.
- Durchführung aller mechanischen Versuche unter Normklima.

Elektrische Leitfähigkeits-/Widerstandsmessung

- Überprüfung der Funktionalisierung des Materials mittels CNT Füllstoff, hin zu einem elektrisch leitfähigen Filament.

2.2.2 AP 2 Basiswerkstoffformulierung

Im AP 2 „Basiswerkstoffformulierung“ wurden die für das zweistufig aushärtende Reaktivharz benötigten Rohstoffe definiert und evaluiert. Ziel war die Entwicklung eines Harzblends, der die in AP 1 definierten Anforderungen an die Verarbeitbarkeit erfüllt. Im AP 2 wird außerdem die Lagerstabilität des Werkstoffs untersucht. Diese ist essentiell für die Nutzbarkeit des Filaments im FFF-Druck. Für die durchzuführende vollständige Ökobilanzierung wird hier ein Lifecycle Inventory – cradle-to-gate aufgestellt (CT). Dieses liefert Primärdaten von der Seite der Materialherstellung, die in die abschließende Bilanz einfließen.

AP 2.1 Materialcharakterisierung der Basiswerkstoffe

Die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Basiswerkstoffe wurden mittels Rheologie und DSC Messungen untersucht. Es wurden die Glasübergangstemperaturen und die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur der Materialien bestimmt. Diese Kennwerte dienen als Orientierung bei der Auswahl der Basiswerkstoffe für das Harzsystem und vor allem auch, um die jeweiligen Anteile der Basiswerkstoffe so auszuwählen, dass das Harzsystem das gewünschte Materialverhalten aufweist.

Bei Raumtemperatur darf das entwickelte Material nicht zu spröde sein und muss eine gewisse Elastizität aufweisen, damit es sich später von der 3D-Druck-Filamentrolle ohne Schädigung abwickeln lässt. Es muss aber auch unter Eigenlast bzw. der aufgebrachten Vorspannung durch die Wicklung formstabil sein, damit die runde Sollgeometrie des Filaments erhalten bleibt.

Für den Extrusionsprozess werden darüber hinaus Viskositätswerte im Bereich 1-10 kPas, für den FFF-3D-Druckprozess etwa 50-100 Pas angestrebt. Die Viskositätskennwerte sind u.A. von der eingestellten Temperatur der Extrusionsgeschwindigkeit und dem Austrittsdurchmesser der Extrusionsdüse abhängig.

In Rheometermessungen lassen sich die Viskosität und der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ in Abhängigkeit der Temperatur darstellen. Der Verlustfaktor stellt hierbei ein qualitatives Maß für die Fließfähigkeit des Materials dar. Mit Überschreitung der sogenannten Fließgrenze bei $\tan(\delta)=1$ geht das Material unter Prüflast in eine bleibende/plastische Verformung über und beginnt zu fließen.



In Abbildung 2.2.2.1 ist dieser Zusammenhang beispielhaft für das *Modifikator-Harz B* dargestellt. Das *Modifikator-Harz B* ist bei Raumtemperatur fest und verflüssigt sich mit zunehmender Temperatur (sinkende Viskosität, steigender Verlustfaktor). Erst bei etwa 40 °C erreicht das Material die Fließgrenze, wodurch eine Lagerung unterhalb dieser Temperatur auf einer Filamentrolle potentiell möglich ist. Weiterhin ist die Viskosität vom *Modifikator-Harz B* in einem Temperaturbereich von 75-90 °C gut für die Filamentextrusion geeignet und erlaubt den FFF-3D-Druck in einem Bereich von 110-130 °C.

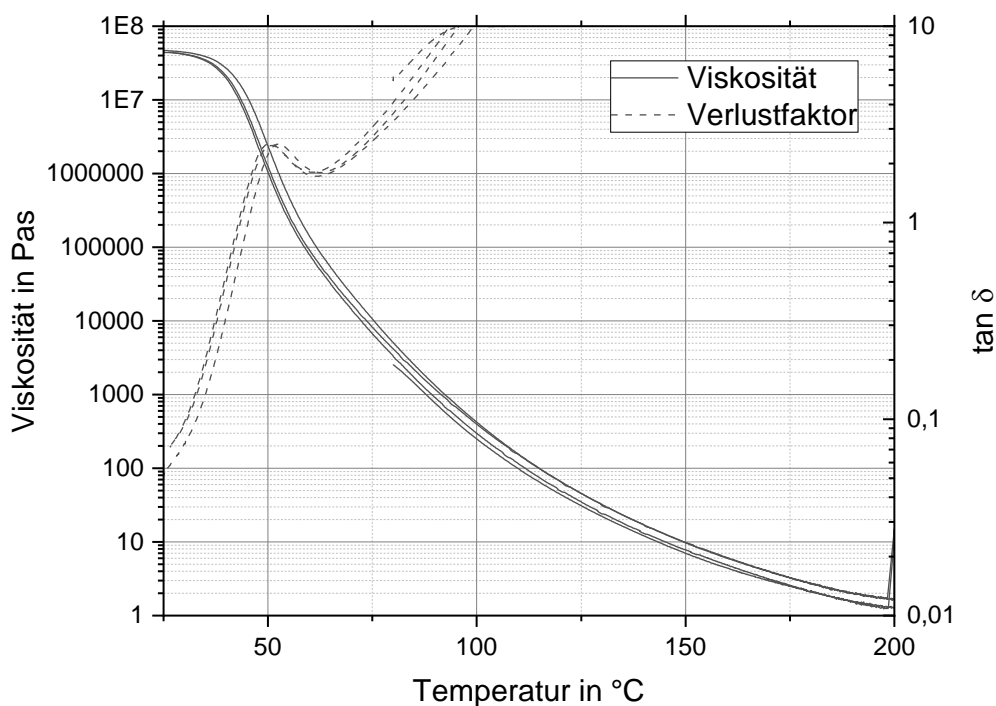


Abbildung 2.2.2.1: Viskosität und Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur des *Modifikator-Harz B*

DSC Messungen der Basisharze *Modifikator-Harz B* (und dem am IPC verwendeten Referenzharzsystem) sind in Abbildung 2.2.2.2 dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass *Modifikator-Harz B* eine höhere Glasübergangstemperatur als das Referenzharzsystem aufweist. Ein höherer Anteil von *Modifikator-Harz B* und ein entsprechend geringerer Anteil des Referenzharzsystems führen somit zu einem Harzsystem mit einer höheren Glasübergangstemperatur.

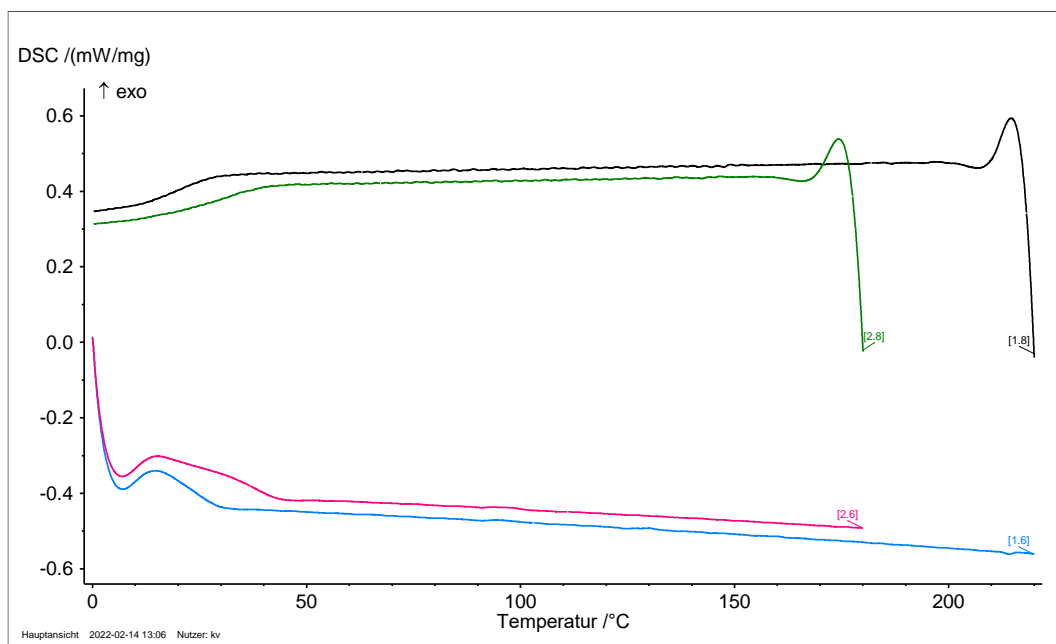


Abbildung 2.2.2.2: DSC Messkurven der Basiswerkstoffe - Referenzharzsystem (blau, schwarz) und Modifikator-Harz B (rot, grün)

AP 2.2 Werkstoffformulierung: Anpassung Werkstoffeigenschaften und Reaktionskinetik unter Berücksichtigung der REACH-Verordnung

Auf Grundlage der Charakterisierung der Basiswerkstoffeigenschaften im AP 2.1 wurden verschiedenste Harzsysteme ausgewählt. Einerseits wurden die Anteile der Flüssigharze variiert, um den Einfluss auf das rheologische Verhalten, aber auch auf die Reaktionskinetik, zu untersuchen. Andererseits wurden unterschiedliche Härter sowie Härteranteile bei unveränderten Harzsystem mittels DSC Messungen untersucht, um so einen geeigneten Härter, sowie einen geeigneten Anteil zu ermitteln, sodass die gewünschte Reaktionskinetik erreicht wird. Die Harzsysteme, sowie auch die Harz-Härter-Systeme, wurden im Ofen entsprechend ihrer Schmelztemperatur erwärmt und anschließend in einer dual asymmetrischen Zentrifuge, dem sogenannten Speedmixer, vermischt. Der Einfluss des Flüssigharzanteils auf das rheologische Verhalten des Harzsystems ist beispielhaft in der Abbildung 1.3 dargestellt. Ein höherer Flüssigharzanteil führt zu einer geringeren Wärmeformbeständigkeit, also zu einer Abnahme der Viskosität bereits bei geringeren Temperaturen, sowie zu einer größeren Abnahme der Viskosität bei steigender Temperatur.

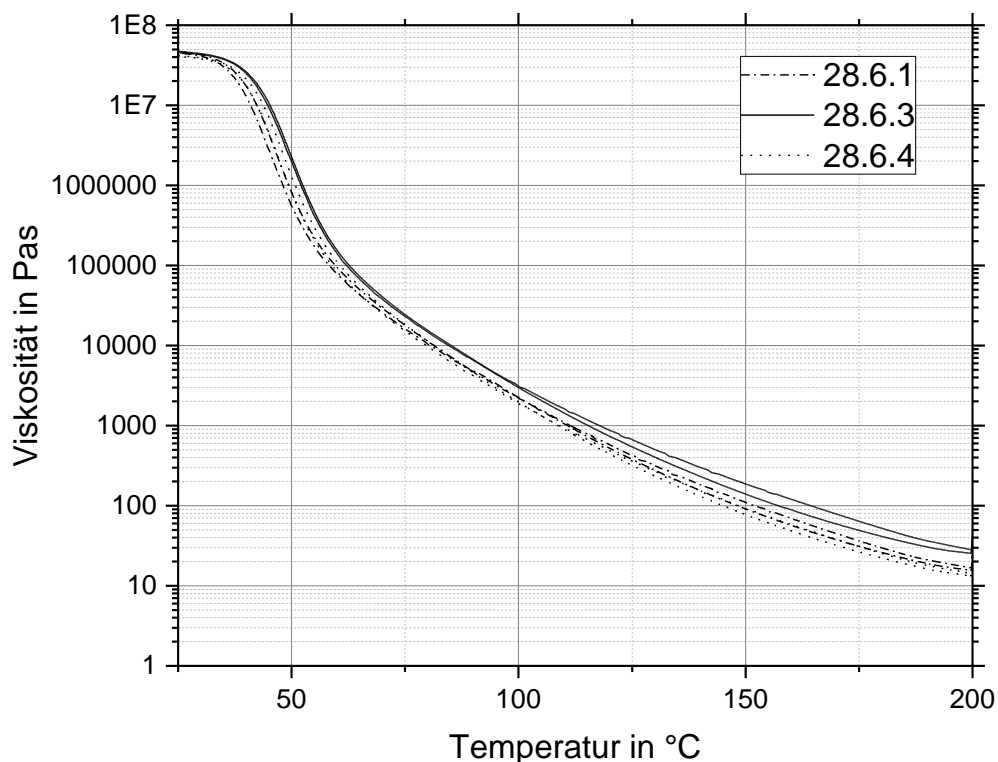


Abbildung 2.2.2.3: Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur von Harzgemischen mit unterschiedlichen Flüssigharzen

Die DSC Messungen von Harzsystemen mit variierenden Flüssigharzanteil sind in der Abbildung 2.2.2.4 dargestellt. Die Anteile der Flüssigharze *Flüssigharz* und *Modifikator-Harz A* sind in der Tabelle 2.2.2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.2.2.1: Flüssigharzanteile der Harzgemische

Mischung	Flüssigharz [wt.%]	Modifikator-Harz A [wt.%]
31.1.1.2	17,5	1,85
31.1.2.2	19,42	1,85
31.1.3.2	17,5	2,42
31.1.4.2	21	2,3,9

Ein höherer Flüssigharzanteil kann hier zwar zu einer erhöhten Reaktionskinetik führen, was günstig für den Druck- und Nachvernetzungsprozess ist, jedoch sollte das Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung der optimalen Filamenteigenschaften bestimmt werden.

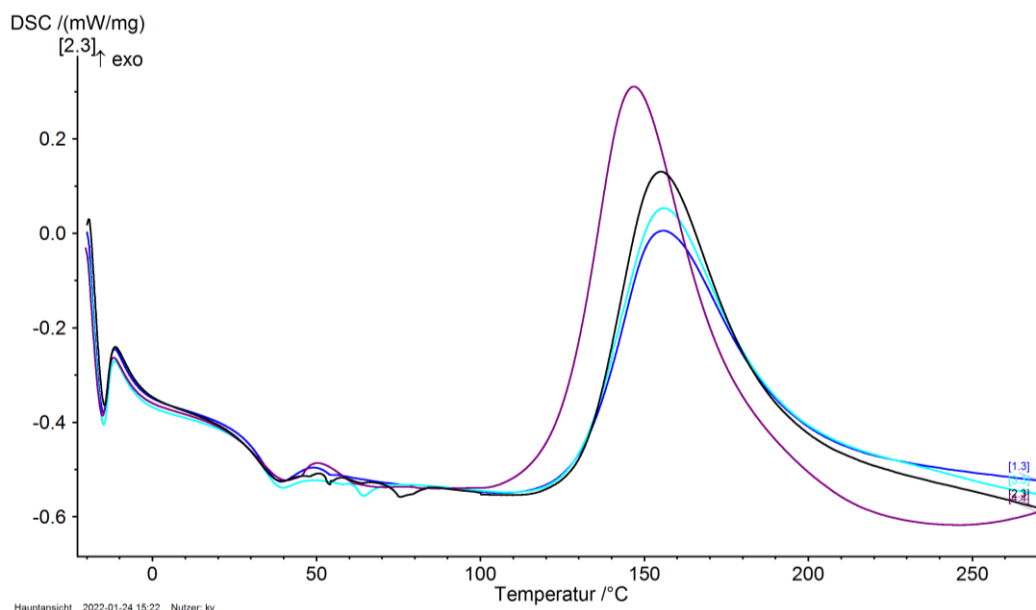


Abbildung 2.2.2.4: Einfluss des Flüssigharzanteils auf die Reaktionskinetik des Harzsystems

Die verschiedenen Harzsysteme wurden außerdem unter Wärmezufuhr händisch zu kleinen Filamenten geformt um die Eignung als Filament abschätzen zu können. Harzsysteme, die aufgrund der hohen Sprödhheit nicht ausreichend flexibel sind, bei Raumtemperatur nicht wärmeformbeständig sind oder einen zu großen Tack aufweisen, wurden hier bereits ausgeschlossen. Um eine zweistufige Reaktionskinetik zu erreichen, waren nach ursprünglicher Planung zwei latente Härter mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zu verwenden. Zu Beginn der Basiswerkstoffentwicklung wurden ein Flüssig- sowie ein Feststoffhärter verwendet; jedoch wies der Flüssighärter eine unzureichende Latenz auf und wirkte sich auch negativ auf die Struktur, sowie auf die Glasübergangstemperatur des Harzgemisches aus. Aus diesem Grund wurden nachfolgend die beiden Feststoffhärter *Härter A* und *Härter B* verwendet. Zusätzlich ist ein Uron-Beschleuniger zugefügt worden, um die Reaktionsgeschwindigkeit herauf- und Reaktionstemperatur herabzusetzen. Die Reaktionstemperatur des *Härters A* konnte hierdurch je nach Beschleuniger-Anteil effizient gesteuert werden. Diese Steuerung war für den *Härter B* jedoch nicht möglich. Der Einfluss des Gewichtsanteils des *Härters A* und auch des *Beschleunigers* auf die Aushärtetemperaturen, sowie auf die Reaktionsenthalpien, wurde mittels DSC Messungen erfasst. Die Massenanteile des Beschleunigers sind in der Tabelle 2.2.2.2 aufgeführt und die Ergebnisse der DSC Messungen sind in der Abbildung 2.2.2.5 dargestellt.

Tabelle 2.2.2.2 Härter- und Beschleunigeranteile der Harzgemische

Mischung	Härter A [wt.%]	Beschleuniger [wt.%]
31.1.2.1	2,16	1,09
31.1.2.2	2,16	0,73
31.1.2.3	2,53	1,28
31.1.2.4	2,53	0,85

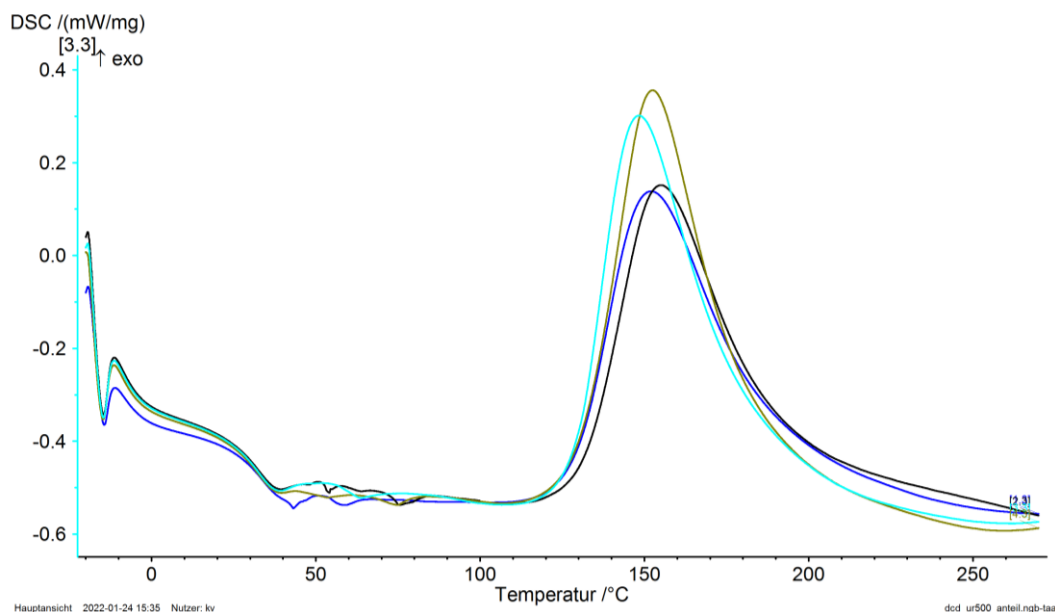


Abbildung 2.2.2.5: Einfluss des Härter- und Beschleunigeranteils auf die Reaktionskinetik des Harzsystems

Neben der hohen und somit unpraktikablen Reaktionstemperatur bedarf es einer größeren Menge an *Härter B*, als *Härter A*. Außerdem zeigte sich, dass *Härter B* größere Partikel als *Härter A* aufweist. Die größere Menge, sowie die erhöhte Partikelgröße, führten zu einem spröderen Harzsystem, das sich nicht in Filamentform aufwickeln ließ. Weiterhin zeigte sich, dass die kurze thermische Belastung, die das Harz während des Drucks erfahren würde, nicht ausreicht, um die Reaktion des ersten Härter vollständig zu realisieren. Aus diesen Gründen wurde im weiteren Verlauf lediglich der *Härter A* in Kombination mit dem Uron-Beschleuniger genutzt. Eine zweistufige Härtung wird hierbei durch eine Vorvernetzung während des Drucks und eine weitere Vernetzung im Postcuring Prozess erreicht.

AP 2.3 Evaluation mechanischer und thermischer Eigenschaften

Mittels der im Projekt angeschafften Desktop Extruder wurden Filamente aus potentiell geeigneten Harzgemischen extrudiert. Durch den Extruder war es möglich, größere Mengen zu verarbeiten und auch Filamente mit nahezu konstantem Durchmesser zu realisieren. Als Richtwerte für die Extrusionstemperatur wurden die Messwerte der rheologischen Untersuchungen genutzt. Außerdem wurde mittels DSC Messungen überprüft, ob die Gefahr einer Aushärtung während der Extrusion besteht. Hierfür wurde das Harzgemisch auf die Extrusionstemperatur erwärmt und für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Material abgekühlt und erneut aufgewärmt um die Reaktionsenthalpie mit Proben zu vergleichen, welche kein vorheriges Aufwärmen auf Extrusionstemperatur erfahren haben. Nach dem Extrudieren des Materials fand ebenfalls eine DSC Messung statt, um zu überprüfen ob es tatsächlich zu keiner bzw. zu keiner signifikanten Vernetzung kam. Ergebnisse dieser Messungen sind in der Abbildung 2.2.2.6 dargestellt. Das nicht extrudierte Harz weist zwar eine etwas höhere Reaktionsenthalpie auf, aber es kam hier zu keiner signifikanten, beziehungsweise kritischen Reaktion während der Extrusion. Weiterhin kam es zu keiner Erhöhung der Glasübergangstemperatur.

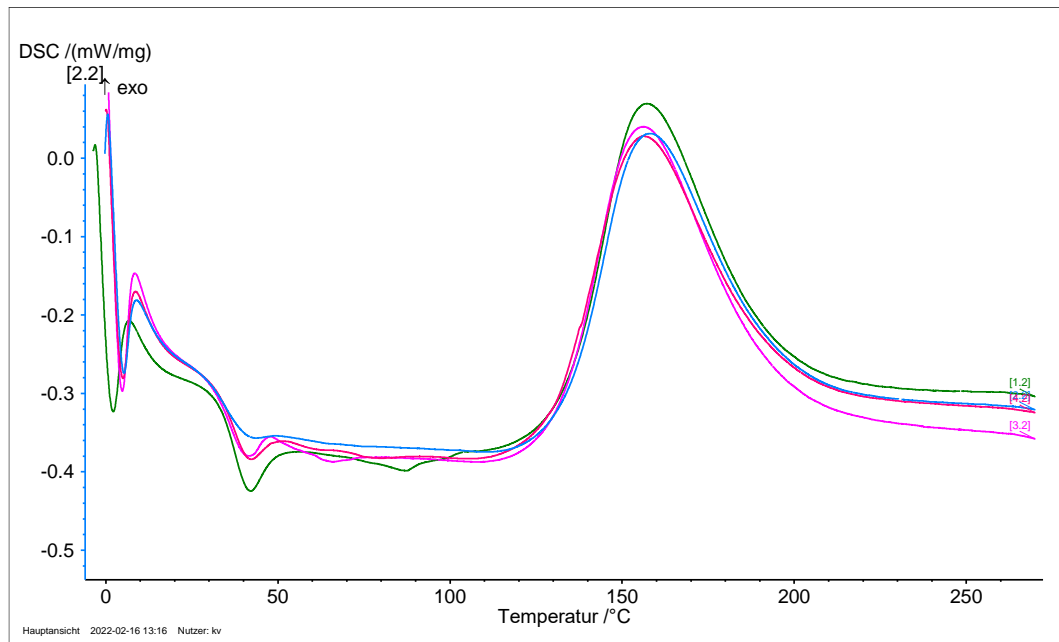


Abbildung 2.2.2.6: Reaktionskinetik des Harzsystems vor (grün) und nach der Extrusion (weitere)

Die Filamente wurden anschließend hinsichtlich der folgenden Aspekte untersucht. Die Durchführung von mechanischen Tests mit dem extrudierten Filament stellte sich als nur bedingt praktikabel heraus, da es bei der Einspannung des Filaments entweder zu einem Bruch kam oder das Filament während der Belastung durchgerutscht ist. Die Messwerte eines durchgeführten Zugversuches sind in der Abbildung 2.2.2.7 dargestellt.

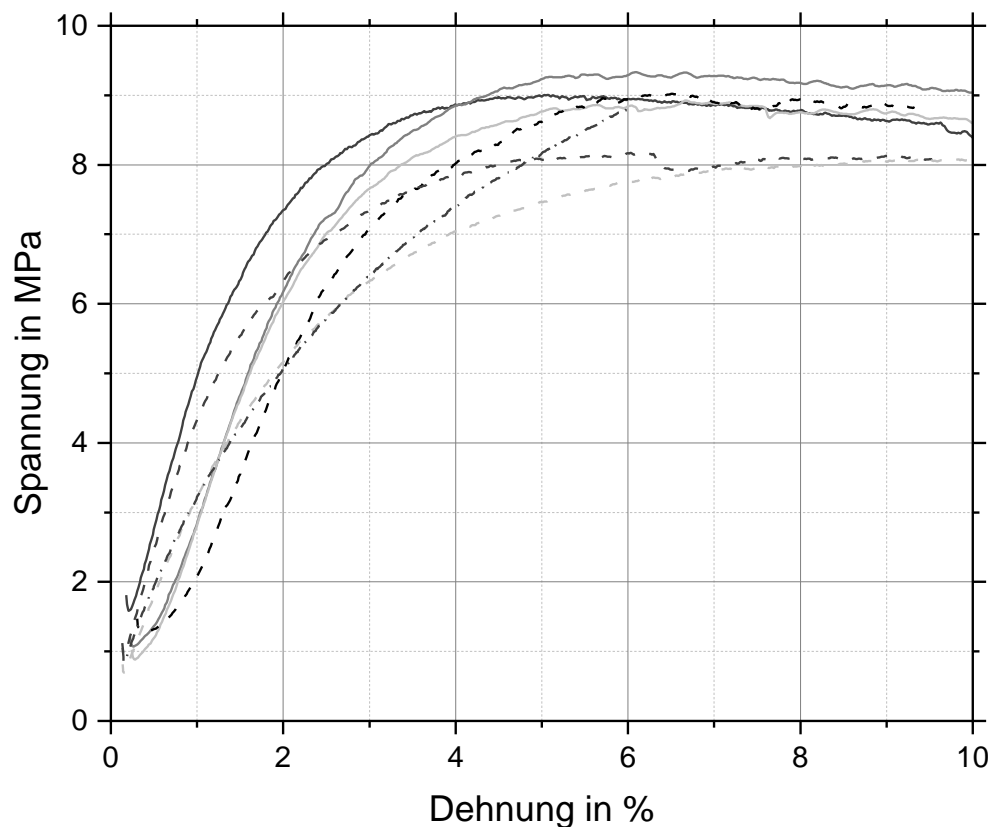


Abbildung 2.2.2.7: Spannungsdehnungsdiagramm eines Filaments

Es stellte sich als geeigneter heraus, die Filamente händisch auf den minimalen Biegeradius zu untersuchen und die Eignung als Filament direkt am 3D-Drucker zu erproben. Filamente, welche



sich aufgrund des hohen Tacks nicht abwickeln ließen oder beim Abwickeln oder beim Einführen in den Feeder brachen, wurden nicht weiter betrachtet. Zur Auswahl der Drucktemperaturen wurden wieder die rheologischen Untersuchungen genutzt. Als Referenz wurde hier die Viskosität bei entsprechender Drucktemperatur von kommerziellen Filamenten genutzt und sollte in einem Bereich von 50-130 Pas liegen. Weitere Gemische waren nicht ausreichend steif, sodass es zu einer Stauung des Filaments während des Drucks kam. Diese Mischungen wurden ebenfalls ausgeschlossen.

AP 2.4 Anpassung Reaktionskinetik und Materialvorbereitung

Wie schon beschrieben wird der *Härter* in Kombination mit einem Uronen Beschleuniger genutzt. Dadurch konnte die Reaktionstemperatur so eingestellt werden, dass es während des Drucks bereits zu einer ersten Vernetzungsreaktion kommt. Damit wird einerseits die Glasübergangstemperatur des gedruckten Materials erhöht und andererseits die Reaktionstemperatur im Postcuring-Prozess herabgesetzt. Es wird ebenfalls eine zweistufige Reaktionskinetik erreicht und eine nachträgliche Vernetzung der einzelnen Schichten ermöglicht. Durch die erhöhte Glasübergangstemperatur kann zu Beginn des Postcuring-Prozesses eine höhere Härtungstemperatur genutzt werden, ohne dass die Formstabilität des Bauteils beeinträchtigt wird. Außerdem wird die für die vollständige Vernetzung benötigte Zeit minimiert. Die DSC-Messung eines solchen Harzsystems, das den *Härter* und den *Beschleuniger* enthält, ist in der Abbildung 2.2.2.8 und Abbildung 2.2.2.9 dargestellt. Die Kurve 3.3 in der Abbildung 2.2.2.8 zeigt die Reaktionskinetik des Systems in einem Temperaturbereich von -20°C bis 270°C mit einer Heizrate von 10 K/min.

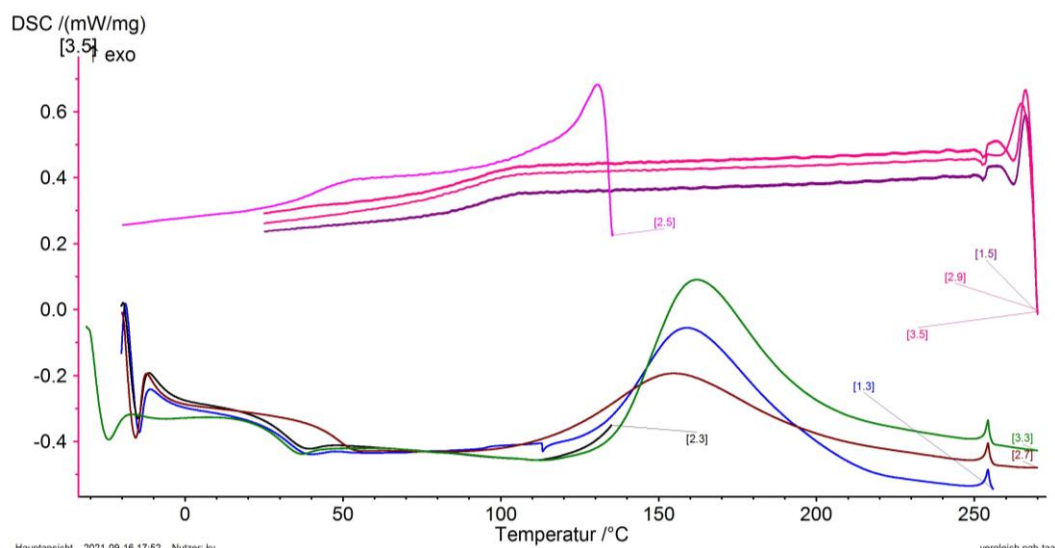


Abbildung 2.2.2.8: Reaktionskinetik des Harzsystems (3.3), simulierte Reaktionskinetik des Harzes während des Drucks und des Postcuring-Prozesses (2.3 und 2.7) und Reaktionskinetik des 3D-gedruckten Harzes (1.3)

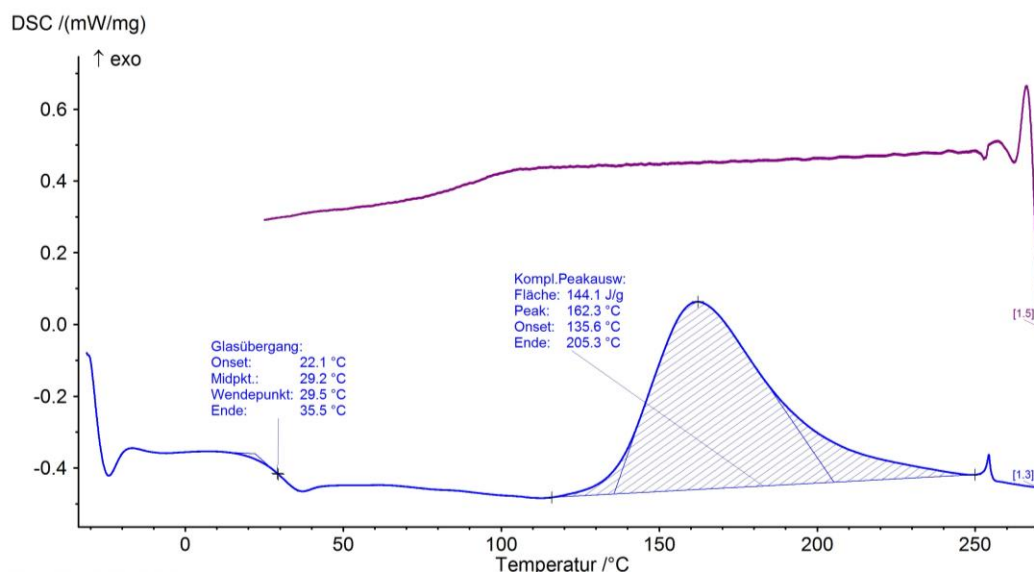


Abbildung 2.2.2.9: Reaktionskinetik des Harzsystems

Wird das System wie beim Verdrucken nur bis zu einer Temperatur von beispielsweise 135°C (siehe Abbildung 2.2.2.8 Kurve 2.3 und Abbildung 2.2.2.10 Kurve 1.3) erwärmt, beginnt das Gemisch sich zu vernetzen, jedoch kommt es zu keiner vollständigen Reaktion. Wird das Material anschließend abgekühlt und dann wieder erwärmt (siehe Abbildung 2.2.2.8 Kurve 2.7 und Abbildung 2.2.2.10 Kurve 1.7), kommt es zu einer frühzeitigen vollständigen Reaktion des Systems. Wie in Abbildung 2.2.2.10 dargestellt, lag die Glasübergangstemperatur zu Beginn der Messung bei 31,7°C (Kurve 1.3) und nach der Erwärmung auf 135°C bei 41,6°C (Kurve 1.5).

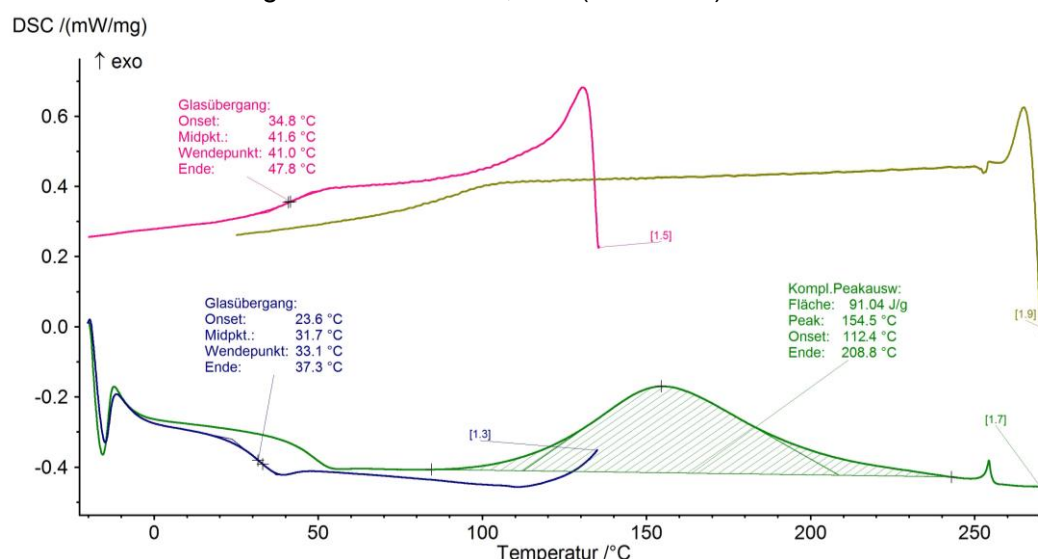


Abbildung 2.2.2.10: Simulierte Reaktionskinetik des Harzes während des Drucks und des Postcuring Prozesses

In Abbildung 2.2.2.11 ist die DSC-Messung einer 3D-gedruckten Harzprobe dargestellt. Die Drucktemperatur betrug wie auch in der Simulation 135°C. Der Vergleich mit den zuvor dargestellten DSC-Kurven verdeutlicht, dass die Glasübergangstemperatur zwar nicht wie angestrebt signifikant erhöht werden konnte, aber eine Reduzierung der Reaktionstemperatur realisiert werden konnte

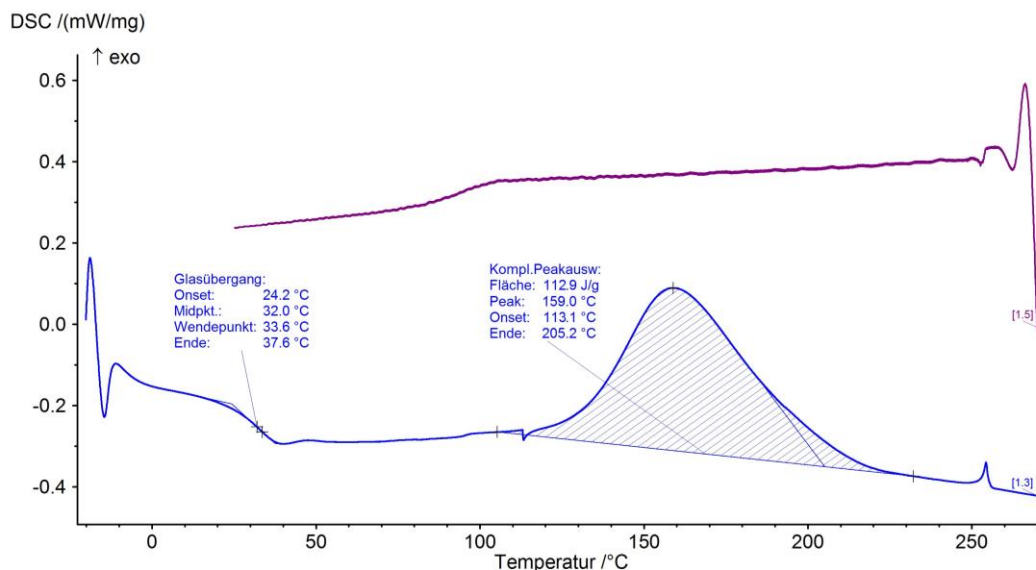


Abbildung 2.2.2.11: Reaktionskinetik des 3D gedruckten Harzes

Um einen schnelleren und somit wirtschaftlicheren Postcuring Prozess durchzuführen, wurde eine weitere Mischung realisiert, die ausreichend flexibel ist um den Anforderungen an das Filament zu genügen, aber auch eine ausreichende Formbeständigkeit und vor allem eine höhere Reaktivität aufweist, sodass eine Vorvernetzung stattfinden kann. Um dies zu erreichen wurden der Flüssigharzanteil sowie der Gewichtsanteil des Härters und Beschleunigers erhöht. Die Realisierung dieser Mischung wurde iterativ parallel zur Entwicklung des Extrusionsprozesses durchgeführt. Einerseits wurde die Mischung hinsichtlich der genannten Aspekte angepasst, andererseits wurde die Mischung für einen optimalen Extrusionsprozess auf einer Anlage im Technikumsmaßstab bei Com-
prisetec angepasst.

Zum Ende dieses Arbeitspakets wurde die finale Materialformulierung (Interne Identifikationsnummer 31.6.1) festgelegt. Die genaue Zusammensetzung der Komponenten wurde vom Projektkonsortium als vertraulich eingestuft.



AP 2.5 Evaluierung der Lagerstabilität der Filamente

Zur Evaluierung der Lagerstabilität des Filaments wurden DSC Messungen direkt nach der Extrusion (Abbildung 2.2.2.12), bei $T_{RT} = 23,5\text{ °C}$ (Abbildung 2.2.2.13), $T_{GK} = 8\text{ °C}$ (Abbildung 2.2.2.14) und $T_{TK} = -22\text{ °C}$ (Abbildung 2.2.2.15) für einen Zeitraum von drei Monaten untersucht. Dies ermöglicht es unerwünschte Vernetzungsreaktionen oder Einflussfaktoren auf die erreichbare Wärmestabilität/Glasübergangstemperatur des Filaments zu identifizieren.

Hierzu wurden Filamentproben jeweils zweimalig von 5-225 °C mit 5K/min erwärmt. In der ersten Temperaturrampe (Abbildung 2.2.2.12, blau) kommt es zur typischen Vernetzungs-/Aushärtereaktion des Duromers in Form eines exothermen Peaks. Die hierbei freiwerdende exotherme Energiemenge ist ein Maß für die Reaktivität des Materials, wobei im Folgenden die gesamte freiwerdende Energiemenge als Vergleichsparameter herangezogen wird. In der zweiten Temperaturrampe (Abbildung 2.2.2.12, rot), ist das Probenmaterial bereits vollständig vernetzt und es lässt sich die Glasübergangstemperatur, als Maß der Wärmebeständigkeit des finalen Produkts, ableiten. Als konservative Abschätzung zur Auslegung des Materials wird hier die Onset-Glasübergangstemperatur als Vergleichsparameter angegeben. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 2.2.2.16 zusammengefasst.

Im Lastenheft wurde definiert, dass die während der Vernetzungsreaktion des Filaments freiwerdende Enthalpie nicht auf weniger als 90 % des ursprünglichen Werts herabgesetzt werden darf.

Während der Auslagerungszeit von 90 Tagen reduziert sich die freiwerdende Vernetzungsenthalpie im ungünstigsten Fall von 238,6 J/g auf 188,7 J/g (79 %), für die bei Raumtemperatur gelagerten Proben. Bei der gekühlten Lagerung ist dieser Effekt mit 220,4 J/g (92 %) bei 8 °C und 225,7 J/g (95 %) bei -22 °C deutlich geringer ausgeprägt. Eine gekühlte Lagerung des Filaments ist daher zu empfehlen, um die Vernetzungsreaktion des Polymers nicht zu stark negativ zu beeinflussen.

Für die Lagerung bei Raumtemperatur, wie sie auch während eines regulären Druckprozesses („Lagerung“ am 3D-Drucker) gegeben ist, ist bereits nach 7 Tagen eine Verringerung der Vernetzungsenthalpie auf 217,7 J/g (91 %) messbar. Es ist daher empfohlen das Filament bei direkter Nutzung in einem Zeitraum von maximal 7 Tagen zu verbrauchen.

Die Onset-Glasübergangstemperatur bleibt über den Prüfzeitraum von 90 Tagen nahezu unverändert im Temperaturbereich von $91,3 \pm 1,8\text{ °C}$. Die Abweichungen der Glasübergangstemperatur, sind aus unserer Erfahrung im Bereich der Streuung von DSC-Messungen und können z.B. durch Messungenauigkeit, mögliche Inhomogenität des Materials und leicht unterschiedlichen thermischen Vorbelastungen während der Fertigung verursacht werden.

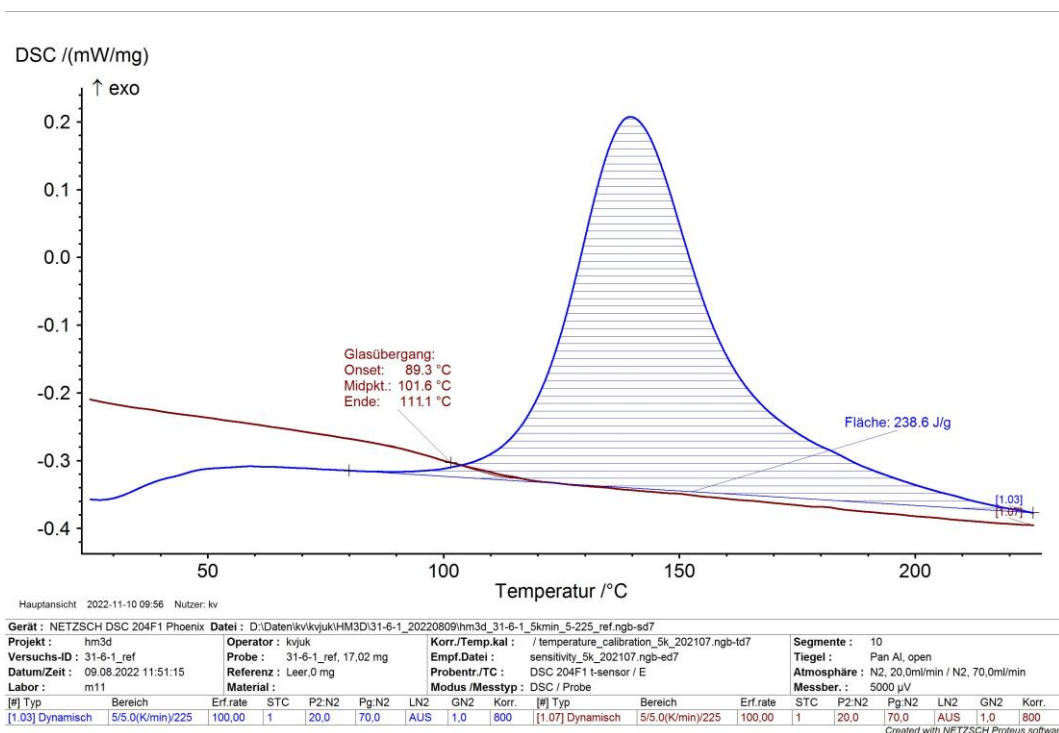


Abbildung 2.2.2.12: DSC Messung zur Lagerstabilität Referenzmessung nach der Extrusion

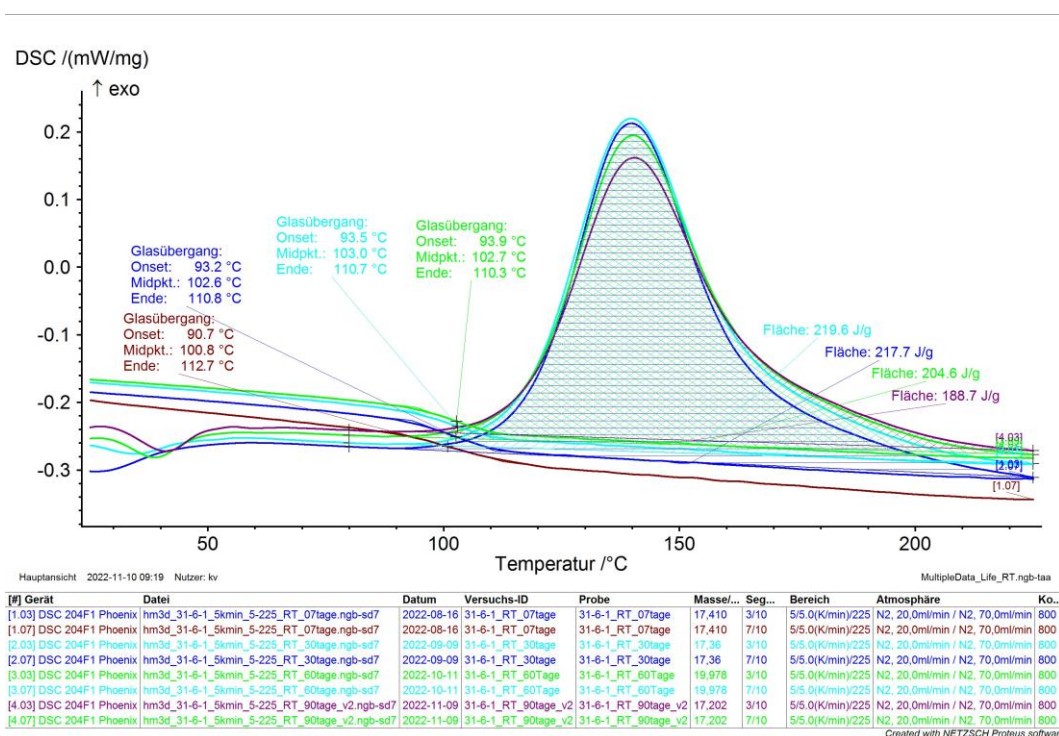


Abbildung 2.2.2.13: DSC Messung zur Lagerstabilität bei T = 23,5 °C

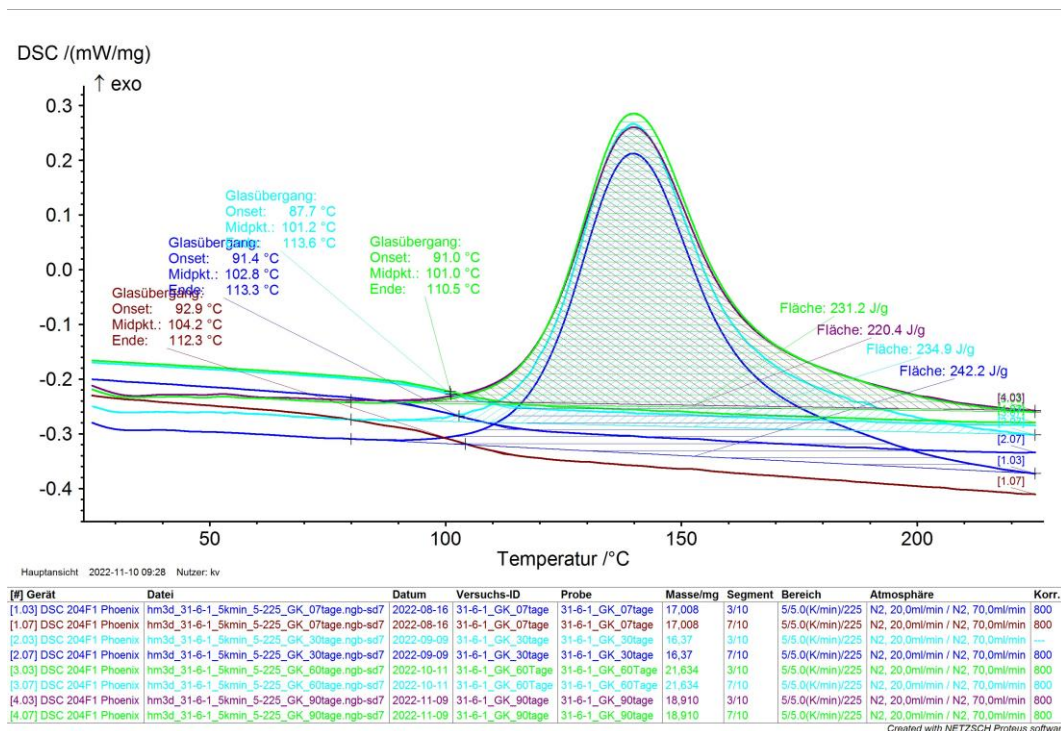


Abbildung 2.2.2.14: DSC Messung zur Lagerstabilität bei T = 8,0 °C

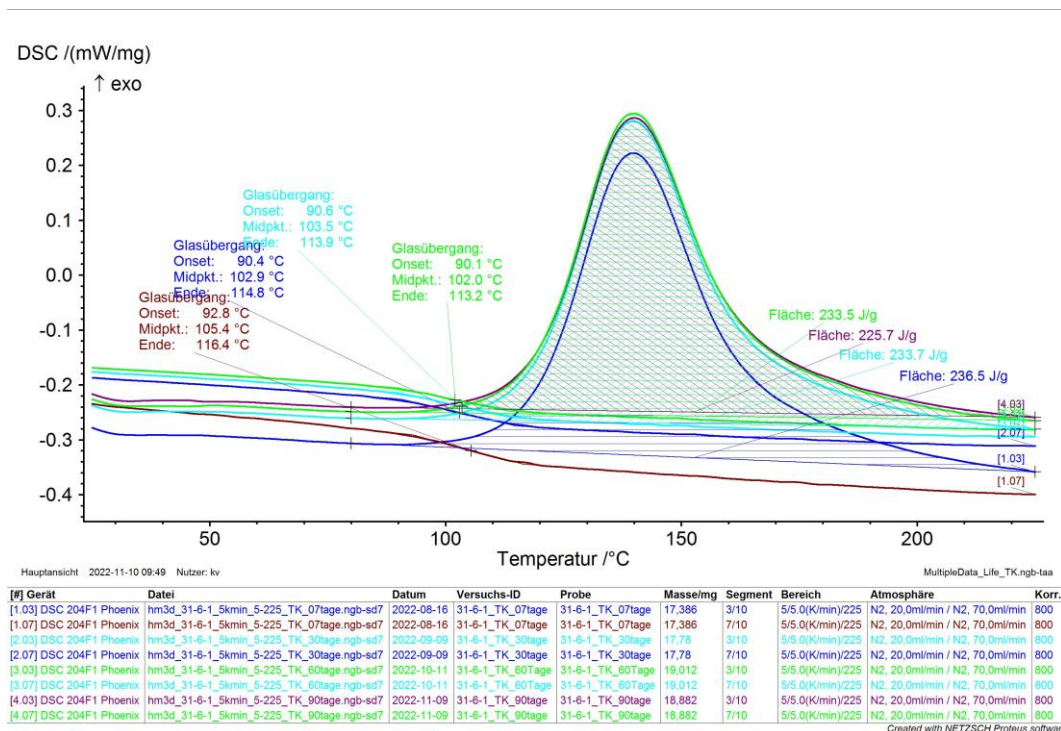


Abbildung 2.2.2.15: DSC Messung zur Lagerstabilität bei T = -22,0 °C

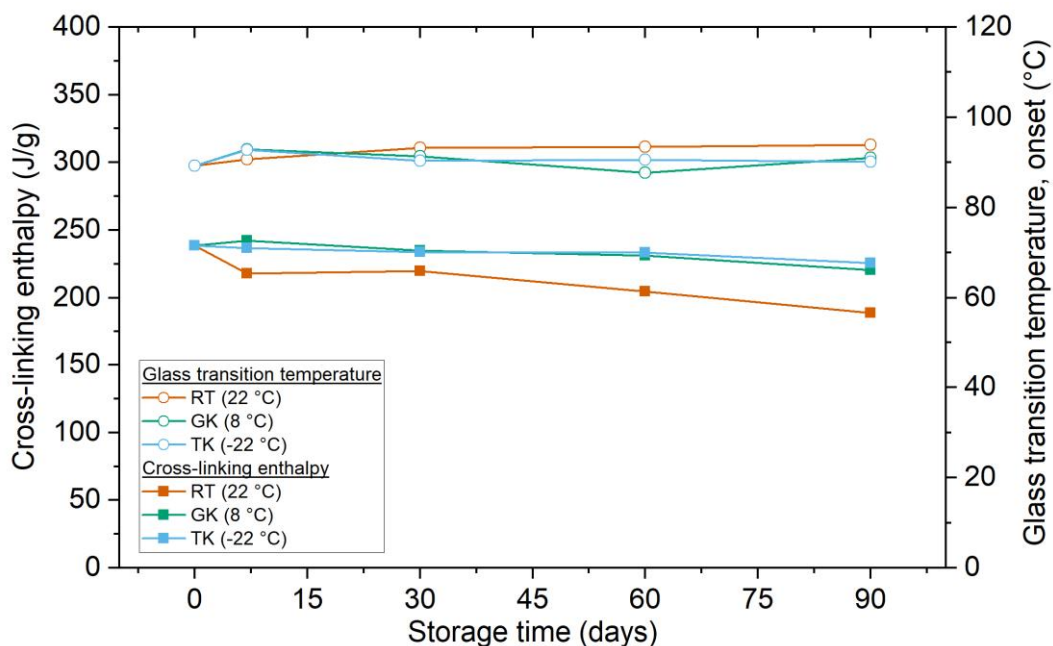


Abbildung 2.2.2.16: DSC Messung der Lagerstabilität – Vernetzungsenergie und Glasübergangstemperatur

Neben den DSC Messergebnissen wurde auch das haptische Verhalten des Filaments qualitativ beurteilt. Über den gesamten Prüfzeitraum ließ sich das Filament unabhängig von den Lagerungsbedingungen mit einem Biegeradius von 40 mm drapieren. Unabhängig davon versprödet das Material mit zunehmender Lagerung leicht und ist ggf. im 3D-Druckprozess, insbesondere beim mechanischen Einzug des Filaments am Extruder, mit niedrigerer Einzugskraft und Einzugsgeschwindigkeit bei zunehmender Lagerungsdauer zu verarbeiten. Dem Effekt der Versprödung kann durch gekühlte, trockene und UV-Strahlen geschützte Lagerungsbedingungen entgegengewirkt werden.

2.2.3 AP 3 Entwicklung funktionaler Filamente

Im AP 3 „Entwicklung funktionalisierter Filamente“ liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung des Filamentextrusionsprozesses. Dieser wird anhand von Extrusionsversuchen mit verschiedenen Harzblends validiert. Dieser Prozess startet, sobald in AP 2 die grundsätzliche Formulierung des Harzes abgeschlossen ist. In diesem Hauptarbeitspaket wird außerdem die Funktionalisierung des Reaktivharzes durch Zugabe von Single-Walled Carbon Nanotubes durchgeführt. Der Extrusionsprozess wird iterativ auf die modifizierte Harzrezeptur abgestimmt, um auch hier einen stabilen Prozess zu gewährleisten.

AP 3.3 Charakterisierung der Filamenteigenschaften

Nach der Filamentextrusion durch CT erfolgte eine erste Charakterisierung der Filamenteigenschaften. Hierzu wurden zunächst thermische und mechanische Tests in Form von DSC- und Rheologie-Messungen durchgeführt.

DSC-Charakterisierung und Vernetzungsmodell

Beispielhafte DSC-Analysen des Filaments wurden bereits im AP2.5 zur Bestimmung der Langzeitlagerfähigkeit gezeigt. Um detaillierte Analysen zur Bestimmung der Vernetzungsreaktion für nahezu beliebige Temperaturzyklen zu ermöglichen, wurde mit Hilfe der Software Netzsch KineticsNeo ein Vernetzungsmodell für das HM3D-Filament aufgestellt. Hierzu wurden zunächst mehrere Tempera-

turrampen unterschiedlicher Aufheizraten im Bereich von 1-40 K/min an der DSC untersucht (Abbildung 2.2.3.1) und mithilfe der zeit- und temperaturabhängigen Vernetzungsenthalpie ein Vernetzungsmodell nach Friedmann ($R^2 = 0,98$) aufgestellt (Abbildung 2.2.3.2).

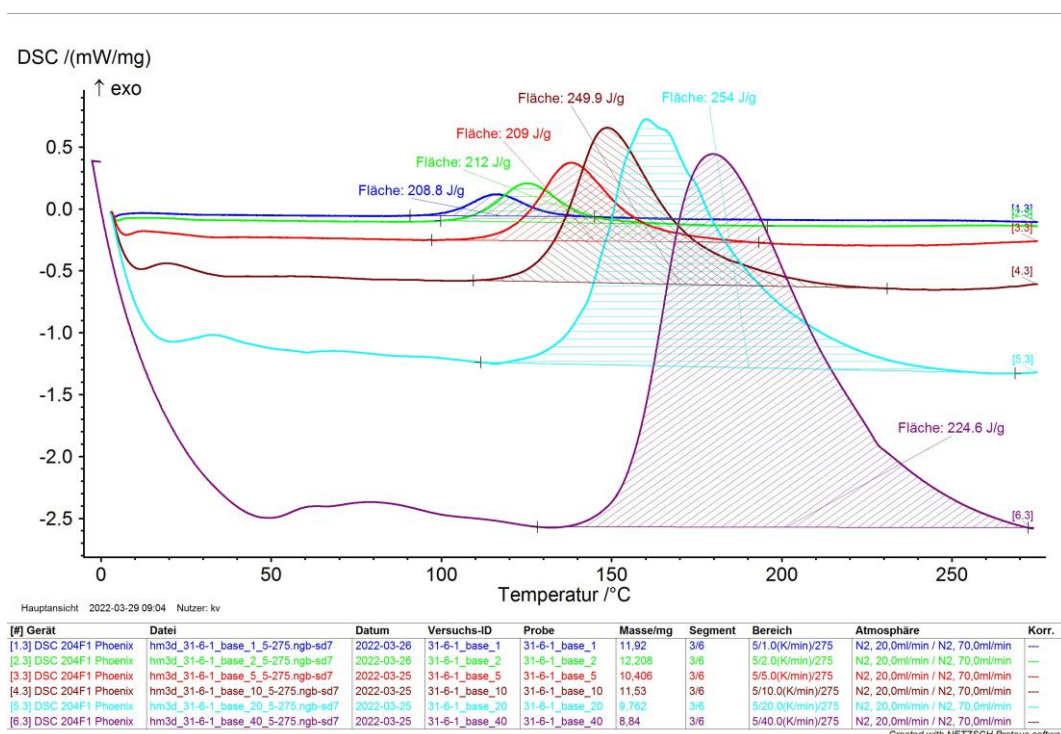


Abbildung 2.2.3.1: Vernetzungsenthalpie des Filaments für unterschiedliche Aufheizraten, 1-40 K/min

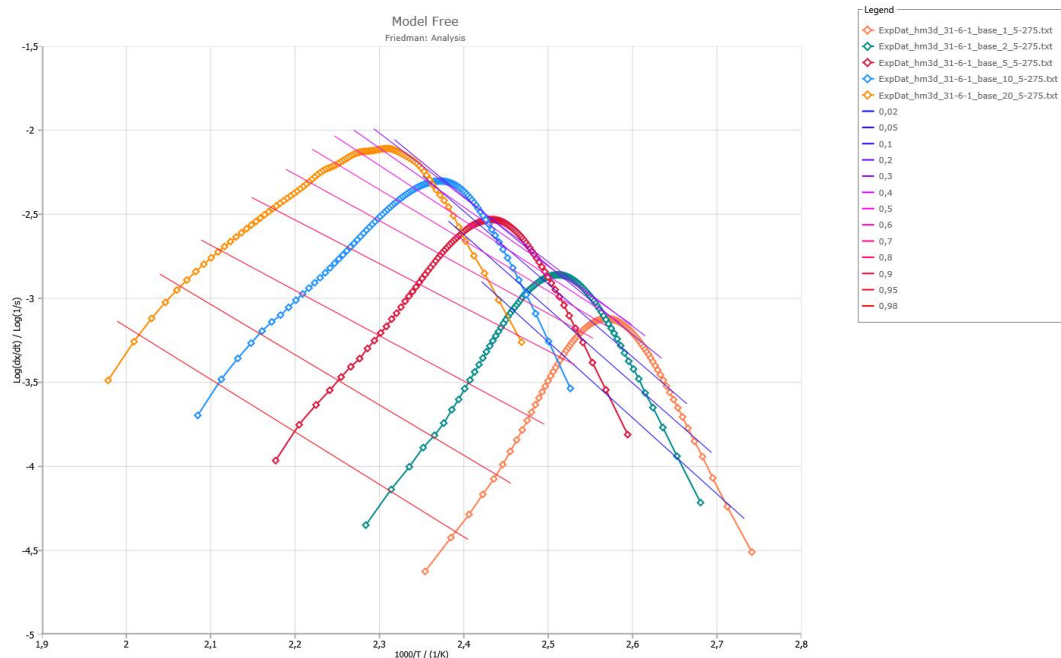


Abbildung 2.2.3.2: Vernetzungsmodell nach Friedmann (Netzsch KineticsNeo)

Das aus dem Modell abgeleitete Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm (TTT-Diagramm, Abbildung 2.2.3.3) ermöglicht es vereinfacht die Umwandlungsrate in Abhängigkeit der Temperatur und Auslagerungszeit zu bestimmen. Hierzu ist der Umwandlungs-/Vernetzungsgrad im Bereich von 2-98 % angegeben, wobei die theoretische Vernetzung von „1“ (100 %) den idealen Vernetzungszustand darstellt. Dieser wird in der praktischen Anwendung aber nur näherungsweise erreicht. Mithilfe



des TTT-Diagramms lassen sich Temperaturprofile entwickeln, die in guter Näherung die vollständige Vernetzung des Materials erreichen.

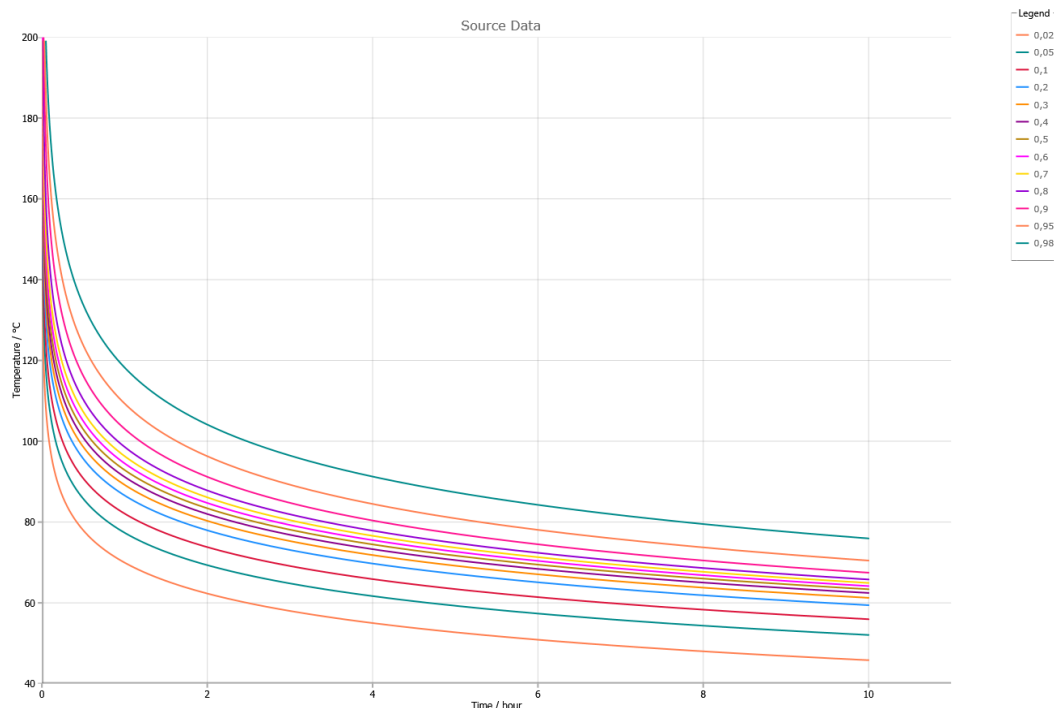


Abbildung 2.2.3.3: Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm / TTT-Diagramm

Viskositätsoptimale 3D-Drucktemperatur

Neben der rein energetischen Reaktionskinetik, ist insbesondere das Viskositätsverhalten des Filaments im 3D-Druckprozess von Interesse. Dieses bestimmt unter anderem, das Verhalten des Materials beim Düsenaustritt. Auf der einen Seite, muss das Filament niedrigviskos genug sein, um problemlos durch die Druckdüse gefördert werden zu können und um gut an das Druckbett anzuhängen bzw. zuvor abgelegte Druckbahnen zu umfließen. Auf der anderen Seite, darf das Filament eine gewisse Viskosität nicht unterschreiten, damit es nach Druckbahnablage formstabil bleibt und die gewünschte Bauteilgeometrie gut abbildet.

Um dieses Viskositätsfenster abschätzen zu können, wurden rheologische Viskositätsmessungen an PLA als Referenzmaterial durchgeführt. PLA zählt zu den handelsüblichen thermoplastischen Filamenten und lässt sich in einem Temperaturbereich von 180°C-200°C gut im FFF-Verfahren verdrucken. Die Scherviskosität von PLA beträgt in diesem Temperaturbereich etwa 1,5 - 8,5 kPas, siehe Abbildung 2.2.3.4.

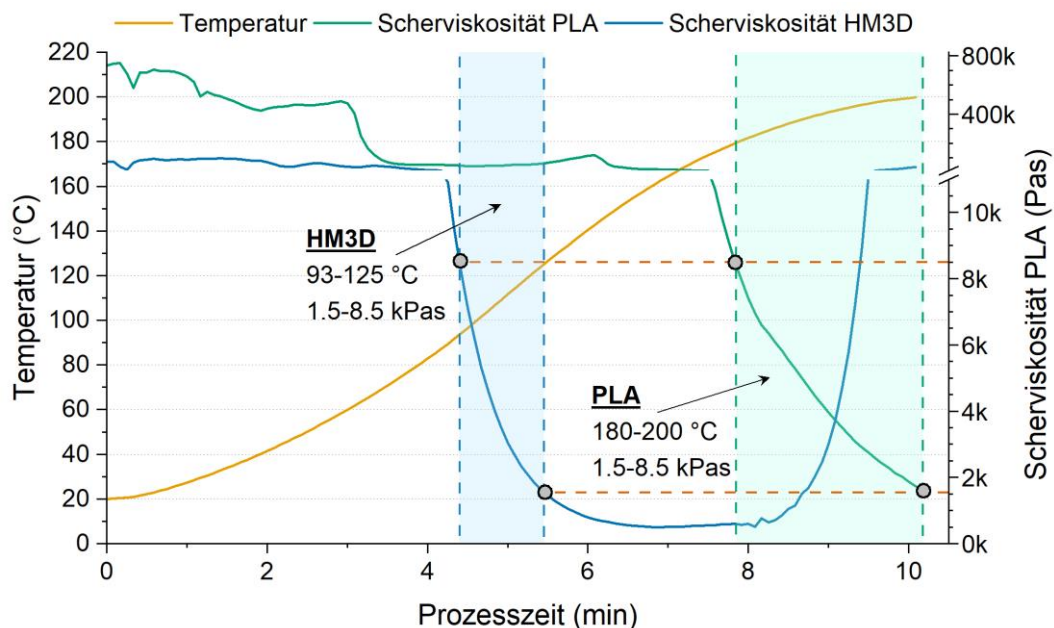


Abbildung 2.2.3.4: Rheologisches Verhalten von PLA und HM3D in Abhängigkeit der Temperatur 20-200°C @ ≤ 30 K/min

Die gezeigte rheologische Messung wurde mit der maximal möglichen Heizrate des Rheometers von bis zu 30 K/min durchgeführt, um den abrupten Temperaturanstieg im Hotend eines 3D-Druckers bestmöglich zu simulieren. Überträgt man den optimalen Viskositätsverlauf von PLA auf die rheologische Messung von HM3D ergibt sich ein theoretisches Drucktemperaturfenster von etwa 93-195 °C mit einer leichten Unterschreitung des optimalen Viskositätsbereichs von PLA zwischen 125-190 °C.

Als reaktives Epoxidharzsystem beginnt bei HM3D unter erhöhter Temperatureinwirkung die Vernetzungsreaktion, das Filament härtet aus und die Viskosität steigt an. Dieser Prozess ist in der rheologischen Messung direkt am Viskositätsverlauf bzw. dem Verlauf des Verlustfaktors zu erkennen, siehe Abbildung 2.2.3.5. Im 3D-Druckprozess ist eine teilweise Vorvernetzung des HM3D-Filaments gewünscht, diese darf allerdings nicht so weit fortschreiten, dass eine Aushärtung in der Druckdüse stattfindet. Um dies zu verhindern, darf sich die Viskosität nicht infolge der Vernetzungsreaktion erhöhen, dies passiert bei dem hier gefahrenen Temperaturprofil bei Erreichen von etwa 180°C.

Um bekannte Druckparameter von PLA ohne große Änderungen auf das HM3D-Filament übertragen zu können, und der Problematik einer verstopften Düse insbesondere bei niedrigen Druckgeschwindigkeiten oder kurzem Prozessstillstand (z.B. beim Wechsel einer Filamentrolle) entgegen zu wirken, wird der optimale Druckbereich des HM3D-Filaments zwischen 93-125 °C entsprechend Abbildung 2.2.3.4 festgelegt.

Höhere Drucktemperaturen als 125°C reduzieren potentiell die Neigung des Filaments zur Verstreckung am Düsenaustritt, wodurch ein thermischer Verzug gedruckter Bauteile im Nachvernetzungsprozess minimiert werden kann und die Nachvernetzungszeit sinkt. Dies stellt einen Zielkonflikt gegenüber der Prozesssicherheit (verstopfte Düse) da, der in der praktischen Anwendung abzuwägen ist.

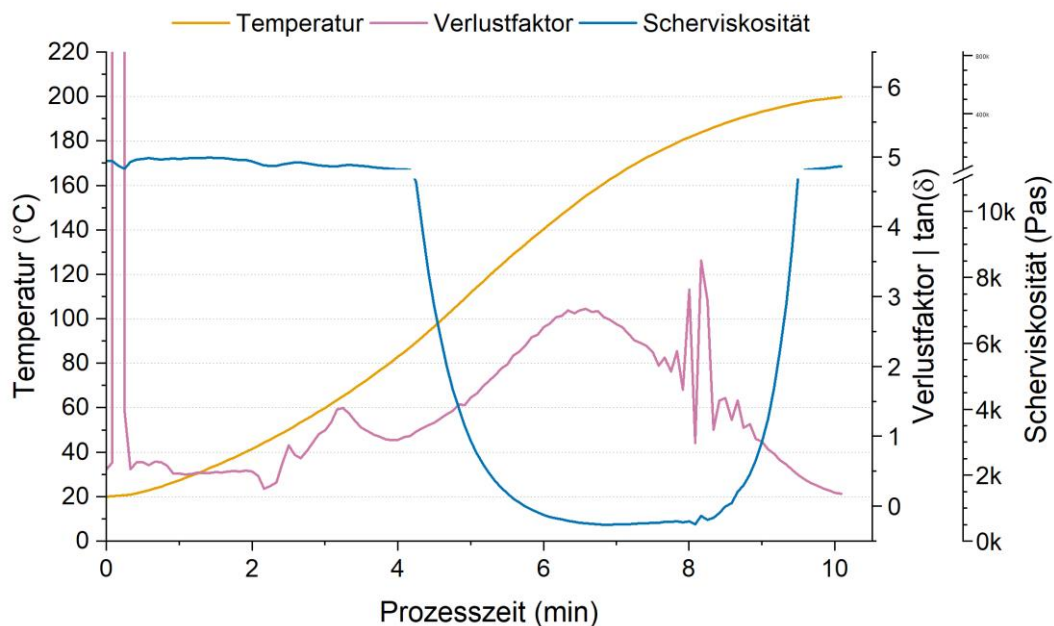


Abbildung 2.2.3.5: Rheologisches Verhalten von HM3D im Abhängigkeit der Temperatur 20-200°C @ ≤ 30 K/min

Zweiphasige Vernetzungsreaktion – Vorvernetzung (FFF-3D-Druck)

Eine Besonderheit des HM3D-Filaments liegt in der zweiphasigen Vernetzungsreaktion. Die erste Reaktion (Vorvernetzung) findet im 3D-Druckprozess, die zweite Reaktion (Nachvernetzung) in der anschließenden finalen Aushärtungsphase im Ofen statt.

Abhängig von der 3D-Drucktemperatur und der Druckgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit in der 3D-Druckdüse, wird das Filament unterschiedlich stark vorreagiert. Abbildung 2.2.3.6 zeigt hierzu DSC-Messergebnisse des Filaments vor und nach dem 3D-Druck bei hohen Drucktemperaturen zwischen 160-180 °C und einer Druckgeschwindigkeit von 40 mm/s. Es ist zu erkennen, dass bei einem kontinuierlichen Druckprozess eine teilweise Vorreaktion stattfindet. Bei genauerer Betrachtung reduziert sich das erreichbare Enthalpiemaximum mit steigender Drucktemperatur, die verbleibende Gesamtreaktionsenthalpie bleibt aber nahezu konstant. Insbesondere bei den hier getesteten kontinuierlich hohen Druckgeschwindigkeiten ist die Vorreaktion des Materials im 3D-Druckprozess gering. Erst deutlich langsamere 3D-Druckgeschwindigkeiten oder höhere Drucktemperaturen würden zu einer so starken Vorreaktion führen, dass sich hierdurch die benötigte Nachvernetzungzeit merklich reduziert. Eine solche Prozesszeitreduktion wäre aus wirtschaftlicher Sicht förderlich, allerdings würde hierdurch die Gefahr einer Aushärtung des Filaments in der 3D-Druckdüse potentiell erhöht, wodurch der Druckprozess infolge einer verstopften Düse nicht mehr stabil wäre und es im schlimmsten Fall zu Ausfallzeiten führt. Diesen Zielkonflikt gilt es in der Praxisanwendung abzuwägen.

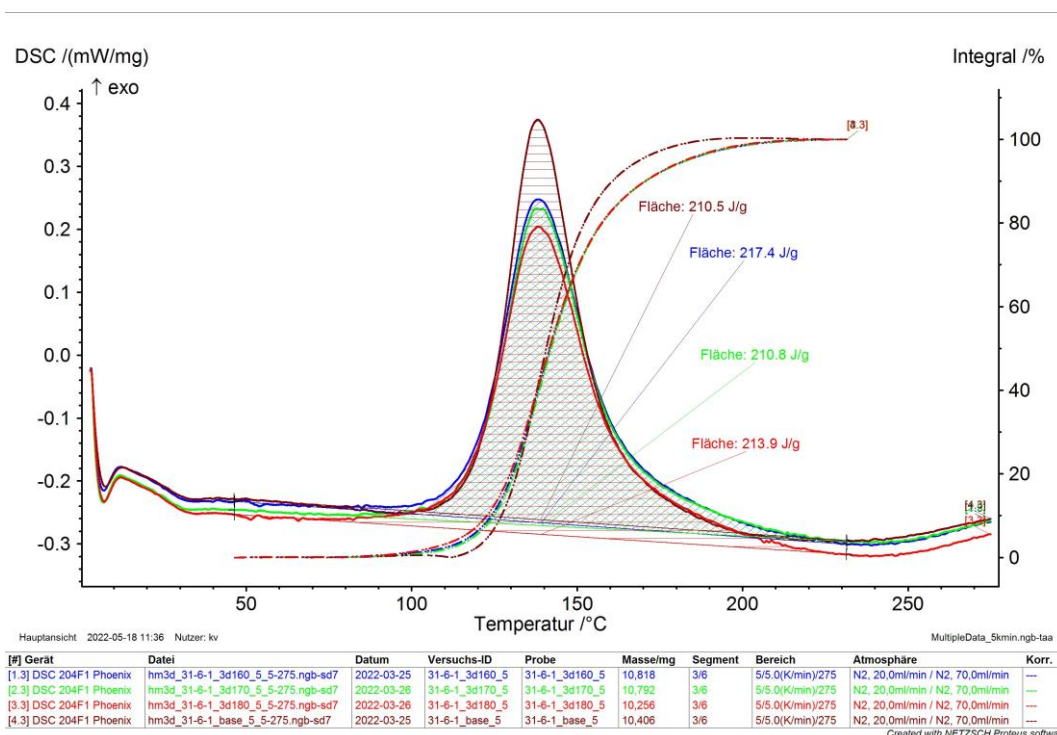


Abbildung 2.2.3.6: Reduktion der verbleibenden Vernetzungsenthalpie durch den 3D-Druckprozess bei Temperaturen 160-180°C

Bestimmend für die Vernetzungsreaktion des Filaments während des 3D-Druckprozesses ist neben der Drucktemperatur die Verweilzeit im Hotend der Druckdüse. Typischerweise weisen handelsübliche Hotends eine Länge von 10-40 mm auf. Abbildung 2.2.3.7 ermöglicht es die Verweilzeit im Hotend in Abhängigkeit der Düsenlänge und mittleren Druckgeschwindigkeit grafisch zu ermitteln. HM3D wurde erfolgreich mit maximalen Druckgeschwindigkeiten von 60 mm/s verdruckt. Höhere Druckgeschwindigkeiten sind allerdings denkbar. Mittlere Druckgeschwindigkeiten unter 20 mm/s spielen, mit Ausnahme des ersten Layers, zur besseren Anhaftung des Filaments an das Druckbett, in der Anwendungspraxis keine Rolle. Unter Annahme eines Filamentdurchmessers von 1,75 mm und einem Düsendurchmesser von 0,6 mm, würde die maximale Verweilzeit des Filaments in einem handelsüblichen Hotend unter der Annahme einer kontinuierlichen Druckgeschwindigkeit von 20 mm/s, 20 s nicht überschreiten.

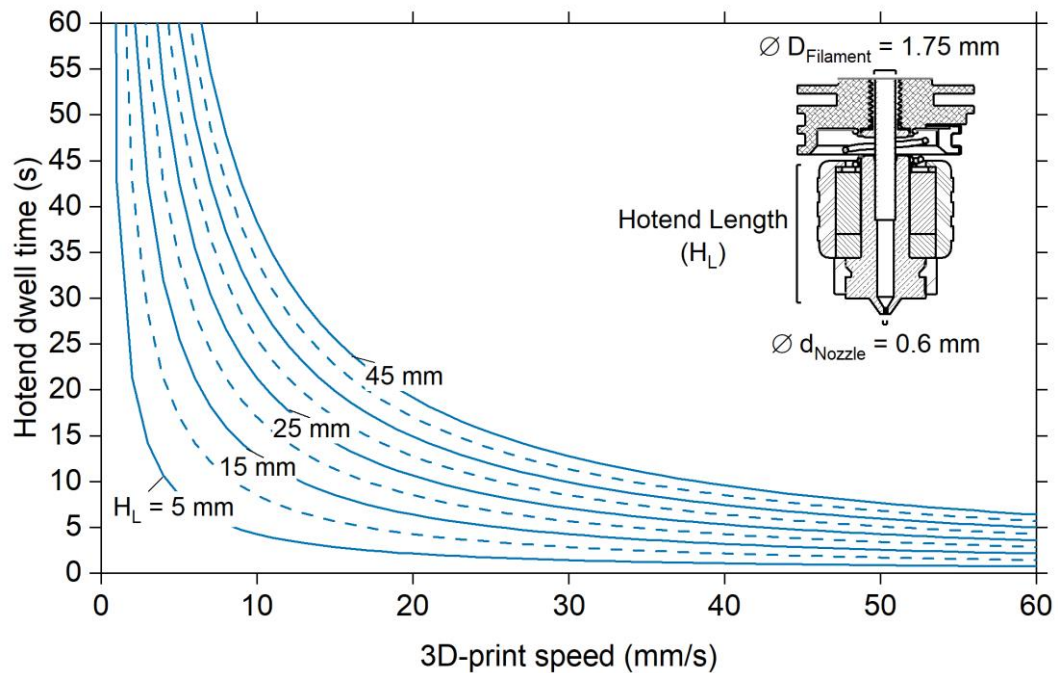


Abbildung 2.2.3.7: Zusammenhang zwischen Düsenverweilzeit und Druckgeschwindigkeit für handelsübliche Hotend-Druckdüsenlängen

In Abhängigkeit der Drucktemperatur lässt sich aus Abbildung 2.2.3.8 der resultierende Vernetzungsgrad des Filaments nach dem 3D-Druckprozess ermitteln. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Drucktemperatur als isotherme vorliegt und das Filament nach dem Austritt aus der Druckdüse abrupt abgekühlt wird, also nach der Ablage auf dem gedruckten Modell nicht weiter reagieren kann. Der Vorvernetzungsgrad lässt sich über die Drucktemperatur entsprechend fein regeln. In der Praxis führten zu hohe Drucktemperaturen allerdings schnell zum Verstopfen der Druckdüse, sodass ein Vorvernetzungsgrad im 3D-Druckprozess von $>10 \%$ aus unseren Erfahrungen nicht anzustreben ist. Bei einer maximalen Düsenverweilzeit von 20 s ergibt sich somit eine empfohlene maximale Drucktemperatur des HM3D-Filaments von $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

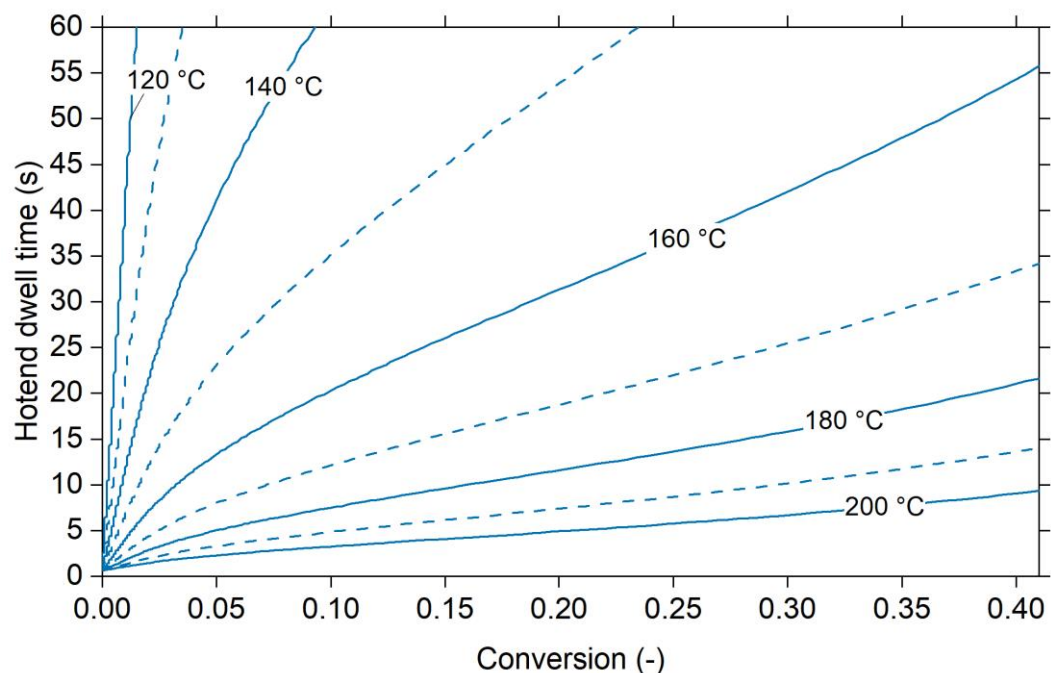


Abbildung 2.2.3.8: Zusammenhang zwischen Düsenverweilzeit und Vernetzungsgrad



Aus den vorherigen rheologischen Untersuchungen und praktischen Erfahrungen wird allerdings eine deutlich niedrigere Drucktemperatur zwischen 93-125°C (Referenzdrucktemperatur: 120°C) für einen ausfallsicheren und gut kontrollierbaren 3D-Druck empfohlen.

Mit der Referenzdrucktemperatur von 120°C und einer Düsenverweilzeit von 20 s beträgt der Vernetzungsgrad des Filaments nach dem 3D-Druck etwa 0,5 %. Die verbleibenden 99,5 % müssen in der Nachvernetzungsreaktion im Ofen umgesetzt werden.

Zweiphasige Vernetzungsreaktion – Nachvernetzung (Ofen)

Zur Bestimmung möglicher Temperatur-Zeit-Profile für die Nachvernetzung des HM3D-Filaments im Ofen, wurden zwei unterschiedliche Ermittlungsverfahren angewandt.

(1) Vernetzungsratenoptimiertes Temperaturprofil: Im ersten Verfahren ist das Ziel eine möglichst schnelle bzw. wirtschaftliche Nachvernetzung zu erreichen. Hierbei wird keine Rücksicht auf die Formstabilität gedruckter Bauteile unter Eigengewicht und thermischen Verzug genommen, weshalb sich dieses Verfahren nur für Aushärtungsprozesse in einem Formwerkzeug eignet.

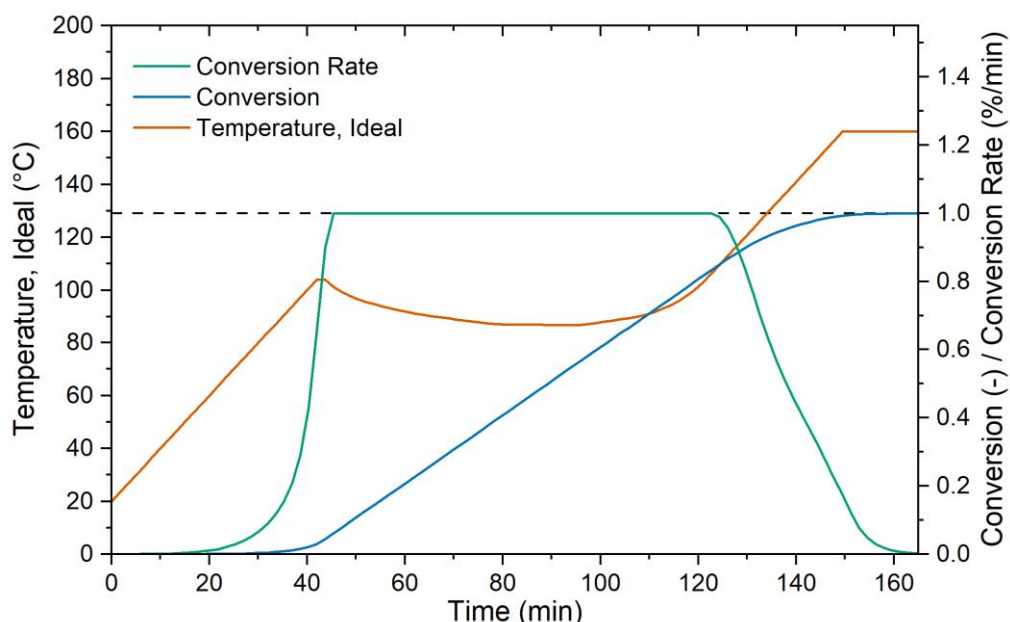


Abbildung 2.2.3.9: Optimales vernetzungsratenoptimiertes Temperaturprofil mit Vernetzungsrate 1 % / min

Mithilfe des KineticsNeo-Vernetzungsmodells wurde zunächst ein ideales Temperaturprofil mit konstanter Vernetzungsrate von 1 %/min ermittelt, siehe Abbildung 2.2.3.9. Als weitere Randbedingung wurde eine maximale Temperaturänderungsrate im Bereich ± 2 K/min gefordert, da diese mit den meisten industriellen Öfen kontrolliert einstellbar sind. Die konstante Vernetzungsrate von 1 %/min erlaubt nach unseren Erfahrungen einen wirtschaftlichen Härteprozess, ohne eine thermische Schädigung des Materials durch zu starke exotherme Reaktionskinetik hervorzurufen. Das ideale Profil wurde dann in einem zweiten Schritt vereinfacht, sodass sich ein Zweistufen-Temperaturprofil ergibt, welches mit einem handelsüblichen Industrieofen ohne komplexe Temperatursteuerung umzusetzen ist, siehe Abbildung 2.2.3.10 und Tabelle 2.2.3.1. Das erhöhte Temperaturplateau liegt mit 160 °C deutlich oberhalb der ermittelten Glasübergangstemperatur, sodass auch nach konventionellen Temperaturermittlungsverfahren eine vollständige Vernetzung des Materials zu erwarten ist. Je nach Bauteilvolumen/-masse muss die Haltedauer bei 160 °C ggf. verlängert werden, um eine vollständige Vernetzung des Bauteils durch die Tiefe zu ermöglichen. Bei handelsüblichen 3D-Druckmodellgrößen $\sim 250 \times 250 \times 250 \text{ mm}^3$ ist mit dem gegebenen Profil eine Vollständige Vernet-



zung zu erwarten. Eine stichprobenartige DSC-Prüfung nach dem hier geschilderten Vernetzungsprofil wies eine vollständige Vernetzung der Probe mit einer Onset-Glasübergangstemperatur von etwa 92°C nach.

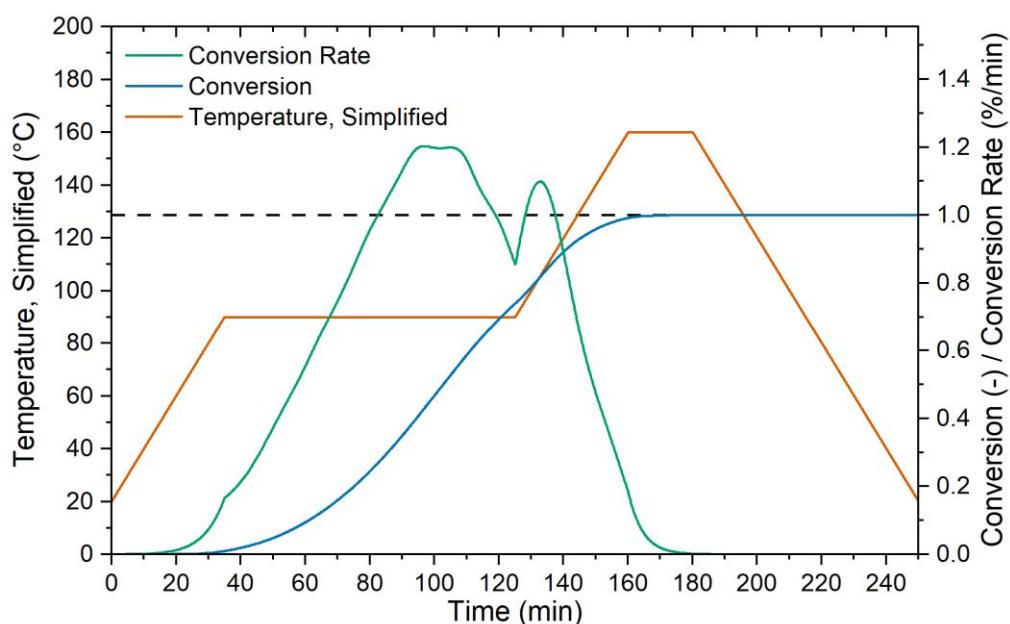


Abbildung 2.2.3.10: Vereinfachtes vernetzungsratenoptimiertes Temperaturprofil mit Vernetzungsrate 1 % / min

Tabelle 2.2.3.1: Vereinfachtes vernetzungsratenoptimiertes Temperaturprofil

Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Heizrate (K/min)	Dauer (min)
20	90	2	35
90	90	-	90
90	160	2	35
160	160	-	20
160	20	-2	70
Total			4 h 10 min

(2) Formstabilitätsoptimiertes Temperaturprofil: Im zweiten Verfahren wird die Formstabilität der gedruckten Modelle unter Eigengewicht gefordert. Dieses Profil eignet sich für Bauteile ohne größere freischwebende Strukturen und Überhänge.

Zur Ermittlung des Temperaturprofils, wurde eine innovative Messmethodik am Rheometer entwickelt. Als Sollgröße dient der Verlustfaktor $\tan(\delta)$, dieser muss während des gesamten Vernetzungszyklus Werte $\tan(\delta) \leq 1$ annehmen. Ein Verlustfaktor von $\tan(\delta) = 1$ beschreibt den Übergang des Materials zwischen dem festen und den flüssigen Zustand. Dieser Übergang wird auch Gelpunkt genannt. Mit Erreichen dieses Punkts wäre das Material nicht mehr formstabil. Die Temperatur darf daher sukzessive nur so langsam erhöht werden, dass die Forderung $\tan(\delta) \leq 1$ erfüllt bleibt.

Als Messaufbau dient ein Platte-Platte-Rheometer des Typs Kinexus Prime Ultra der Firma Malvern (Netzsch) mit einem zylinderförmigen HM3D-Prüfkörper mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 1 mm. Die Probe wird während des Versuchs mit einer Normalkraft von 5 N beaufschlagt. Hinzu kommt eine wechselnde rotatorische Last mit einer Testfrequenz von 5 Hz und einer maximalen Dehnraten von 0,02 %. Die Messung startet bei Raumtemperatur und erlaubt maximale Aufwärmraten von 5 K/min. Um etwas Messabstand zum Gelpunkt zu Gewinnen und das träge Ab-

hängigkeitsverhalten von Temperatur und realen Viskositätsverhalten des massebehafteten Prüfkörpers auszugleichen, wurde die nominelle Forderung $\tan(\delta) \leq 0.8$ am Rheometer als Voraussetzung für eine weitere Temperaturerhöhung gewählt. Die Ergebnisse der Messung (Verlustfaktor und optimales Temperaturprofil) sind Abbildung 2.2.3.12 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass die Überschwinger des Verlustfaktors bei Temperaturänderung den Gelpunkt $\tan(\delta) = 1$ nicht überschreiten. Zusätzlich wurde die sich einstellende Vernetzung entsprechend des KineticsNeo-Vernetzungsmodells aufgetragen für das ermittelte Temperaturprofil aufgetragen. Es ergibt sich insgesamt ein S-Förmiger Vernetzungsverlauf.

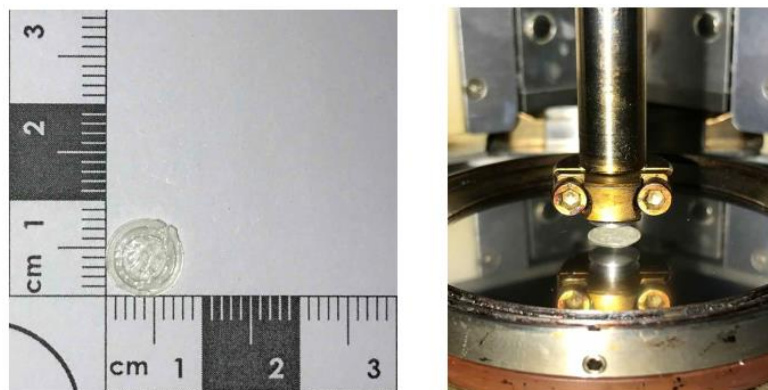


Abbildung 2.2.3.11: Zylinderförmiger HM3D-Prüfkörper (links) und Platte-Platte-Versuchsaufbau am Rheometer (rechts)

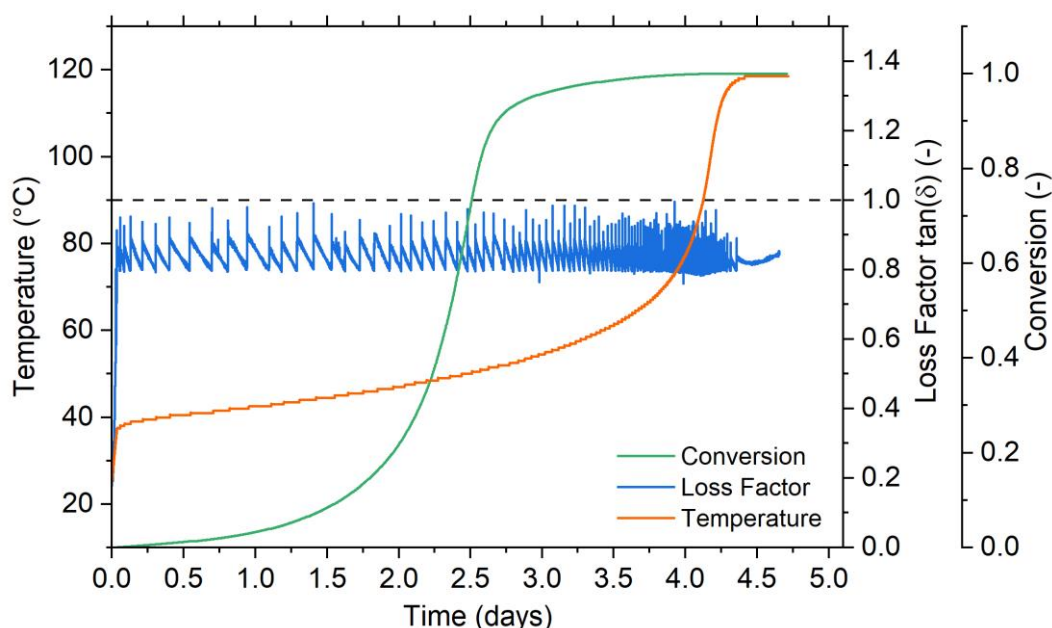


Abbildung 2.2.3.12: Optimales formstabilitätsoptimiertes Temperaturprofil mit Verlustfaktor < 1 unterhalb der Fließgrenze

Zur Nutzung des Temperaturprofils an Industrieöfen, wurde das ermittelte Temperaturprofil vereinfacht. Der Verlauf ist Abbildung 2.2.3.13 und Tabelle 2.2.3.2 zu entnehmen. Zunächst wird die Temperatur von Raumtemperatur bis knapp unter den Gelpunkt bei 38°C erhöht. Hier beginnt langsam die Vernetzungsreaktion. Mit zunehmender Vernetzung verschiebt sich der Gelpunkt hin zu höheren Temperaturen. Entsprechend kann die Temperatur sukzessive über die nächsten Tage erhöht werden, sodass nach etwa 3 Tagen 90 % der Vernetzungsreaktion bei niedrigeren Temperaturen $> 55^\circ\text{C}$ abgelaufen sind. Es folgt die Hochtemperaturphase, bei der die Temperatur bis auf $\sim 120^\circ\text{C}$ erhöht wird. Die gesamte Vernetzungsphase dauert etwa 4 Tage und 20 Stunden. Dies ist aus wirtschaftlicher und energetischer Sicht zwar nicht optimal, erlaubt aber potentiell die formstabile Vernetzung des 3D-gedruckten Bauteils ohne Einsatz zusätzlicher formgebender Werkzeuge. Dieses



Temperaturprofil wurde zur Härtung aller folgenden Prüfkörper und des Demonstratorbauteils genutzt.

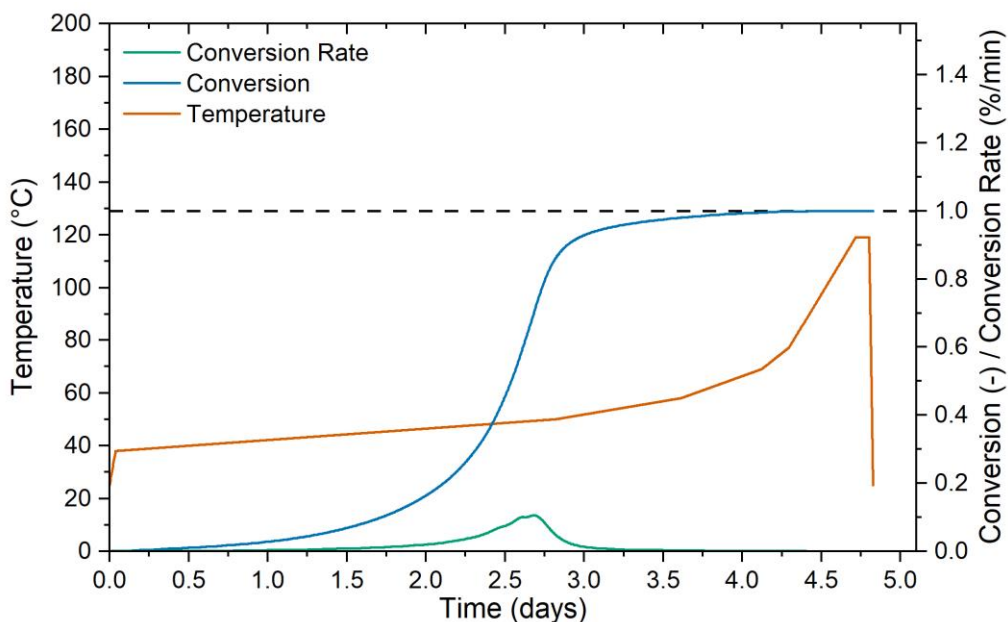


Abbildung 2.2.3.13: Vereinfachtes formstabilitätsoptimiertes Temperaturprofil KineticsNeo-Modell

Tabelle 2.2.3.2: Vereinfachtes formstabilitätsoptimiertes Temperaturprofil

Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Heizrate (K/min)	Dauer (min)
25	38	~0,239	55
38	50	~0,003	4000
50	58	~0,007	1145
58	69	~0,015	735
69	77	~0,03	245
77	119	~0,07	610
119	119	-	120
119	25	~ -2	45
Total			4 d 19 h 55 min

Zur Kontrolle der vollständigen Vernetzung des Materials wurde eine DSC-Messung mit zwei Heizzyklen durchgeführt, siehe Abbildung 2.2.3.14. Zum Ende des ersten Heizzyklus (blau) lässt sich eine Glasübergangstemperatur von 97,5 °C ermitteln. Diese ist etwa 5 °C höher als bei den bisher genutzten schnelleren Härtungsverfahren. Zum Ende des zweiten Heizzyklus (rot) ist die Glasübergangstemperatur um weitere 4 °C erhöht. Dies lässt darauf schließen, dass es ein kleines ungenutztes Vernetzungspotential gibt. Beim Vergleich der beiden Kurven erkennt man ihren bis ca. 150°C parallelen Verlauf. Danach ist eine leichte exothermische Reaktion im ersten Heizzyklus erkennbar. Hier kommt es zur Nachvernetzungsreaktion der Harzkomponenten. Zur weiteren Erhöhung der thermischen Beständigkeit könnte daher die finale Hochtemperaturphase von ~120°C auf etwa 200 °C erhöht werden.

Das entwickelte rheometrische Verfahren zur Ermittlung des formstabilitätsoptimierten Temperaturprofils lässt sich auch auf andere Fertigungsverfahren, z.B. zum formlosen Aushärten von Prepregsystemen im Faserverbundbereich übertragen. Entsprechende Forschungsarbeiten werden gerade am IPC durchgeführt.

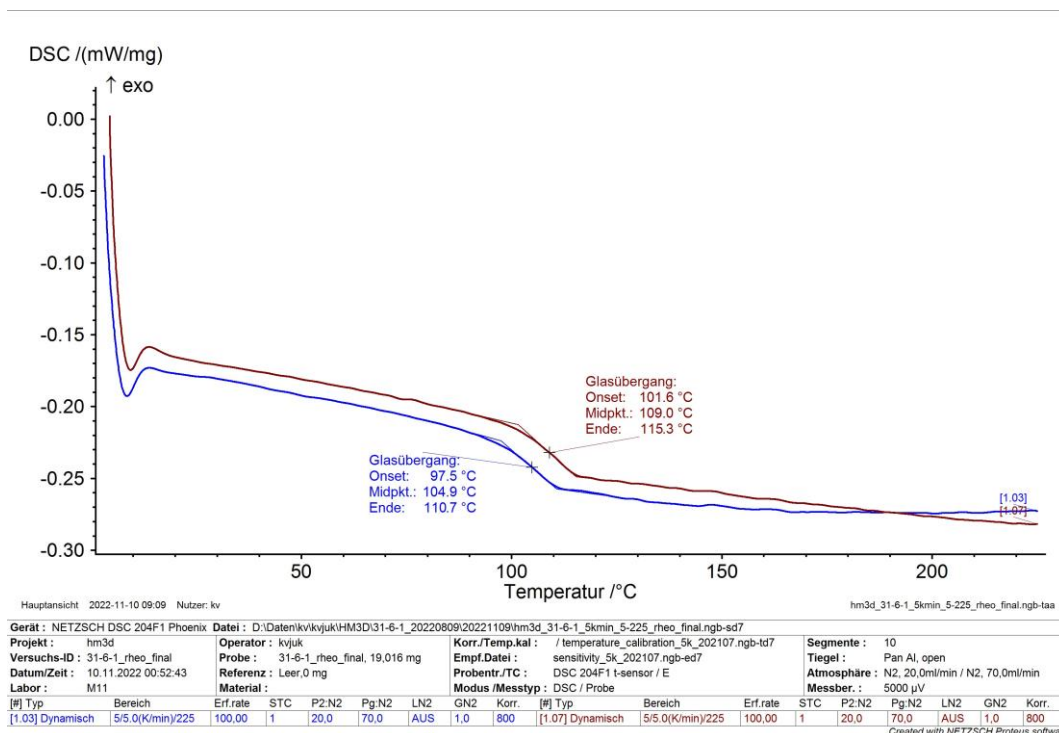


Abbildung 2.2.3.14: DSC-Messung nach Vernetzung mit dem formstabilitätsoptimierten Temperaturprofil. Erster Heizzyklus (blau), zweiter Heizzyklus (rot)

Geometrische Charakterisierung

Zur Qualitätskontrolle erfolgte ein Inline-Monitoring während des Extrusionsprozesses des HM3D-Filaments. Der Filamentdurchmesser beträgt etwa $1,75 \pm 0,05$ mm. Dies entspricht aktuellem Industriestandard. Abbildung 2.2.3.15 zeigt hierfür beispielhaft die Zustandsüberwachung des Filamentdurchmessers über den im Projekt angeschafften 3DEvo Desktopextruder.

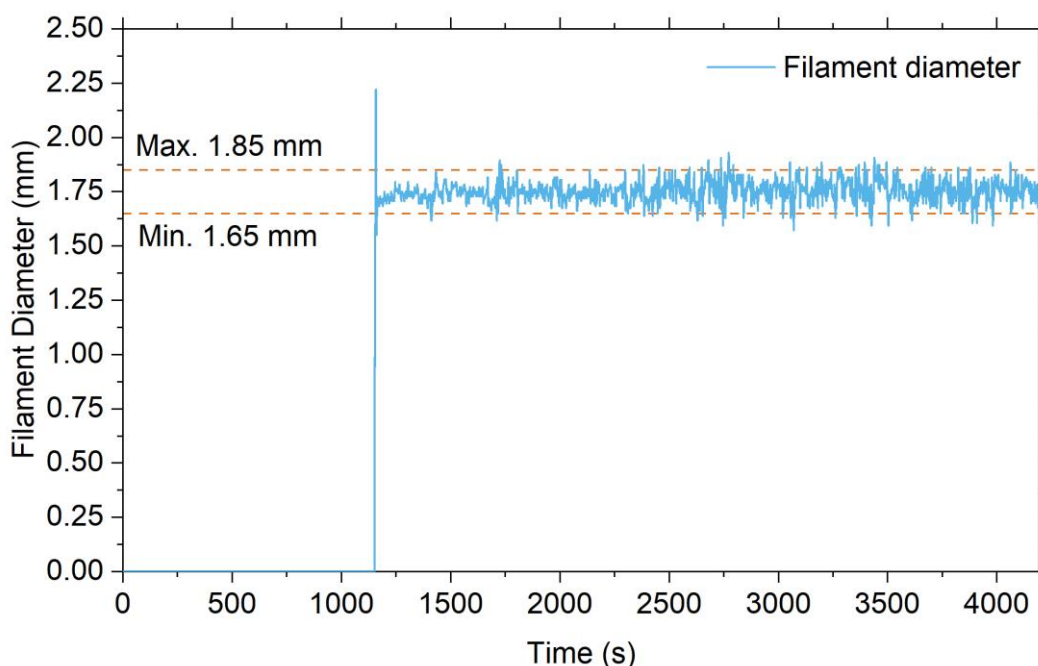


Abbildung 2.2.3.15: Inline-Monitoring des Filamentdurchmessers am 3DEvo Desktopextruder am Beispiel von PLA

Darüber hinaus wurden das Schrumpfungsverhalten und der thermische Verzug des Materials während des Nachvernetzungszyklus dokumentiert. Hierzu wurden Prüfwürfel einer Kantenlänge von 20 mm im FFF-Verfahren gedruckt, vermessen und mit den geometrischen Abmaßen nach der Vernetzung im Ofen (formstabilitätsoptimiertes Temperaturprofil) verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind Abbildung 2.2.3.16, Abbildung 2.2.3.17 und Tabelle 2.2.3.3 zu entnehmen. Der Würfel wurde freistehend auf der Z-Stirnseite stehend gehärtet.

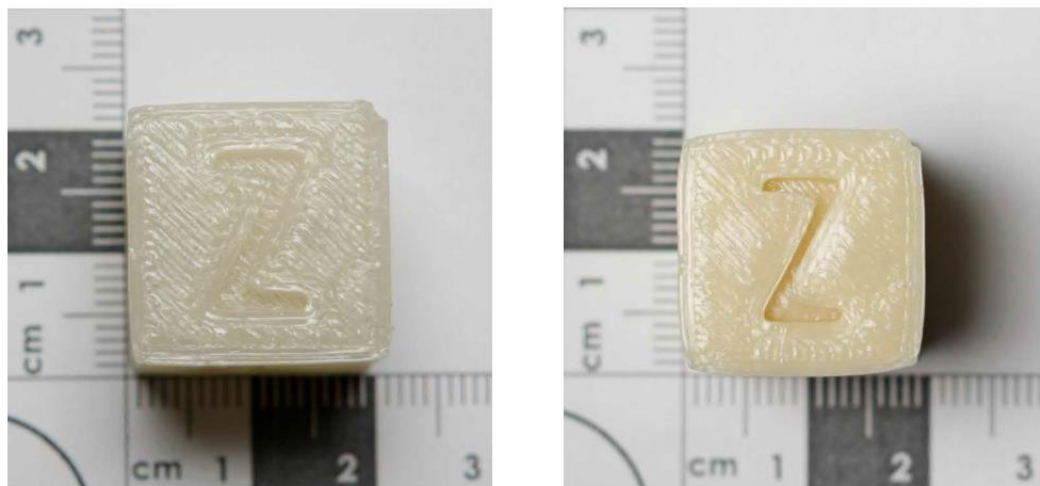


Abbildung 2.2.3.16: Prüfwürfel „Z“-Stirnseite vor (links) und nach (rechts) der rheologieoptimierten Aushärtung

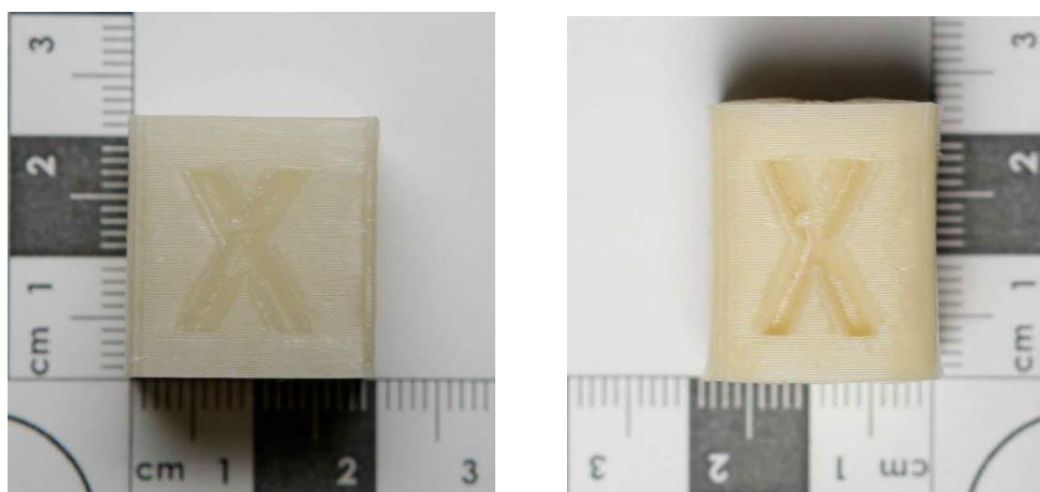


Abbildung 2.2.3.17: Prüfwürfel „X“-Stirnseite vor (links) und nach (rechts) der rheologieoptimierten Aushärtung

Tabelle 2.2.3.3: Geometrieänderung eines Prüfwürfels nach der rheologieoptimierten Aushärtung

Änderung X-Richtung (%)	Änderung Y-Richtung (%)	Änderung Z-Richtung (%)	Änderung Volumen (%)
-6,3	-5,5	22,0	-4,3

Es zeigt sich, dass es trotz des formstabilitätsoptimierten Temperaturprofils zu einer Geometrieänderung am Prüfwürfel kommt. Hierbei sind jedoch mehrere potentielle Ursachen zu unterscheiden. Es fällt auf, dass der Prüfkörper trotz der Änderung der Kantenlängen insgesamt jedoch die Würfel-form beibehalten hat. Es kam entsprechend zu keinem typischen Fließen des Materials. Die Grundsätzliche Überlegung den Gelpunkt des Materials $\tan(\delta) = 1$ während des Vernetzungszyklus nicht zu überschreiten hat entsprechend funktioniert. Betrachtet man nun zunächst die Änderung im Volumen von -4,3 % ist davon auszugehen, dass es zu einer leichten globalen thermisch induzierten Schrumpfung des Materials kommt. Dies ist bei Duomeren infolge der Aushärtereaktion zu erwarten

und könnte durch einen softwareseitigen Skalierungsfaktor im Slicing-Prozess korrigiert werden. Allerdings zeigt sich hierbei eine Besonderheit des HM3D-Materials (ggf. aller FFF-3D-Druckfilamente), da der thermische Verzug Richtungsabhängig vorliegt. So kommt es entgegen der wirkenden Schwerkraft zu einer Verstreckung des Prüfkörpers in Z-Richtung und einer Schrumpfung in X-/Y-Richtung. Dies kann mehrere Ursachen haben. Der Hauptgrund ist aus unserer Sicht in der Kontraktion des Materials entlang der 3D-Druckpfade zu sehen. Durch eine Polymerkettenausrichtung entlang der Druckpfade, durch die zweifache Verstreckung des Materials in der Extrusions- und 3D-Druckdüse, werden innere Spannungen im Material induziert. Dieses Phänomen ist in der Extrusionstechnik auch als „Die-Swelling-Effekt“ bekannt. Die aufgebauten inneren Spannungen lösen sich in Form einer geometrischen Verformung während des Vernetzungsprozesses bei Erweichung des Materials. Auch die bereits angesprochene allgemeine thermische Schrumpfung des Duromers kann hier ein druckpfadrichtungsabhängiges Verhalten aufweisen und diesen Effekt verstärken. Die Triebkraft der geometrischen Verformung ist so stark, dass diese sogar gegen die Schwerkraft (das Eigengewicht des Prüfwürfels) wirkt. Für eine geometrietreue Aushärtung des HM3D-Filaments wird daher entweder eine (Frei-)Formhärtung oder eine rechnerische oder iterative Kompensation des thermischen Verzugs in der Modellplanung empfohlen.

AP 3.5 Modifikation piezoresistiver/elektrischer Werkstoffeigenschaften über SW-CNT-Modifikation

Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) vom Typ Tuball 80 der Firma OCSiAl wurden mittels eines Dreiwalzwerkes vom Typ 120E-250 der Firma Exakt mit einem Gewichtsanteil von 2 gew-% in das niedrigviskose Harz *Flüssigharz* dispergiert. Die Parameter dieses Prozesses sind in der *Tabelle 2.2.3.4* dargestellt. Die Verarbeitung im Dreiwalzwerk erlaubt eine homogene Dispergierung der SWCNTs und verhindert die Bildung von Agglomeraten im Harzsystem.

Diese sogenannte Masterbatch wurde dann zu verschiedenen Anteilen mit Hilfe einer dual asymmetrischen Zentrifuge des Typs DAC 150.1 FVZ der Firma Speedmixer mit dem HM3D-Basisharzsystem vermengt. Aus vorherigen Projekten des IPC ist bekannt, dass ein Gewichtsanteil von 0,1-0,4 gew.-% der SWCNTs im Filament ausreichend für die geforderten piezoresistiven/elektrischen Werkstoffeigenschaften ist. Die Prozessparameter der Filamentextrusion und des 3D-Drucks mussten für das SWCNT-gefüllte Material nicht oder nur gering angepasst werden (siehe Abschlussbericht CT). Abbildung 2.2.3.18 zeigt beispielhaft die Material-Prozessierung von der Masterbatch, über das Filament bis hin zum fertigen Bauteil.

Tabelle 2.2.3.4: Parameter des Dreiwalzwerkprozesses

Schritt	Spalt 1 (µm)	Spalt 2 (µm)	n_1 (U/min)	n_2 (U/min)	n_3 (U/min)
1	120	40	33	100	300
2	40	13	33	100	300
3-7	13	5	33	100	300

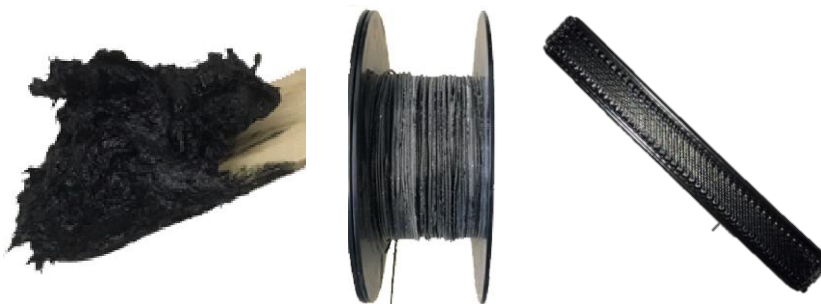


Abbildung 2.2.3.18: SWCNT-Funktionalisierung von HM3D: 2 gew-% SWCNT-Masterbatch (links); mit Talkum bepudertes 0,2 gew-% SWCNT-Filament (Mitte); 3D-gedruckter 0,2 gew-% SWCNT-Biegeprüfkörper (Rechts)



AP 3.6 Prozessanpassung Extrusion an funktionalisierte Komponenten

Ziel des Arbeitspaketes war die Anpassung der Werkstoffformulierung mit Funktionalisierung an den Filamentextrusionsprozess. In der Prozessierung des Polymergranulats haben sich keine signifikanten Änderungen des funktionalisierten Materials (0,1-0,4 gew.-% SWCNTs) gegenüber dem HM3D-Basisgranulat ergeben. Einzig die Viskosität bei Vermengung der Harzkomponenten ist durch den zusätzlichen Partikelfüllstoff leicht erhöht. Die Prozesszeiten in der dual asymmetrischen Zentrifuge (Speedmixer) mussten diesbezüglich allerdings nicht angepasst werden. Änderungen an den Prozessparametern im Filamentextrusionsprozess mussten ebenfalls nicht vorgenommen werden.

AP 3.7 Validierung funktionaler Eigenschaften auf Filamentebene und Prozessoptimierung

Der Nachweis der elektrisch modifizierten Eigenschaften auf Filamentebene wurde stichprobenartig an 0,1-0,4 gew.-% SWCNT Filamenten durchgeführt. Durch Vierletermessung an den Strinflächen eines Filamentstücks der Länge 50 mm, wurden Widerstandswerte unterhalb von $1,0 \times 10^9$ Ohm (ESD-Grenze) ermittelt. Im weichen, unvernetzten Zustand des Filaments ließen sich die Prüfkörper allerdings nicht immer reproduzierbar kontaktieren. Für eine weiterführende, richtungsabhängige Analyse der elektrischen Materialeigenschaften sei daher auf die Analyse der Prüfkörper in Arbeitspaket 4.3 verwiesen.

2.2.4 AP 4 Prozessanpassung FFF-Druck

Im AP 4 „Prozessanpassung FFF-Druck“ wird die Prozessfähigkeit der verschiedenen Duomerfilamente auf Probenebene nachgewiesen. Sowohl modifiziertes als auch unmodifiziertes Filament wird im FFF-Verfahren verarbeitet. Mit den so hergestellten Proben werden die in AP 1 definierten Materialanforderungen bezüglich mechanischer, thermischer, chemischer und physikalischer Eigenschaften validiert. Das Verfahren und die Harzblends werden iterativ aufeinander abgestimmt, so dass in jedem Fall eine wiederholgenaue additive Fertigung mit den neu entwickelten Materialien möglich ist. Abschließend werden die elektrisch modifizierten Eigenschaften des funktionalisierten Filaments auf Probenebene nachgewiesen.

AP 4.1 Erweiterte Versuchsreihe Druckparameter und Eigenschaften auf Probenebene

Im Folgenden werden die mechanischen und thermischen Eigenschaften des HM3D-Materials auf Probenebene untersucht.

Mikroskopie Schliffbilder

Vor den mechanischen Tests am HM3D-Material wurden mikroskopische Schliffbilduntersuchungen durchgeführt, um mögliche Defekte im Material in Folge der Herstellungsbedingungen im FFF-3D-Druckverfahren zu identifizieren. Abbildung 2.2.4.1 (oben) zeigt hierzu quasi defektfreies Schliffbild eines rechteckigen Biegeprüfkörpers. Alle Einzeldruckpfade sind miteinander verbunden und eine Quervernetzung während des Aushärtprozesses könnte wie in den Projektzielen definiert stattfinden. Es sind einzig stochastisch verteilte mikroskopische Poren (Lufteinschlüsse) zu erkennen, wie sie zum Beispiel im Extrusionsprozess oder in Folge von leichter Feuchtigkeitseinwirkung (Ausgasung bei Drucktemperatur) entstehen würden. Abbildung 2.2.4.1 (unten) zeigt ein weiteres Schliffbild an einer anderen Stelle. Hier sind deutlich makroskopische Fehlstellen zu erkennen, die sich im Abstand der Düsenbreite (hier 0,6 mm) systematisch wiederholen. Solche makroskopischen Fehlstellen gilt es durch optimierte Pfadplanung in 3D-Druckprozess zu minimieren, um ein quasi-isotropes Materialverhalten zu ermöglichen und keine festigkeitsreduzierende Sollbruchstellen im Bauteil hervorzurufen. Dies ist ein allgemeines Problem der Pfadplanung im FFF-3D-Druck und stellt kein materialspezifisches Problem des HM3D-Filaments da. Selbst durch ein teilweises Aufschmelzen

des HM3D-Materials im Nachvernetzungsprozess könnten solche größeren Fehlstellen nicht vollständig beseitigt werden, ohne die Fließgrenze des Materials deutlich zu überschreiten. Hierdurch wäre aber die Formstabilität des Bauteils bei freistehender Vernetzung nicht mehr gegeben.

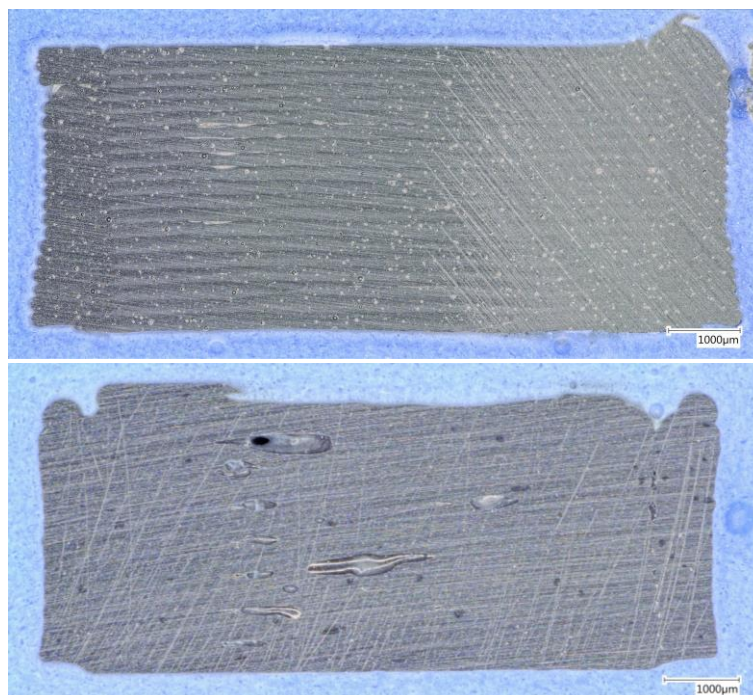


Abbildung 2.2.4.1: Schliffbildaufnahmen eines Prüfkörperquerschnitts. Quasi-defektfrei (oben), Poren infolge mangelnder Schichtanbindung (unten)

Zugversuche

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugprüfungen entsprechend der DIN EN ISO 527-1 mit Dogbone-Prüfkörpern des Typs 1BA durchgeführt. Als Referenzmaterial dienen Prüfkörper aus handelsüblichen PLA Filament des Typs PolyTerra PLA Charcoal Black der Firma Polymaker LLC. Es kam eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick&Roell mit einer maximalen Prüflast von 2,5 kN zum Einsatz. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 0,01 % pro Minute. Die Dehnungsmessung erfolgte über ein Video-Extensometer, etwaige verfälschende Einflüsse durch Verformungen in der Prüfmaschine und den Einspannungen werden dadurch kompensiert. Die zusammenfassenden Ergebnisse sind Abbildung 2.2.4.2, Abbildung 2.2.4.3 und Abbildung 2.2.4.4 zu entnehmen. Es wurden Prüfkörper in 0°- und 90°-Druckpfadrichtung getestet, um die Anisotropie der Prüfkörper validieren zu können. Hierbei verlaufen die 0°-Druckpfade parallel zur späteren Zugrichtung der mechanischen Tests ("best case"), die 90°-Druckpfade verlaufen senkrecht zur Zugrichtung („worst case“).

Abbildung 2.2.4.2 zeigt zunächst deutlich die charakteristischen Unterschiede der beiden Materialien. Das HM3D-Material ist insgesamt etwas steifer (höheres E-Modul) als das PLA, weist dafür aber ein typisch duromeres Spröbruchverhalten ohne ausgeprägte Streckgrenze und eine entsprechend geringe Bruchdehnung auf. Die extrem hohe Bruchdehnung des PLA-Prüfkörpers ist keinesfalls typisch für ein reines PLA-Filament. Aufgrund der schwarz-matten Färbung des PLA-Filaments ist davon auszugehen, dass dieses mit einer unbestimmten Menge bruchdehnungsfördernder Füllstoffe versehen wurde. Die Zugfestigkeit ist etwa doppelt so hoch wie bei PLA. Vergleicht man die Ingenieurskennwerte im Detail (Abbildung 2.2.4.3 und Abbildung 2.2.4.4) lassen sich bezüglich der Anisotropie der beiden Materialien folgende Aussagen treffen: Beide Materialien weisen in Bezug auf die ermittelte Zugsteifigkeit im Dehnungsbereich zwischen 0,05-0,25 % elastischer Dehnung unter Berücksichtigung der Streuung ein nahezu isotropes Verhalten auf. Dies gilt allerdings nicht in



Bezug auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung der Prüfkörper. Hier kommt es bei PLA zu Reduktionen von 24,8 %, respektive 93,1 %. Bei HM3D zu Reduktionen von 35,3 %, respektive 51,2 %. Insbesondere in Bezug auf die Bruchdehnung, weist das HM3D-Material eine deutlich reduzierte Anisotrope auf. Ein quasiisotropes Materialverhalten ist allerdings nicht gegeben. Dies liegt wie bereits an den Mikroskopieschliffbildern gezeigt an 3D-Druckbedingten makroskopischen Fehlstellen in den Prüfkörpern. Diese konnten nicht durch die Quervernetzung des Duromers in der Nachvernetzung vollständig ausgeglichen werden. Das Optimierungspotential liegt hier hauptsächlich in der Anpassung der 3D-Druckparameter und der Entwicklung besserer Slicing-Profile insbesondere zur Herstellung von Standardprüfkörpern, wie Sie zur Polymerprüfung eingesetzt werden.

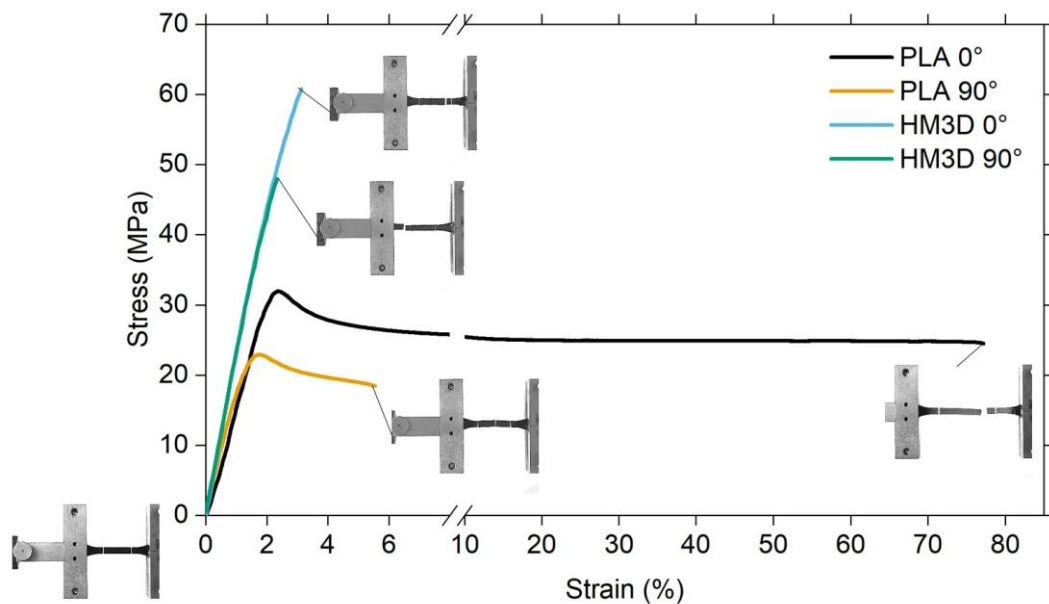


Abbildung 2.2.4.2: Zugversuch Spannungs-Dehnungs-Diagramme

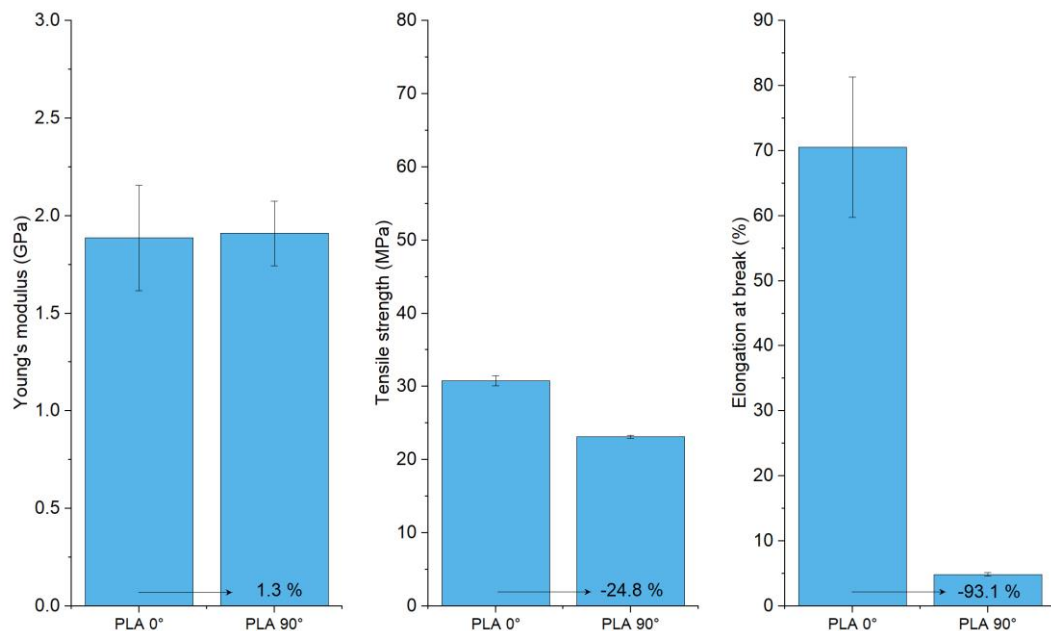


Abbildung 2.2.4.3: Zugversuchsergebnisse von PLA

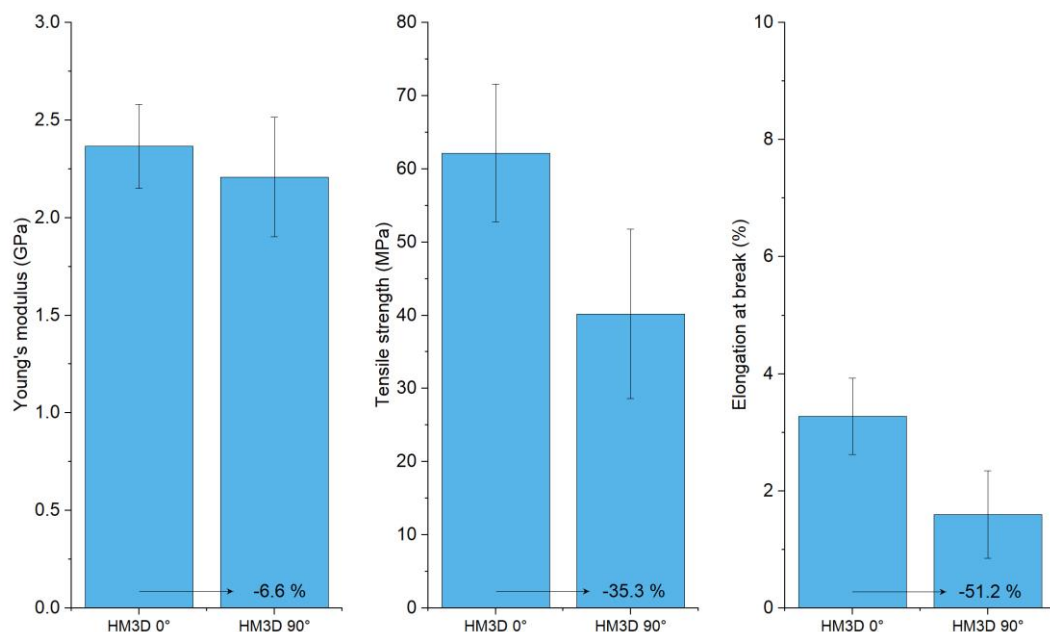


Abbildung 2.2.4.4: Zugversuchsergebnisse vom HM3D

Vergleicht man die mechanischen Zugprüfkennwerte: Zugfestigkeit und Zugsteifigkeit (E-Modul) von HM3D mit Herstellerangaben anderer handelsüblicher thermoplastischer Filamente ergibt sich das in Abbildung 2.2.4.5 gezeigt Bild. Das HM3D-Material reiht sich mechanisch im oberen Bereich der „Standard“-FFF-3D-Druckfilamente ein und erfüllt damit die mechanischen Anforderungen des Lastenhefts. Hoch performante thermoplastische Filamente, welche allerdings auch besondere Anforderungen an den 3D-Drucker bezüglich der Drucktemperatur und Druckraumtemperierung stellen, können allerdings erwartungsgemäß in Bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften nicht erreicht werden.

Die mechanischen Messwerte sind allerdings nicht vollständig vergleichbar, da es keine einheitliche Vorschrift zur Herstellung und verwendeten 3D-Druckparametern zur Herstellung der Prüfkörper gibt. Die von hergestellten Probekörper wurden mit einer recht breiten 0,8 mm Druckdüse hergestellt. Hierdurch steigt die Wahrscheinlichkeit zur Einbringung ausgeprägter Hohlräume und Fehlstellen im Prüfkörper, welche das mechanische Verhalten deutlich verschlechtern. Im direkten Vergleich unserer PLA Messwerte zu den in Abbildung 2.3.4.5 dargestellten idealen Materialkennwerten sind dies -36 % in der Zugfestigkeit und -43 % im Zugmodul. Dies bietet ein hohes Potential für HM3D unter den richtigen Prozessparametern und Prüfbedingungen zu den thermoplastischen Hochleistungsfilamenten aufzuschließen.

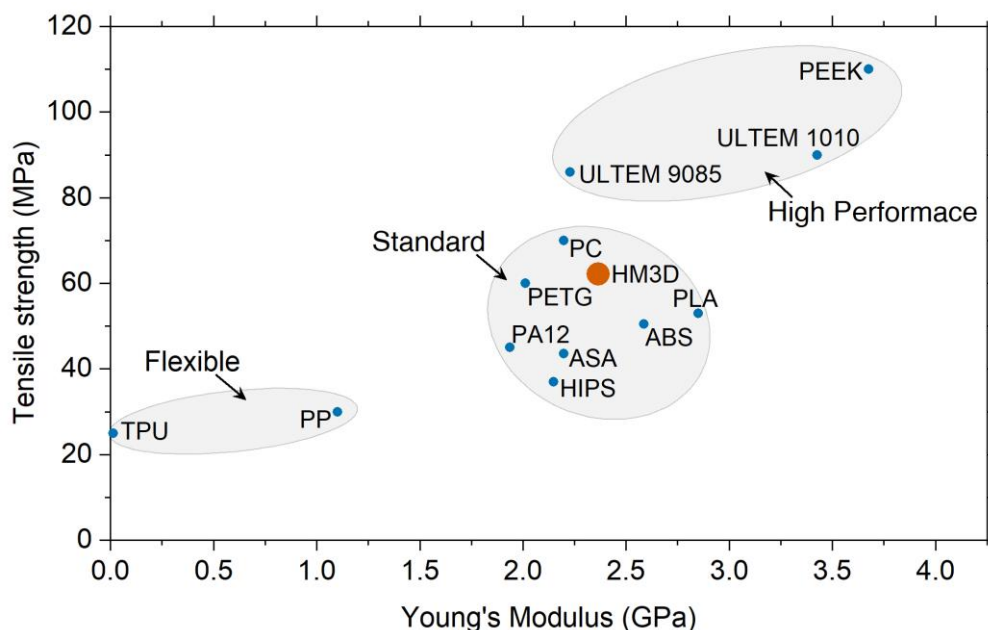


Abbildung 2.2.4.5: Zugversuchsergebnisse von HM3D im Vergleich zu handelsüblichen thermoplastischen 3D-Druckfilamenten

Biegeversuche

Zur weiteren Klassifizierung der mechanischen Eigenschaften wurden 3-Punkt-Biegeprüfungen entsprechend der DIN EN ISO 178 mit Rechteckprüfkörpern der Maße 80 mm x 10 mm x 4 mm durchgeführt. Als Referenzmaterial dienen Prüfkörper aus handelsüblichen PLA Filament des Typs Poly-Terra PLA Charcoal Black der Firma Polymaker LLC. Es kam eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick&Roell mit einer maximalen Prüflast von 2,5 kN zum Einsatz. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 0,2 mm pro Minute. Die Dehnungsmessung erfolgte über den Traversenweg der Prüfmaschine. Die Auflager weisen einen Durchmesser von jeweils 10 mm auf, der Auflagerabstand beläuft sich auf 64 mm. Die zusammenfassenden Ergebnisse sind Abbildung 2.2.4.6, Abbildung 2.2.4.7 und Abbildung 2.2.4.8 zu entnehmen. Es wurden Prüfkörper in 0°- und 90°-Druckpfadrichtung getestet, um die Anisotropie der Prüfkörper validieren zu können.

Abbildung 2.2.4.6 zeigt zunächst deutlich die charakteristischen Unterschiede der beiden Materialien. Aufgrund der hohen Verformbarkeit der PLA-Prüfkörper, wurden die Versuche bei einer maximalen Biegedehnung von 4,5 % unterbrochen. Ein tiefergehender Vergleich der Bruchdehnung wurde entsprechend nicht vorgenommen. Das insgesamt weniger duktile Verhalten von HM3D gegenüber PLA konnte aber auch in den Biegeprüfungen beobachtet werden. Es zeigt sich darüber hinaus, dass das HM3D-Material insgesamt steifer (höheres Biegemodul) als das PLA ist. Im direkten Vergleich der 0°- und 90°-Prüfkörper ist bei HM3D mit -8 % eine deutlich geringere Reduktion der Steifigkeit zu verzeichnen, als bei PLA mit -24,8 %. Dies ist ein Indikator dafür, dass das Duomer inhärente Quervernetzungspotential positive Auswirkungen auf das ansonsten stark ausgeprägte anisotrope Materialverhalten zeigt.

Bezüglich der Festigkeit liegt HM3D um den Faktor 2,4 - 3 über den Ergebnissen von PLA. Selbst die mechanisch weniger belastbaren 90°-Prüfkörper weisen im Mittel höhere Festigkeitswerte als die 0°-PLA-Prüfkörper auf. Insbesondere bei den Festigkeits- und Biegesteifigkeitskennwerten ist bei HM3D noch eine recht große Streuung der ermittelten Kennwerte zu erkennen. Dies führen wir auf eine immer noch optimierungsfähige Druckprozessparameterführung zurück. Defekte und kleinere Inhomogenitäten wirken sich hier negativ auf die Gesamtperformance des Materials aus.

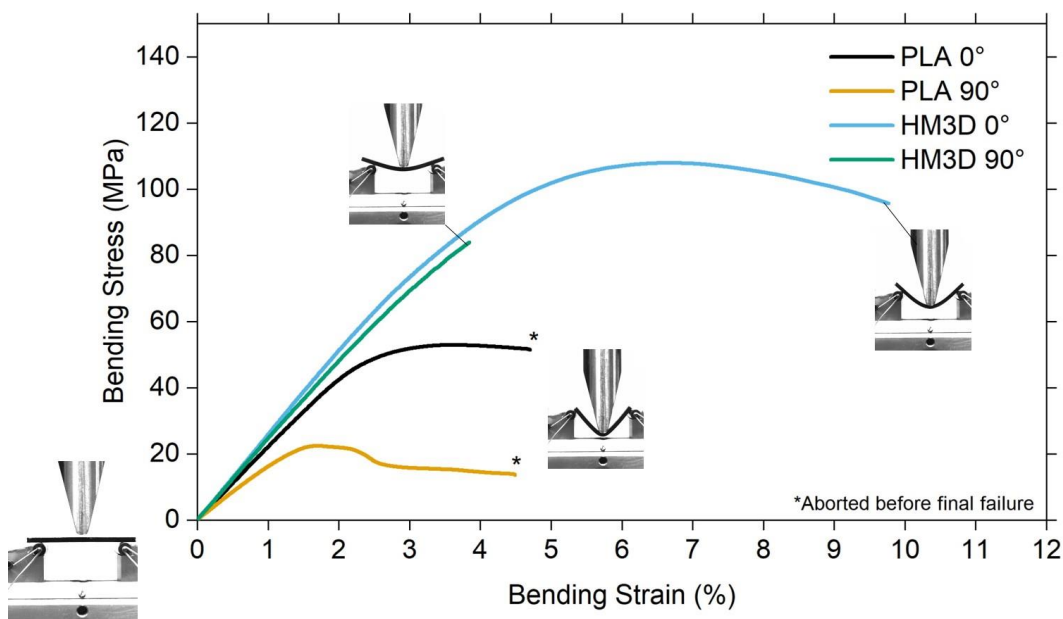


Abbildung 2.2.4.6: Biegeversuch Spannungs-Dehnungs-Diagramme

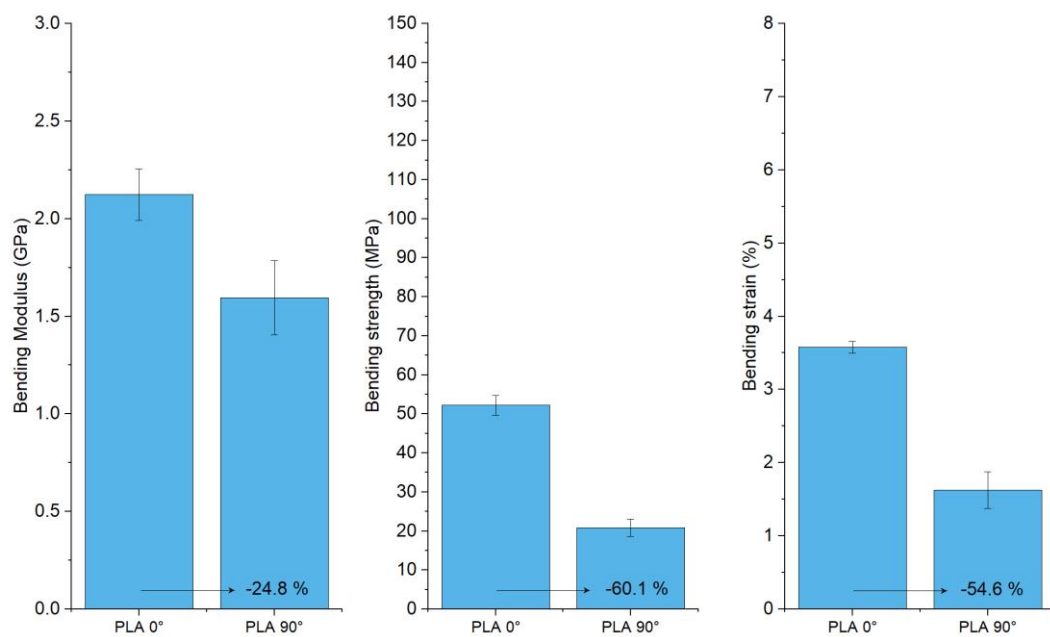


Abbildung 2.2.4.7: Biegeversuchsergebnisse von PLA

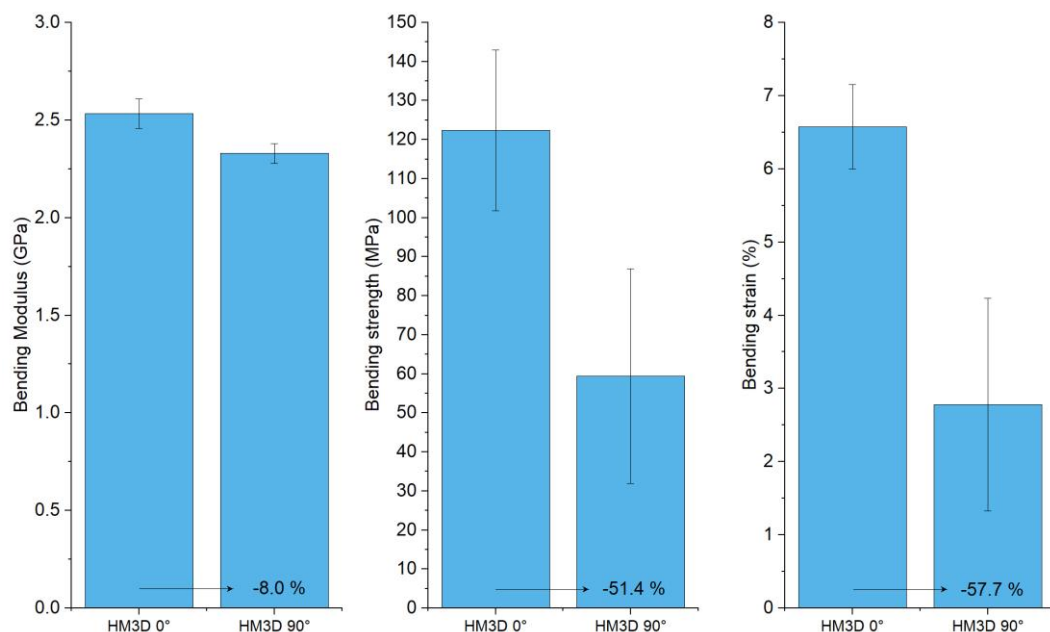


Abbildung 2.2.4.8: Biegeversuchsergebnisse vom HM3D

Bruchflächenanalyse

Wie in den mechanischen Versuchsergebnissen zu erkennen, kommt es bei HM3D trotz des inhärenten Quervernetzungspotentials bei einigen ermittelten mechanischen Kenngrößen zu anisotropen Materialverhaltens. Die Bruchflächenanalyse erlaubt es diesen Umstand zu erklären. In Abbildung 2.2.4.9 sind zunächst Bruchflächen eines 0°- und 90°-Biegeprüfkörpers dargestellt, welche in den mechanischen Tests hohe mechanische Kennwerte erzielen konnten. Es sind hierbei so gut wie keine Fehlstellen und Defekte an der Bruchfläche zu erkennen. Die einzelnen Ablagepfade sind gut aneinander angebunden und eine Quervernetzung zwischen den Polymerketten kann potentiell stattfinden. Dem gegenüber ist in Abbildung 2.2.4.10 ein 90°-Prüfkörper mit niedrigen mechanischen Kennwerten gezeigt. Die Anbindung der einzelnen Pfadlagen ist nicht gegeben und es bilden sich makroskopische Fehlstellen in Form von länglichen Lufteinschlüssen aus. Diese können sich über den gesamten Querschnitt des Prüfkörpers erstrecken, reduzieren den tragenden Querschnitt und induzieren unter Last eine deutliche Kerbwirkung im Material. Die mechanische Leistungsfähigkeit der Probe sinkt. Aufgrund der Belastungsrichtung ist dieses Verhalten hauptsächlich bei den 90°-Prüfkörpern zu beobachten, wodurch sie sowohl das anisotrope Verhalten, als auch die teilweise große Streuung der Kennwerte erklären lässt.

Die makroskopischen Fehlstellen sind zu groß um durch das Quervernetzungsverhalten der Duromere überbrückt zu werden. Zur wirksamen Reduktion des anisotropen Verhaltens im FFF-3D-Druck durch duromere Werkstoffe, müssen diese makroskopischen Fehlstellen verhindert werden. Dies potentiell durch eine Druckparameteranpassung und optimierte Bahnplanung im Slicer möglich. Kommerzielle Slicer-Software bietet hier allerdings noch nicht genügend Freiheiten für den Anwender um eine solche optimierte Bahnplanung (z.B. unter Verwendung eines Ansatzes zur dichtesten Packung paralleler Bahnen) zu ermöglichen.

Entsprechende Bahnplanungsansätze werden aktuell vom IPC verfolgt und sind Bestandteil unserer Forschungsarbeit.

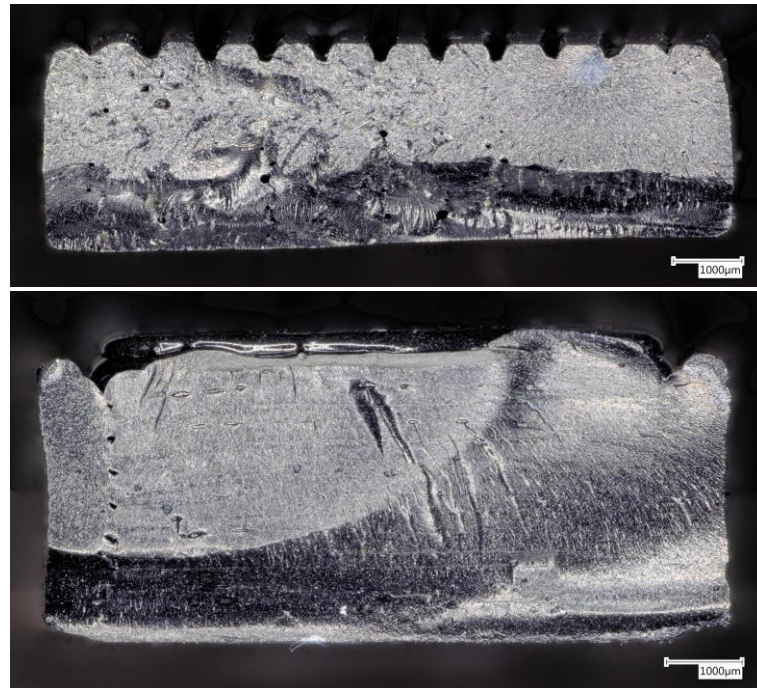


Abbildung 2.2.4.9: Mikroskopie der Bruchfläche eines Biegeversuchs in 0° (oben) und 90° (unten)



Abbildung 2.2.4.10: Mikroskopie typischer Defekte durch additive Fertigung im FFF-3D-Druckverfahren bei einer 90°-Probe

Wärmeformbeständigkeit HDT

Die Wärmeformbeständigkeit (engl. HDT: Heat Deflection Temperature) ist ein Maß für die mechanische Temperaturbelastbarkeit von Kunststoffen. Entsprechend der Prüfnorm DIN EN ISO 75-1 wird ein Rechteckprüfkörper der Maße 60 mm x 10 mm x 4 mm, einem 3-Punkt-Biegeversuch bei konstanter Randfaserspannung von 0,45 MPa (Typ B) ausgesetzt und die Temperatur ermittelt, zu der die maximale Durchbiegung des Prüfkörpers einen definierten vordefinierten Wert übersteigt. Die Heizrate beträgt hierbei 2 K/min.

Für das HM3D-Material sind hierbei zwei Kennwerte interessant. Zunächst die HDT im quasi-unvernetzten Zustand, direkt nach dem 3D-Druck. Die ermittelten Prüfkurven sind Abbildung 2.2.4.11 zu entnehmen. Mit HDT-Werten von 24°C - 27,3°C liegt die Wärmeformbeständigkeit nur knapp oberhalb der Raumtemperatur. Dies ist sinnvoll, da sich das Material so bereits bei Raumtemperatur verarbeiten lässt. Es ist noch fest genug um ohne zu knicken am 3D-Druckextruder gefördert werden zu können, verhält sich aber auch duktil genug, um nicht bei der Förderung im Bowdenzug oder der Drapierung um die Filamentrolle spröde zu brechen.

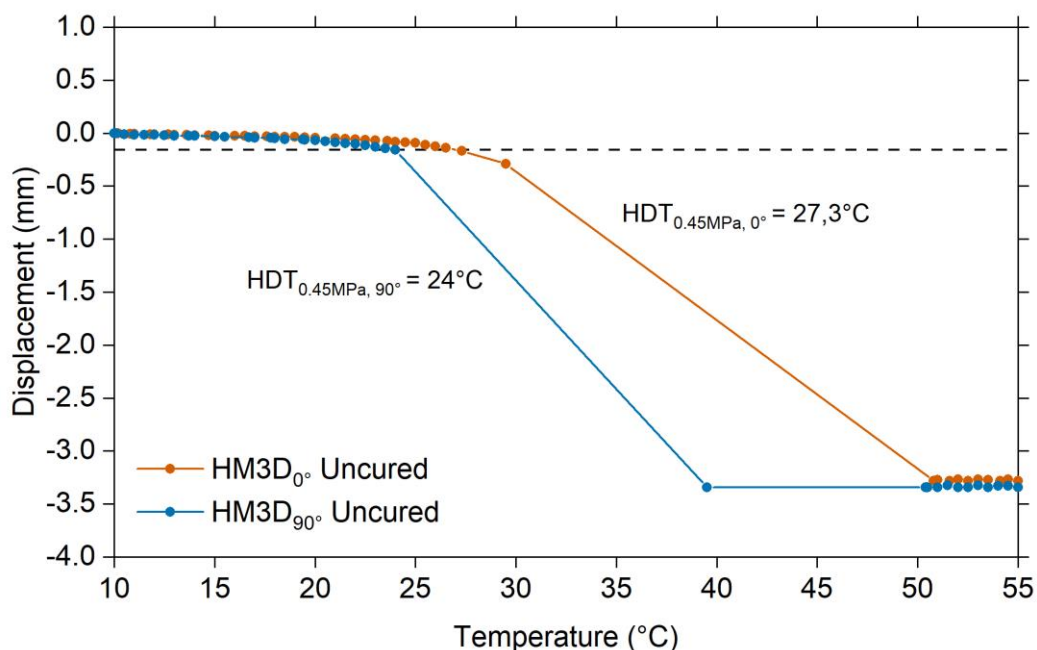


Abbildung 2.2.4.11: Wärmeformbeständigkeit HDT von HM3D vor dem PostCuring

Der zweite interessante Wärmeformbeständigkeitswert ist im ausgehärteten Zustand bzw. nach der vollständigen Vernetzungsreaktion des HM3D-Materials im Ofen zu bestimmen. Der HDT-Wert beläuft sich hier auf 114,5°C – 114,7°C und liegt deutlich über dem Wert im unvernetzten Zustand, siehe Abbildung 2.2.4.12. Er gibt ein Maß für die Wärmeformbeständigkeit fertiger Bauteile.

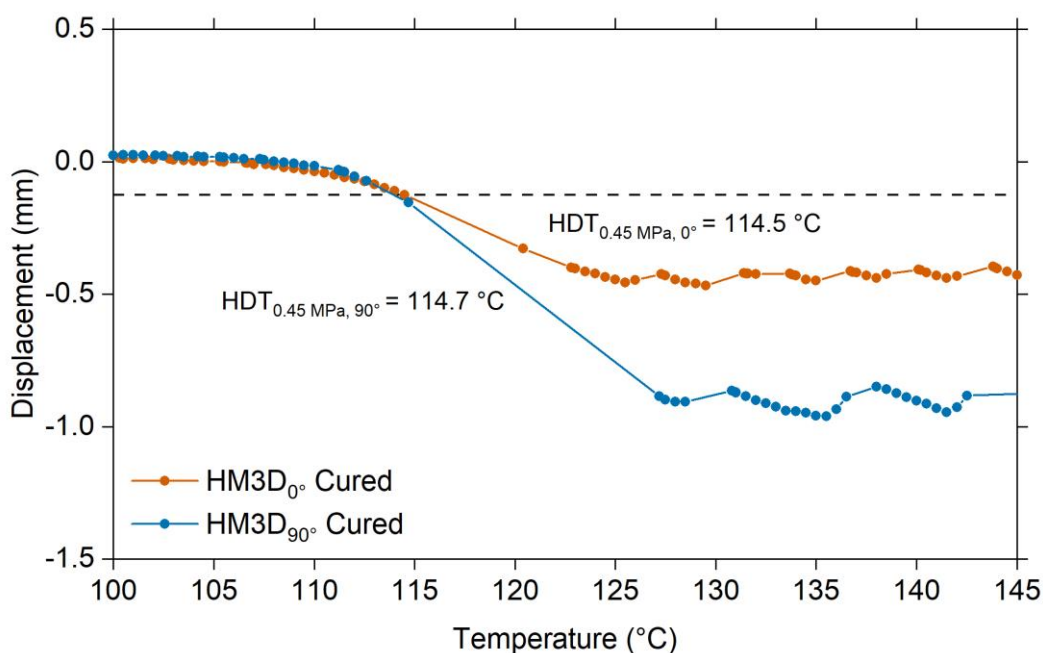


Abbildung 2.2.4.12: Wärmeformbeständigkeit HDT von HM3D nach dem PostCuring

Im direkten Vergleich zu kommerziellen thermoplastischen Materialien ist dieser Wert zwischen den „Standard“- und Hochleistungs-Thermoplasten zu finden. Ein übersichtlicher Vergleich aller bisher ermittelten thermischen Kennwerte (Wärmeformbeständigkeit, Glasübergangstemperatur und Drucktemperatur) findet sich in Abbildung 2.2.4.13.

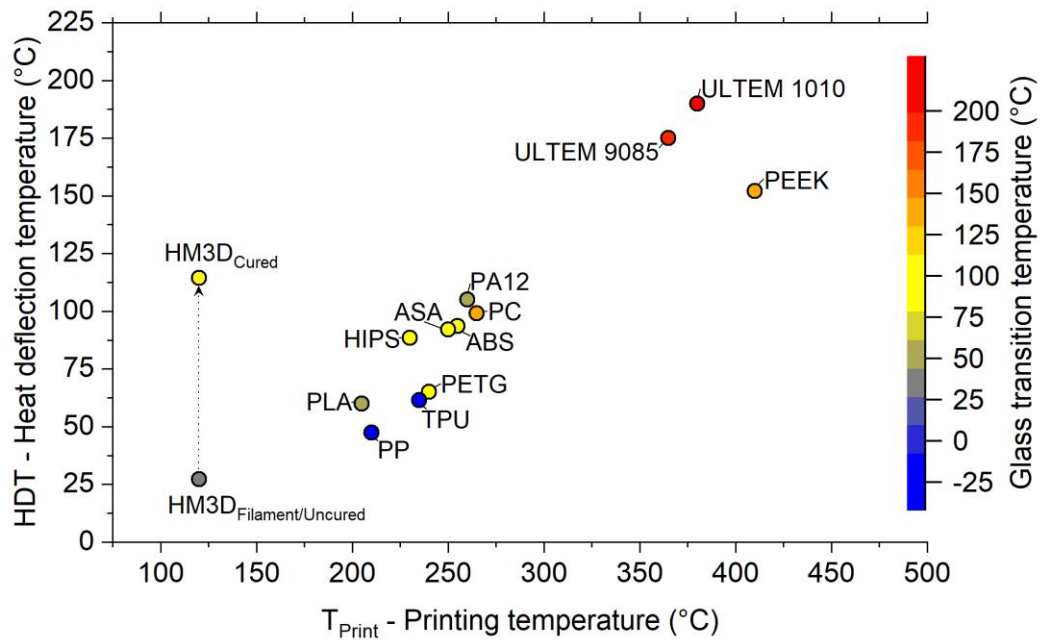


Abbildung 2.2.4.13: Wärmeformbeständigkeit von HM3D im Vergleich zu handelsüblichen thermoplastischen 3D-Druckfilamenten

AP 4.3 Nachweis der elektrisch modifizierten Eigenschaften auf Probenebene

In Abbildung 2.2.4.14 sind die elektrische Leitfähigkeit und spezifischer elektrischer Widerstand für 0,1-0,4 gew.-% SWCNT-HM3D-Material gezeigt. Zur Ermittlung der Kennwerte wurde ein rechteckiger Prüfkörper mit 0°-Infill gedruckt und in die drei Raumrichtungen X, Y, und Z elektrisch Vermessen. Als Vierleitersystem zur Ermittlung des elektrischen Widerstands kam ein Multimeter vom Typ 2601A System Sourcemeter der Firma Keithley zum Einsatz.

Es zeigt sich eine Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Ausrichtung der Druckpfade. In 0°/X-Richtung ist die Leitfähigkeit um etwa zwei Zehnerpotenzen höher als in Dicken/Z-Richtung. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich die SW-CNTs in Richtung des 3D-Druckpfades ausrichten und hier unterbrechungsfreie Leitpfade ausbilden können. Bereits mit 0,1 gew.-%-SWCNT-Anteil können gute elektrische Leitfähigkeiten von $3,2 \times 10^{-5}$ S/m erreicht werden. Durch weitere Zugabe von SWCNTs bis zu 0,4 gew.-% kann die Leitfähigkeit um etwas mehr als eine Zehnerpotenz auf $7,4 \times 10^{-4}$ S/m verbessert werden.

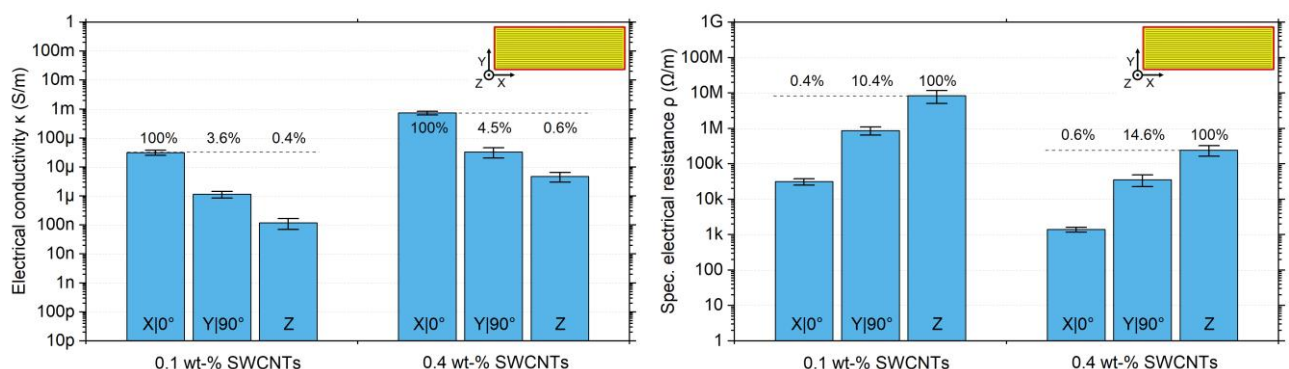


Abbildung 2.2.4.14: Elektrische Leitfähigkeit und spezifischer elektrischer Widerstand für 0,1-0,4 gew.-% SWCNT-HM3D-Filament

Nach der ESD-Norm ANSI/ESD S20, leitet jedes Material mit einem elektrischen Widerstand von höchstens $1,0 \times 10^9$ Ohm statische Elektrizität über seine Oberfläche und kann als elektrisches Erdungssystem eingesetzt werden. Über den spezifischen elektrischen Widerstand, lässt sich näherungsweise errechnen, unter welchen Voraussetzungen diese Bedingung erfüllt ist. Für ein 0,1 gew.-%



%-SWCNT in Z-Richtung, also unter schlechtesten Bedingungen, könnten ESD-Leiter mit einer Länge von bis zu 1190 m eingesetzt werden.

Für typische 3D-Druckbauteile mit einer maximalen Leiterlänge von ≤ 250 mm, würde der elektrische Widerstand mit 0,1 gew.-%-SWCNT je nach betrachteter Raumrichtung zwischen $1,6 \times 10^3$ Ohm (X-Richtung) und $8,5 \times 10^5$ Ohm (Z-Richtung) liegen. Die Anforderungen der ESD-Norm sind entsprechend erfüllt. Je nach avisierten Anwendung ließe sich hier der SWCNT-Anteil noch weiter reduzieren. Potentiell eignet sich das Material in der jetzigen Formulierung aufgrund der guten Leitfähigkeit ebenfalls zur elektrischen Zustandsüberwachung, wie sie am IPC bereits in anderen Projekten umgesetzt wurde. Ein nutzbarer piezoresistiver-Effekt an einem gefüllten HM3D-Material wurde weiterhin in der Veröffentlichung von Drucker nachgewiesen.

Zur besseren Einordnung der elektrischen Messergebnisse, wurden diese mit am Markt verfügbaren ESD-Filamenten verglichen, siehe Abbildung 2.2.4.15. Der spezifische elektrische Widerstand des HM3D Filaments ist richtungsunabhängig um mehrere Zehnerpotenzen geringer als die meisten Konkurrenzprodukte am Markt.

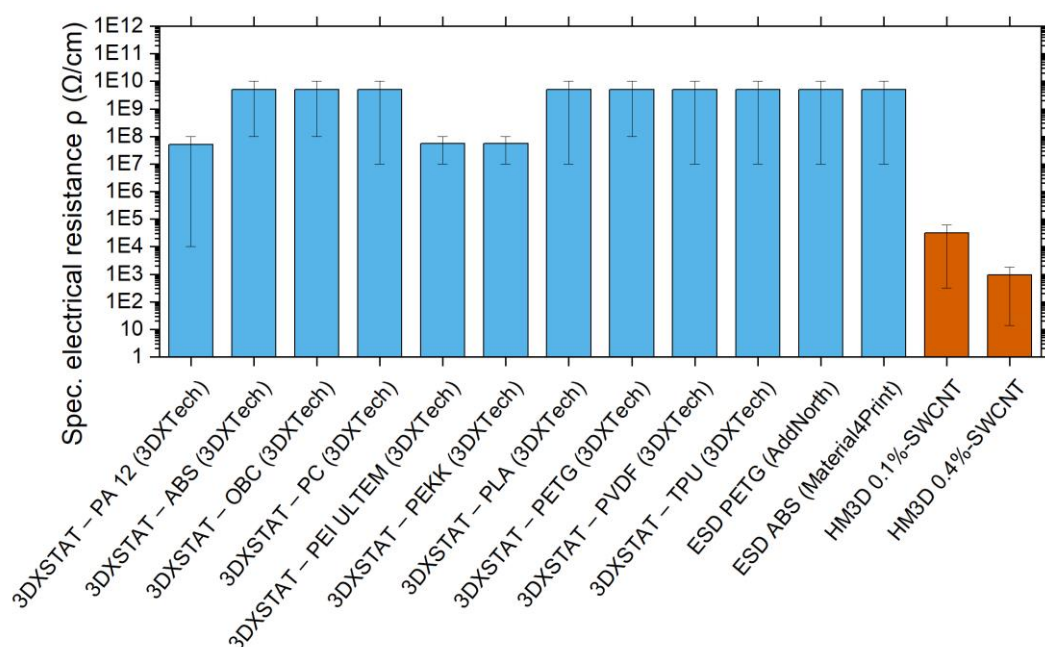


Abbildung 2.2.4.15: Vergleich spezifischer elektrischer Widerstand

2.2.5 AP 5 Realisierung anwendungsnahes Demonstratorbauteil

Im AP 5 „Realisierung anwendungsnahes Demonstratorbauteil“ werden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen AP auf die Fertigung des in AP 1 definierten komplexen Demonstratorbauteils übertragen.

Das so entstandene CAD-Modell wird dann in dem zuvor auf Probenebene validierten FFF-Prozess gefertigt. Das AP 5 wird mit der projektbegleitenden Ökobilanzierung und einer Prozesskostenanalyse zum Nachweis der Wirtschaftlichkeit abgeschlossen. Damit soll demonstriert werden, dass der neuartige Werkstoff ökologisch und wirtschaftlich konkurrenzfähig ist und die angestrebten Vermarktungsstrategien validiert werden.

Als Demonstratorbauteil wurde ein dreiteiliges Elektronikgehäuse gewählt. Das Bauteil weist teilweise komplexe Geometrien auf, welche nicht für den 3D-Druck optimiert sind und erst durch entsprechende zusätzliche Stützstrukturen druckfähig werden. Die Abbildungen Abbildung 2.2.5.1 und Abbildung 2.2.5.2 zeigen das Demonstratorbauteil von der Fertigungsplanung im 3D-Druck-Slicer (Cura) bis hin zum fertigen Bauteil.

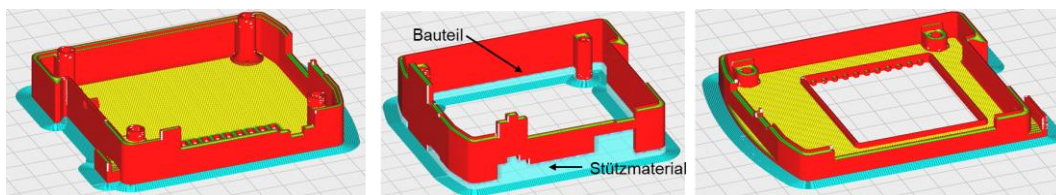


Abbildung 2.2.5.1: Fertigungsplanung des Demonstratorbauteils im 3D-Druck-Slicer (Cura)



Abbildung 2.2.5.2: Fertiges Demonstratorbauteil – Dreiteiliges Elektronikgehäuse

AP 5.3 Validierung Eigenschaften gemäß Lastenheft

Die im Lastenheft festgeschriebenen Eigenschaften konnten von dem entwickelten HM3D-Material erfüllt werden. Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 2.2.5.1 zusammengefasst. Einschränkungen gibt es bei der Lagerung. Diese ist nur gekühlt in der von uns vorgegebenen Zeitspanne möglich, ohne die Reaktivität des Materials zu stark herabzusetzen.

Tabelle 2.2.5.1: Lastenheftvergleich des HM3D-Materials

Eigenschaft	Forderung/ Physikalischer Kennwert	HM3D- Material
Dichte	$\sim 1.15 \text{ g/cm}^3^{**}$	$1,19 \text{ g/cm}^3$
Zugfestigkeit (0°-Richtung)	$\geq 58 \text{ MPa}^*$	62 MPa
Zugsteifigkeit, E-Modul (0°-Richtung)	$\geq 2130 \text{ MPa}^*$	2366 MPa
Glasübergangstemperatur, T_g	$\geq 105 \text{ °C}^*$	100-110°C
Wärmeformbeständigkeit, HDT_{TypB}	$\geq 97 \text{ °C}^*$	114,7°C
Oberflächenwiderstand	$\leq 10^9 \text{ Ohm}^*$ (ANSI/ESD S20)	$\leq 80 \text{ k}\Omega/\text{cm}$ (0,1 gew.-%)
Drucktemperatur	$\leq 230 \text{ °C}^*$	95-125°C
Druckbetttemperatur	$\leq 110 \text{ °C}^*$	Raumtemperatur (RT)
Temperierter Druckraum	Nein*	Nein
Handhabbarkeit / Leicht elastisches Verhalten bei Raumtemperatur	Ja	Ja
Lagerungsfähigkeit	$\geq 3 \text{ Monate}$	$\geq 3 \text{ Monate, Gekühlt}$ $\leq 7 \text{ Tage, RT}$

Referenzen: *3DXTech 3DXSTAT - ABS; **Hexion RIMR 135 - Epoxidharz

Im Zuge des Nachvernetzungsprozesses des HM3D-Materials ergab sich das zunächst unvorhergesehene Problem der Formstabilität eines Bauteils infolge des „Die-Swelling“-Effekts im Extrusions-/3D-Druckprozess. Diesem Formstabilitätsproblem wurde durch Anpassung der Extruderdüsengeometrie, Druckparameter und einem optimierten rheologisch ermittelten Zeit-Temperaturprofil entgegengewirkt. Ein thermischer Verzug ließ sich dadurch nicht vollständig verhindern. Als weitere Option wurde daher ein kostengünstiges und anwendungsorientiertes Freiformverfahren im Salzbett entwickelt (siehe Abbildung 2.2.5.3) und getestet, welches die äußere Formstabilität des Bauteils im Nachvernetzungsprozess gewährleistet. Das verdichtete Salzbett erlaubt es eine Vielzahl

an insbesondere auch hinterschnittigen Geometrien zu stützen. Darüber hinaus ist Salz als Stützmaterial auch aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten heraus sinnvoll. Es lässt sich im Prozess beliebig oft wiederverwenden.

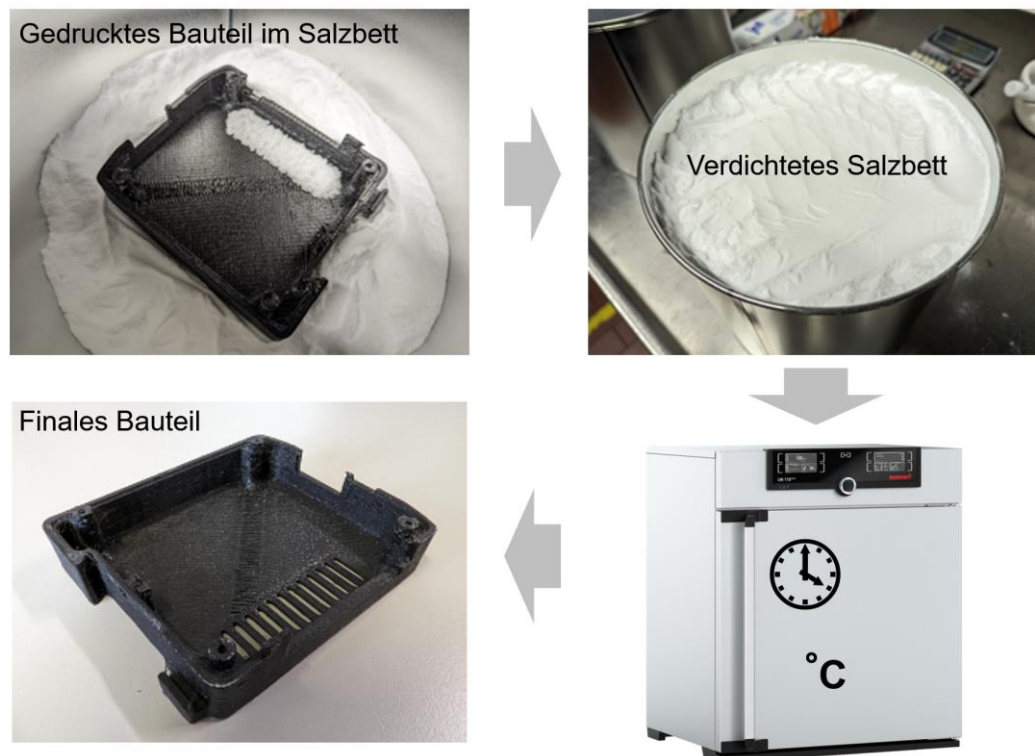


Abbildung 2.2.5.3: Schematisches Vorgehen bei der Freiformhärtung im Salzbett

AP 5.5 Prozesskostenanalyse entlang der gesamten Wertschöpfungskette zum Nachweis der Wirtschaftlichkeit

Die Prozesskostenanalyse wurde seitens des Projektpartners CT im Detail durchgeführt. Das IPC hat entsprechende Informationen zur Prozessierung des Materials und den prognostizierten Energieverbräuchen für eine Fertigung im Labormaßstab bereitgestellt.

2.3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Das Projekt wurde weitgehend gemäß Planung umgesetzt. Die Abweichungen bei den Mittelabrufen ergaben sich aus Anpassungen an den Verlauf des Projekts. Diese wurden in Abstimmung mit dem Projektträger durchgeführt.

Folgende große Investitionen wurden vorgenommen:

- Anschaffung eines Einsschneckenextrudersystems vom Typ Noztek Pro der Firma Noztek wurde hauptsächlich in der Materialformulierungsphase genutzt um eine kostengünstige und schnelle Homogenisierung unterschiedlicher Harzkomponenten in eine Filamentform im Labormaßstab zu ermöglichen.
- Anschaffung eines Extrudersystem vom Typ Composer 450 der Firma 3DEvo. Es erlaubt eine kontinuierliche Filamentfertigung und ein Inline-Monitoring zur Überwachung der Filamentqualität (Filamentdurchmesser, Abzugsgeschwindigkeit etc.) und ist dadurch für die marktreifennahe Produktion von Filamenten und zur Bewertung der Herstellungsqualität geeignet.
- Anpassungen des institutseigenen 3D-Druckers vom Typ Ender 5 Pro der Firma Creality für die Verarbeitung des HM3D-Filaments auf einen Direct-Drive-Extruder umgerüstet und mit einer modernen Ansteuerungshardware und Software versehen.



Weitere Ausgaben teilten sich hauptsächlich auf diverse Materialien sowie Personalkosten auf.

2.4 Notwendigkeit der geleisteten Projektarbeit

Die geleisteten Arbeiten waren zur übergreifenden Charakterisierung der untersuchten duromeren Filamentformulierungen notwendig, und die Ergebnisse können von den Projektpartnern direkt bei allen weiteren themenverwandten Arbeiten berücksichtigt und verwendet werden.

Die beschafften Anlagen und Anlagenumrüstungen waren zum Erreichen der Projektziele notwendig. Alle Anlagen stehen den Projektpartnern über die Projektlaufzeit hinweg zur Verfügung und können für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten genutzt werden. Die geleisteten Arbeiten waren entsprechend angemessen.

2.5 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der Nutzen des durchgeführten Projektes für das Institut besteht neben dem reinen Erkenntnisgewinn aus den durchgeführten Untersuchungen und der Prozessentwicklung unter anderem darin, dass eine polymere Materialklasse in Form von Duromeren für den 3D-Druck erschlossen werden konnte. Es wurde eine neue rheologische Messmethodik zur Temperatur-Zeit-Profil-Ermittlung eines formbeständigen Polymersystems entwickelt. Dieses ist für Duromere nicht nur im Bereich des FFF-3D-Drucks, sondern auch für andere Arten der Freiformhärtung, z.B. von Prepreg-Systemen interessant und kann auf diese angewandt werden, um neue Prozessführungen zu etablieren.

Die Industriepartners CT und LDK streben eine wirtschaftliche Verwertung des HM3D-Materials an. Mögliche aktuelle Verwertungsoptionen sind:

- Direktvertrieb von Filamenten oder Granulaten
- Direktvertrieb kompletter Bauteile in Auftragsfertigung
- Filament- bzw. Granulatvertrieb und Post-Curing als Service.

Auch dem IPC ist es wichtig die Projektergebnisse einem praktischen Nutzen zuzuführen, sodass wir auch über das Projekt hinaus weiter an der Optimierung der Materialformulierung, sowie an Fertigungs- und Verarbeitungsprozessen arbeiten.

Die Forschungsergebnisse und Projekterkenntnisse konnten im Rahmen der Weiterbildung der promovierenden wissenschaftlichen Mitarbeiter Karl Phillip von Berg und Julian Markus Karsten genutzt werden. Darüber hinaus wurde im Rahmen der Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses eine Bachelorarbeit verfasst.

2.6 Fortschritte und Veränderungen auf dem Gebiet des Vorhabens

Das Ziel zur Entwicklung eines FFF-3D-Druckprozesses ohne ausgeprägte anisotrope Materialeigenschaften ist in der Industrie nach wie vor von hohem Interesse. Dem Projektkonsortium sind im Bereich der Materialentwicklung bisher keine vergleichbaren Forschungsprojekte bekannt geworden, die die Entwicklung eines Duromeren-Harzsystems zum FFF-3D-Druck aktiv verfolgen. Das gesamte Umfeld der additiven Fertigung befindet sich allerdings im steten Wandel, und so führen insbesondere innovative Neuerungen im Bereich der Prozessoptimierung, Bahnplanung und Slicer-Entwicklung zu immer höherer mechanischer Performance und wirtschaftlicheren Prozessen. Die im Projekt begonnenen Arbeiten werden daher am Institut in Kooperation mit den Projektpartnern weiter fortgeführt und stetig an die neuen Möglichkeiten des Marktes angepasst.



2.7 Veröffentlichungen

Im Zuge des Projektes wurden nachfolgende wissenschaftliche Veröffentlichungen vom IPC und seinen Projektpartnern getätigt:

- Sven Drücker, Hauke Voormann, Karl-Philipp von Berg, Maximilian Ahrens, Valea Kim Wisniewski, Eike Schröder, Andreas Kehne, Sönke Detjen, Simon Kaysser, Christian-André Keun, Bodo Fiedler. Solid epoxy for functional 3D printing with isotropic mechanical properties by material extrusion. Additive Manufacturing, Volume 55, July 2022, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102797>
- Sönke Detjen, Björn Riecken, Simon Kaysser, Zsolt Kallai, Julian Karsten, Jan Hoppe, Tomasz Konieczny, Michael Hoppe, Andreas Lühring, Peter Bitomsky, Christian-André Keun, Thorsten Schüppstuhl, Bodo Fiedler. Innovative thermoset materials and additive manufacturing processes to minimise mechanical anisotropy in fused and continuous filament fabrication. SAMPE Europe Conference Proceedings, Hamburg 2022
- Sönke Detjen, Björn Riecken, Simon Kaysser, Zsolt Kallai, Julian Karsten, Jan Hoppe, Tomasz Konieczny, Michael Hoppe, Andreas Lühring, Peter Bitomsky, Christian-André Keun, Thorsten Schüppstuhl, Bodo Fiedler. Minimizing mechanical anisotropy in fused filament fabrication through innovative thermoset materials and manufacturing processes. SAMPE North America Conference Proceedings, Seattle 2023

Darüber hinaus wurden im Rahmen der Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses folgende Abschlussarbeiten verfasst:

- Ahrens, M. W. H.: Projektarbeit TUHH, Hamburg 2020 (Betreuer: Drücker, S., Prüfer: Fiedler, B.; Wittich, H.); „Materialformulierung für den Fused Deposition Modeling (FDM) 3D Druck mittels eines Duromeres“
- Albrecht, T.: Bachelorabschlussarbeit TUHH; Hamburg 2022 (Betreuer: Karsten, J.; Prüfer: Fiedler, B.; Wittich, H.); „Fertigungsprozess- und Vernetzungsoptimierung von Hot Melt (HM)3D-Druckfilament“

Weitere Veröffentlichungen insbesondere bezüglich der rheologischen Messmethodik zur Temperatur-Zeit-Profil-Ermittlung eines formbeständigen Polymersystems sind aktuell angedacht. Die Messmethodik soll aber zuvor an anderen weiteren Duomersystemen validiert werden.