

AM Polymer Research GmbH

**Verwendung von Biopolymerwerkstoffen zur ökologischen Prozessoptimierung
des Laser-Sinterns (BiPoL)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen: DBU-AZ 33254/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

AM Polymer Research GmbH

Andreas Wegner

Marc Oehler

FKuR Kunststoff GmbH

Frank-Martin Neumann

Mücahit Üngör

ROWAK AG

Timur Ünlü

Universität Duisburg-Essen (Lehrstuhl für Fertigungstechnik)

Lars Meyer

Ireneus Henning

Gerd Witt

Duisburg, den 29. März 2019



Az	33254	Referat	08	Fördersumme	323.363 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel **Verwendung von Biopolymerwerkstoffen zur ökologischen Prozessoptimierung des Laser-Sinterns**

Stichworte Biopolymere, Laser-Sintern

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
21 Monate	01.04.2017	31.12.2018	1

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	AM Polymer Research GmbH Bismarckstraße 120 47057 Duisburg	Tel	0203/306-4880
		Fax	0203/306-4889
		Projektleitung	Dr. Andreas Wegner

Bearbeiter

Kooperationspartner Universität Duisburg-Essen
 FKUR Kunststoff GmbH
 ROWAK AG

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Die Additive Fertigung und darunter das Laser-Sintern bekommen eine immer größere Bedeutung bei der Herstellung von Serienbauteilen. Ziel des Vorhabens ist es frühzeitig biobasierte Kunststoffe für dieses Verfahren zu entwickeln und somit bereits in der Wachstumsphase des Marktes Materialien ohne Gewinnung aus fossilen Ressourcen und mit besserer CO₂-Bilanz zur ökologischen Prozessoptimierung des Laser-Sinterns anbieten zu können. Hierzu wird die Verarbeitbarkeit verschiedener Biopolymere wie PLA (Polylactide), PBS (Polybutylensuccinat) sowie Bio-Polyamide wie PA6.10 und PA10.10 betrachtet.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur Betrachtung der Biopolymere und Biopolyamide wurden unterschiedliche Vorgehensweisen gewählt. Hierzu wurden in einem ersten Schritt Anforderungslisten hinsichtlich der erforderlichen bzw. zu erreichenden Eigenschaften aufgestellt.

Bei den Bio-Polyamiden wurden verschiedene Grundmaterialien ausgewählt, grundlegend hinsichtlich der für das Laser-Sintern relevanten thermischen Eigenschaften charakterisiert und auf dieser Basis für jede Type ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Pulverherstellung ausgewählt und durch geeignete Methoden zu feinen Pulvern konvertiert. Die erzeugten Pulver wurden hinsichtlich ihrer verarbeitungsrelevanten Pulvereigenschaften untersucht und geeignete Zuschlagsstoffe zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit ermittelt. Mit den aufbereiteten Pulvern wurden Verarbeitungsversuche durchgeführt und die erzielbaren mechanischen und physikalischen Eigenschaften bestimmt. Die Verarbeitungsbedingungen wurden kontinuierlich unter Anwendung statistischer Methoden verbessert, um möglichst optimale Prozesseinstellungen mit maximalen Bauteilkennwerten zu erreichen. Zusätzlich wurden für eines der untersuchten Polymere weitere Maßnahmen zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens untersucht, um durch Hinzufügen von Additiven und anderen Zuschlagsstoffen oder auch anderen Polymeren, dass Verarbeitungsverhalten weiter zu optimieren und ermittelte Problematiken zu lösen. Zur Betrachtung der Biopolymere wie PLA oder PBS wurden nutzbare Polymere mit teilkristalliner Materialcharakteristik ermittelt. Hierzu wurden die Eigenschaften zahlreicher Materialien und Compounds untersucht und auf Basis der Charakterisierung drei Materialien zur Pulverherstellung und für Verarbeitungsversuche ausgesucht. Das Vorgehen hinsichtlich der Verarbeitungsversuche deckte sich hierbei mit dem bei den Biopolyamiden. Abschließend wurden die Ergebnisse ausgewertet und die ökologischen Vorteile bei Nutzung der Biopolymere bilanziert.

Ergebnisse und Diskussion

Die betrachteten Materialien führten teils zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Hinsichtlich der Auswahl der Materialien zeigten die betrachteten Materialien auf Basis der für das Laser-Sintern relevanten Materialeigenschaften eine gute Eignung für den Prozess. Die Pulverkonvertierung offenbarte jedoch ein sehr unterschiedliches Verhalten. Manche Materialien zeigten eine einfache Konvertierung und gute Pulvereigenschaften. Für andere dagegen ergaben sich eine sehr aufwendige Konvertierung und eher schlechte Pulvereigenschaften. Diese konnten jedoch teilweise durch Aufbereitung mit Additiven kompensiert werden. Auch das Verarbeitungsverhalten und die erzielbaren Bauteileigenschaften hängen stark vom Material ab.

Für die Bio-Polyamide und ihre Optimierungen konnte in den meisten Fällen ein robustes Verarbeitungsverhalten und hohe Bauteildichten erzielt werden. Zur Erreichung dieses Verhaltens waren jedoch teilweise zahlreiche Versuche und Optimierung erforderlich. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass die hergestellten Teile zumeist einen merklichen Bauteilverzug sowie teils auch eine deutliche Verfärbung aufwiesen. Die mechanischen Eigenschaften unterschieden sich deutlich zwischen den betrachteten Bio-Polyamid-Typen PA10.10 und PA 6.10. Für PA6.10 konnten hohe E-Modulwerte erzielt werden. Die Festigkeit liegt mit Werten im Bereich 30 – 50 MPa schon deutlich unter dem Spritzgussreferenzwert von 61 MPa. Die Bruchdehnung lag allerdings generell nur im Bereich 1- 2 %. Für PA10.10 konnten deutlich bessere Kennwerte vergleichbar mit den Spritzgusswerten erzielt werden. Auch die Bruchdehnungen liegen mit bis zu 13 % in x-Richtung und bis zu 6 % in z-Richtung auf einem guten Niveau. Für dieses Material konnten wesentliche Punkte der Anforderungsliste erfüllt werden. Hinsichtlich Wiederverwendbarkeit und Verzug sind jedoch weitere Optimierungen erforderlich, welche im Projekt mangels Materiallieferfähigkeit nicht umgesetzt werden konnten. Weitere Optimierungen konnten daher lediglich für das PA6.10 untersucht werden. Durch die umgesetzten Materialmodifizierungen zur Stabilisierung und zur Verringerung des Verzuges konnten hinsichtlich der Mechanik nur geringfügige Verbesserungen erzielt werden. Die Bruchdehnung konnte jedoch unter Verschlechterung des E-Moduls und der Festigkeit auf 6 % in beiden Raumrichtungen gesteigert werden, wobei die Bauteile in diesem Fall eine verstärkte Porenbildung aufweisen.

Bei den Bio-Polymeren konnte im Wesentlichen für das PBS eine Verarbeitbarkeit nachgewiesen werden, während für die beiden untersuchten PLA-Typen trotz verschiedener Maßnahmen zur Optimierung keine robuste Verarbeitung erzielt werden konnte. Für das PBS konnten wie für die Bio-Polyamide hohe Bauteildichten von bis 94 %, eine Festigkeit von 25 MPa und eine Bruchdehnung von 7,3 % in der Bauebene erzielt werden. Die Verarbeitung war jedoch generell schlechter als bei den Bio-Polyamiden, sodass häufiger Prozessabbrüche auftraten. Die erzeugten Bauteile zeigen nach mehreren Optimierungen eine gute Oberflächenqualität und Formhaltigkeit. Generell hat sich gezeigt, dass die Verarbeitung der Bio-Polymere deutlich schwieriger ist, als die klassischer teilkristalliner Polyamide.

Ziel des Vorhabens war die ökologische Prozessoptimierung des Laser-Sinterns. Hierbei hat sich gezeigt, dass sich für Bio-Materialien eine deutliche Reduktion des CO₂-Verbrauchs bei der Herstellung des Materials ergibt. Einsparungen im Bereich 25 – 85 % gegenüber dem Standard-Material für das Laser-Sintern Polyamid 12 können erzielt werden. Somit bergen die betrachteten Materialien ein signifikantes Potential zur Verbesserung der Ökologie beim Laser-Sintern. Einsparungen ergeben sich insbesondere auch im Energieverbrauch beim Laser-Sinter-Prozess um bis zu 34 % bei PBS.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse von Versuchen mit Bio-Polyamiden wurden auf Rapid.Tech 2018 in Erfurt (4.-6. Juni 2018) durch die AM Polymer Research GmbH als Vortrag vorgestellt

Fazit

Im Rahmen des Projektes konnten breit gestreute Erkenntnisse zur Verarbeitung von biobasierten Kunststoffen im Laser-Sinter-Verfahren gesammelt werden. Für einige der betrachteten Materialien konnte eine generelle Verarbeitbarkeit nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch auch, dass die Verarbeitungsbedingungen der Materialien teils noch deutlich optimierungsbedürftig sind. So treten bei allen betrachteten Materialien Verzugserscheinungen auf, welchen auch durch Modifikationen der Werkstoffe nicht ausreichend begegnet werden konnte. Auch die Eigenschaften der erzeugten Bauteile sind in vielen Fällen noch nicht mit denen der verwendeten Ausgangswerkstoffe vergleichbar. Zudem ergeben sich insbesondere bei den Bio-Polyamiden aufwendige Herstellungsbedingungen mit einem geringen Durchsatz und geringer Ausbeute, was den ökologischen Vorteil als biobasierte Stoffe teils wieder kompensiert. Es sind umfangreiche weitere Entwicklungen erforderlich, um die betrachteten Materialsysteme zu kommerziellen ökologisch optimierten Pulverwerkstoffen weiter zu entwickeln.

Inhalt

Projektkennblatt.....	2
Inhalt.....	4
Abbildungsverzeichnis.....	5
Tabellenverzeichnis.....	7
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	8
Zusammenfassung.....	9
Einleitung.....	10
Aufgabenstellung.....	11
Hauptteil.....	12
AP 1: Anforderungen.....	14
AP 2: Materialentwicklung und Charakterisierung.....	15
AP 2.1: Compoundanforderungen.....	15
AP 2.2 Compoundierung.....	15
AP 2.3: Materialcharakterisierung.....	17
AP 2.4 Granulatherstellung.....	25
AP 3: Pulverherstellung.....	26
AP 3.1: Pulverkonvertierung.....	26
AP 3.2: Additivierung.....	27
AP 4: Materialqualifizierung.....	28
AP 5: Bauteilprüfung.....	33
AP 6: Validierung.....	52
AP 7: Nachhaltigkeitsanalyse.....	53
AP 7.1: Pulvererzeugung.....	53
AP 7.2: Compounderzeugung.....	54
AP 7.3: Energieverbrauch im Laser-Sinter-Prozess.....	59
Fazit.....	60
Literaturverzeichnis.....	62
Anhang.....	63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Arbeits- und Zeitplan.....	12
Abbildung 2: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung PA6.10-AO1.....	19
Abbildung 3: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung PA6.10-AO2.....	19
Abbildung 4: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung PA6.10-AO3.....	20
Abbildung 5: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung Bi-PA-4	20
Abbildung 6: Beispielhafte Auswertung einer DSC-Analyse	21
Abbildung 7: DSC-Analyse von Polybutylensuccinat (PBS)	22
Abbildung 8: DSC-Analyse von Ecoflex.....	23
Abbildung 9: MVR-Werte Bio-Polymere, Vergleich PLA-3, PLA-5, PLA-8, PLA-12, PBS-2	25
Abbildung 10: Bauteilgenerierung mit PA10.10 auf 3D-Systems Vanguard HS	28
Abbildung 11: Auswertung Schüttgewicht; Vergleich PA6.10-1, Bi-PA1a, Bi-PA-4 ..	29
Abbildung 12: Auswertung Hausner-Wert; Vergleich PA6.10-1, Bi-PA1a, Bi-PA-4 ..	29
Abbildung 13: Fließverhalten der Prototypenmaterialien	30
Abbildung 14: Mikroskop-Aufnahmen von PLA08, PLA12, PBS und PA12.....	31
Abbildung 15: Unterschiedliches Prozessverhalten bei gleichen Parametern	32
Abbildung 16: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; PA1010	33
Abbildung 17: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; PA1010	33
Abbildung 18: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; PA1010	34
Abbildung 19: Erhöhung des MVR in Folge des thermo-oxidativen Kettenabbaus...	35
Abbildung 20: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; PA6.10-2	36
Abbildung 21: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; PA6.10-2	36
Abbildung 22: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; PA6.10-2	37
Abbildung 23: Auswertung Dichte-Werte; Vergleich PA6.10, Bi-PA1a, Bi-PA-4.....	37
Abbildung 24: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-1a	38
Abbildung 25: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-1a	38
Abbildung 26: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-1a	39
Abbildung 27: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-4	39
Abbildung 28: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-4	39
Abbildung 29: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-4	40
Abbildung 30: Dünnschnittaufnahme einer PBS-Probe	41
Abbildung 31: Dichtemessung nach Archimedes	41
Abbildung 32: Manuell ermittelte Bauteildichte	42
Abbildung 33: Z-Zugproben ohne Fließhilfe (l.) und mit Fließhilfe (r.).....	44
Abbildung 34: Geometrie-Probekörper mit Defekten der ersten Schichten	44
Abbildung 35: PBS Oberflächenrauheit	45
Abbildung 36: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Laserleistung, PBS	46
Abbildung 37: E-Modul in Abhängigkeit der Laserleistung, PBS	47
Abbildung 38: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Laserleistung, PBS	47
Abbildung 39: Mikroskopaufnahme Fädenbildung PLA	48
Abbildung 40: Dichtemessung nach Archimedes mit n-Belichtungen, PLA-8.....	49
Abbildung 41: Dichtemessung manuell mit n-Belichtungen, PLA-8.....	50

Abbildung 42: Stromverbrauch beim Compoundieren in CO ₂ -Äquivalenten und Einsparpotential an Stromverbrauch in CO ₂ -Äquivalenten beim Ersatz von PA12 durch PA6.10.....	56
Abbildung 43: Einsparpotential an Stromverbrauch in CO ₂ -Äquivalenten beim Ersatz von PA12 durch PLA	57
Abbildung 44: Einsparpotential an Stromverbrauch in CO ₂ -Äquivalenten beim Ersatz von PA12 durch PBS.....	58
Abbildung 45: Messung der Energieaufnahme PA12 und PBS.....	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswertung der DSC-Analysen der unterschiedlichen Modifikation des PA6.10-1.....	18
Tabelle 2: MVR-Ergebnisse Bi_PA.....	18
Tabelle 3: Auszug der mittels DSC untersuchten Materialien.....	24
Tabelle 4: Bereinigte Verbrauchspositionen der Pulverkonvertierung pro kg erzeugtem Pulver; Batch je 150 kg.....	27
Tabelle 5: Durchlichtaufnahmen PBS-Proben von 26 bis 44 Watt Laserleistung	43
Tabelle 6: Durchlichtaufnahmen PLA-8-Proben mit n-Belichtungen.....	51
Tabelle 7: CO ₂ -Äquivalente aus dem Stromverbrauch und Stickstoffverbrauch bei der Pulverkonvertierung pro kg erzeugtem Pulver; (1 kWh =0.527 kg CO ₂).....	54

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

3D	dreidimensional
AP	Arbeitspaket
Bi	Bio
bzw.	beziehungsweise
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäische Norm
ggf.	gegebenenfalls
ISO	International Organization for Standardization
MVR	Melt Volume Rate
N ₂	Sickstoff
o.g.	oben genannt
PA	Polyamid
PBAT	Polybutylenadipat-terephthalat
PBS	Polybutylensuccinat
PE-LD	Low-Density Polyethylen
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PLA	Poly lactide
Rz	gemittelte Rautiefe
s.	siehe
Std.	Stunde
Temp.	Temperatur
vgl.	vergleiche

Zusammenfassung

Die Additive Fertigung und darunter das Laser-Sintern bekommen eine immer größere Bedeutung bei der Herstellung von Serienbauteilen. Ziel des Vorhabens BiPol ist es frühzeitig biobasierte Kunststoffe für dieses Verfahren zu entwickeln und somit bereits in der Wachstumsphase des Marktes Materialien ohne Gewinnung aus fossilen Ressourcen und mit besserer CO₂-Bilanz zur ökologischen Prozessoptimierung des Laser-Sinterns anbieten zu können. Hierzu wurde die Verarbeitbarkeit verschiedener Biopolymere wie PLA (Polylactide), PBS (Polybutylensuccinat) sowie Bio-Polyamide wie PA6.10 und PA10.10 betrachtet. Die betrachteten Materialien führten teils zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen.

Für die Bio-Polyamide konnten in den meisten Fällen ein robustes Verarbeitungsverhalten und hohe Bauteildichten erzielt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die hergestellten Teile zumeist einen merklichen Bauteilverzug sowie teils auch eine Verfärbung aufwiesen. Die mechanischen Eigenschaften unterschieden sich deutlich zwischen den betrachteten Bio-Polyamid-Typen. Für PA6.10 konnten hohe E-Modulwerte erzielt werden. Die Festigkeit liegt mit Werten im Bereich 30 – 50 MPa schon deutlich unter dem Spritzgussreferenzwert von 61 MPa. Die Bruchdehnung lag allerdings generell nur im Bereich 1 bis 2 %. Für PA10.10 konnten bessere Kennwerte vergleichbar mit den Spritzgusswerten erzielt werden. Auch die Bruchdehnungen liegen mit bis zu 13 % in x-Richtung und bis zu 6 % in z-Richtung auf einem guten Niveau. Für dieses Material konnten wesentliche Punkte der gestellten Anforderungsliste erfüllt werden. Weitere Optimierungen konnten lediglich für das PA6.10 untersucht werden. Doch die umgesetzten Materialmodifizierungen zur Stabilisierung und zur Verringerung des Verzuges führten nur zu geringfügigen Verbesserungen.

Bei den Bio-Polymeren konnte im Wesentlichen für das PBS eine Verarbeitbarkeit nachgewiesen werden. Ähnlich wie für die Bio-Polyamide konnten hohe Bauteildichten von bis 94 %, eine Festigkeit von 25 MPa und eine Bruchdehnung von 7,3 % erzielt werden. Die erzeugten Bauteile zeigen nach mehreren Optimierungen eine gute Oberflächenqualität und Formhaltigkeit. Generell hat sich gezeigt, dass die Verarbeitung der Bio-Polymere schwieriger ist, als die klassischer teilkristalliner Polyamide.

Ziel des Vorhabens war die ökologische Prozessoptimierung des Laser-Sinterns. Hierbei hat sich gezeigt, dass sich für Bio-Materialien eine deutliche Reduktion des CO₂-Verbrauchs bei der Herstellung des Materials ergibt. Einsparungen im Bereich 25 – 85 % gegenüber dem Standard-Material für das Laser-Sintern Polyamid 12 können erzielt werden. Somit bergen die betrachteten Materialien ein signifikantes Potential zur Verbesserung der Ökologie beim Laser-Sintern.

Im Rahmen des Projektes konnten breit gestreute Erkenntnisse zur Verarbeitung von biobasierten Kunststoffen im Laser-Sinter-Verfahren gesammelt werden. Es zeigte sich jedoch auch, dass die Verarbeitungsbedingungen der Materialien teils noch deutlich optimierungsbedürftig sind, um die betrachteten Materialsysteme zu kommerziellen ökologisch optimierten Pulverwerkstoffen weiter zu entwickeln. Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU-AZ 33254/01) gefördert und durch

die Projektpartner AM Polymer Research GmbH, die Universität Duisburg-Essen, die FKUR Kunststoff GmbH und die ROWAK AG durchgeführt.

Einleitung

Die Additive Fertigung bzw. der 3D-Druck ist bereits für jeden technik-interessierten Menschen innerhalb der Industrieländer ein manifestierter Begriff. Eines dieser 3D-Druck-Verfahren ist ein auf Kunststoffpulver basiertes, mit Laserlicht als Werkzeug arbeitendes Verfahren, welches unter dem Namen „Laser-Sintern“ bekannt ist. Das Laser-Sintern weist nach dem aktuellen Stand der Technik das größte Potenzial auf, die individuelle Serienfertigung mit der Losgröße eins im Bereich der Kunststoffbauteile zu realisieren [1]. Der Markt erfährt seit Jahren ein stetiges Wachstum, was sich durch den vermehrten Gebrauch und der Etablierung der Technologie als Produktionsverfahren exponentiell auf den Materialverbrauch auswirken kann [2]. Das zumeist verwendete Standardmaterial ist ein feinkörniges Polyamid 12 (PA 12), welches durch ein energieintensives Herstellverfahren, einer geringen Wiederverwendbarkeit und der Gewinnung aus fossilen Rohstoffen gekennzeichnet ist [3 bis 6]. Daher ist es das Ziel vieler Forschungsstellen, mögliche Alternativen zum bestehenden Standardmaterial zu finden [7]. Die Suche nach Alternativmaterialien, die aus Biopolymeren bestehen, bleibt jedoch zumeist unbeachtet.

Das Ziel des vorgelegten Projektantrages ist es, auf Biomaterial basierte Kunststoffe als Pulvermaterial für die innovative Technologie des Laser-Sinterns frühzeitig verfügbar zu machen. Dadurch soll bereits im aktuellen Stadium der Etablierung als Fertigungstechnologie die Marktdurchdringung erhöht werden, um folglich fossile Ressourcen zu schonen.

Hierzu soll einerseits der Prototypenmarkt mit einem neuen teilkristallinen Compound-Pulvermaterial basierend auf verschiedenen Biopolymeren wie PLA (Polylactide), PHA (Polyhydroxyalkanoate) und PBS (Polybutylensuccinat) bedient werden. Basierend auf diesen Bestandteilen ist das Compound vollständig biobasiert und damit als nachhaltig anzusehen. Hierdurch soll gegenüber dem Standardmaterial PA 12 durch Vermeidung fossiler Bestandteile die CO₂-Bilanz verbessert und somit eine ökologische Prozessoptimierung des Laser-Sinterns erreicht werden. Durch Reduzierung der Verarbeitungstemperatur sowie der Materialherstellkosten gegenüber PA 12 kann zudem eine Energie- und Kosten-einsparung erzielt werden.

Andererseits sollen zwei biobasierte Konstruktionswerkstoffe Polyamid 6.10 (PA 6.10) und Polyamid 10.10 (PA 10.10), welche sich bereits beim Spritzguss als biobasierte Alternativwerkstoffe für PA 6 und PA 12 etabliert haben, für das Laser-Sintern verfügbar gemacht werden. Gegenüber PA 6 weisen die Materialien eine geringere Wasseraufnahme auf, was die Verarbeitbarkeit und den Vorbehandlungsaufwand reduziert, während sie gegenüber PA 12 eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit zeigen. Ausgangsmaterial beider Polyamide ist Rizinusöl, was bedeutet, dass sowohl das PA 6.10 als auch das PA 10.10 auf nachwachsenden Rohstoffen basieren [8].

Im Rahmen des Projektes sollen die drei beschriebenen Materialien generiert bzw. modifiziert werden, geeignet in Pulver konvertiert und additiviert sowie anschließend

für eine prozesssichere Verarbeitung im Laser-Sinter-Prozess qualifiziert werden. Als Abschluss sollen die Materialien und daraus generierte Bauteile hinsichtlich ihres Potenzials im Bereich des Automobilbaus validiert werden.

Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung des Projektes beschreibt die Vorgehensweise, die aufkommende Umweltbelastung des Laser-Sinterns durch gezielte Materialqualifizierung von Bio-Kunststoffen zu verringern. Dabei werden zwei Ansätze parallel verfolgt: Einmal die Verwendung und Modifikation bereits im Spritzguss etablierter Materialien und die vollständige Entwicklung eines gänzlich neuartigen Prototypenmaterials.

Die ökologische Prozessoptimierung soll dabei durch die Verwendung von Biopolymeren realisiert werden. Dabei steht die Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen im Vordergrund. Zur Realisierung dieser Anforderungen müssen aufgrund der vielen Biopolymere, die in Frage kommen, ausgiebige Voruntersuchungen durchgeführt werden, damit eine aussagekräftige Vorauswahl der vielversprechendsten Materialien erfolgen kann. Innerhalb der Vorauswahl werden von den favorisierten Materialien verschiedene Rezepturen compoundiert, um die Prozesseigenschaften weiterhin zu verbessern und eine Qualifizierung für das Laser-Sintern zu ermöglichen. Potenzielle Energieeinsparungen durch die effizientere Herstellung der Ausgangsmaterialien, sowie ein geringerer Energieverbrauch während der Verarbeitung, sollen dabei die wesentlichen Optimierungen der Materialien aufzeigen.

Hauptteil

Abbildung 1 zeigt den geplanten Ablauf des Projekts. Zunächst sind die Anforderungen an das fertige Material festzulegen. Die Anforderungen werden am Ende des Hauptteils mit dem Projektfortschritt abgeglichen.

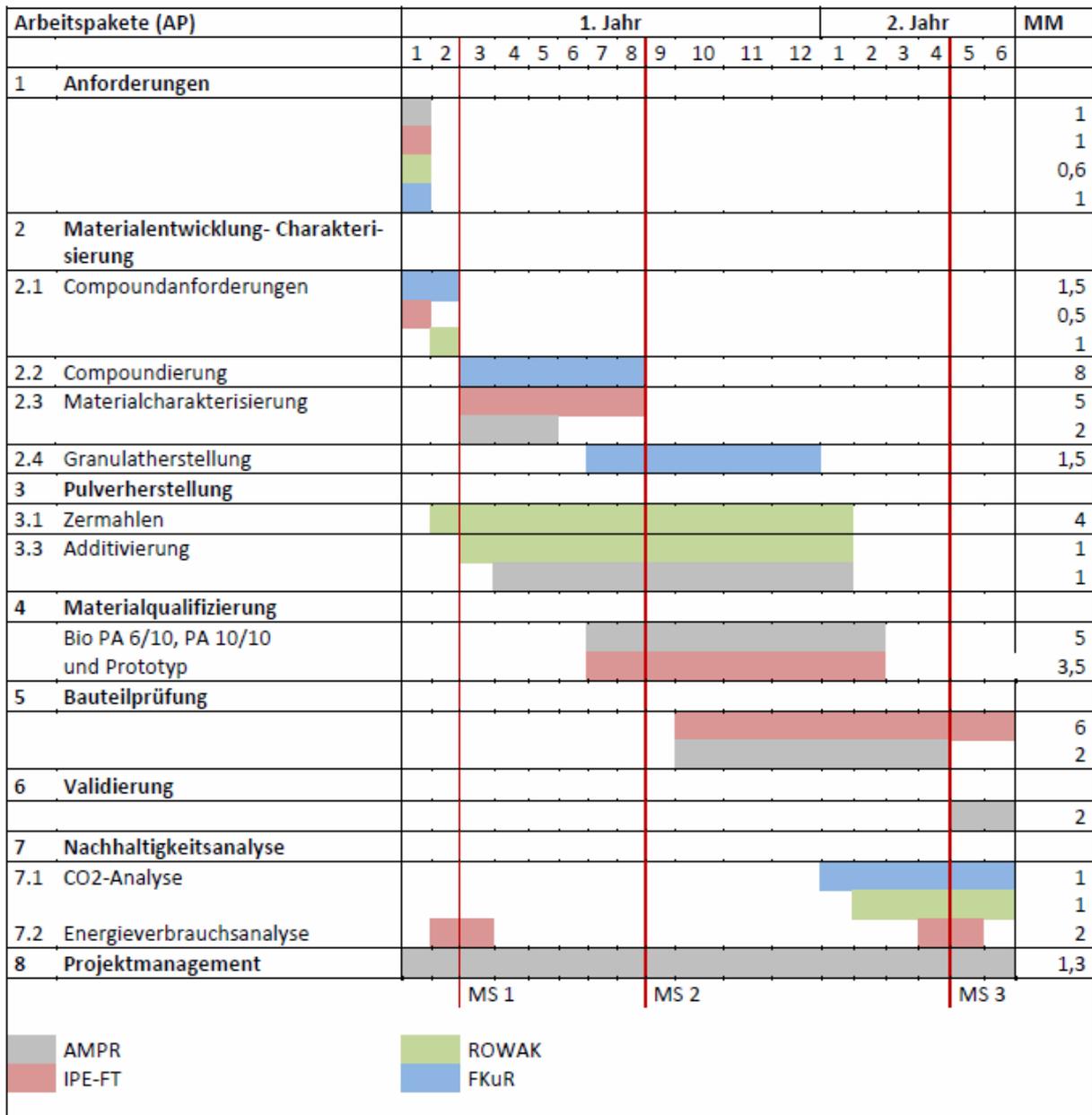


Abbildung 1: Arbeits- und Zeitplan

Die grundsätzliche Vorgehensweise sieht nach der Anforderungsdefinition eine Materialcharakterisierung in Form von Vorversuchen zur grundsätzlichen Eignung eines Materials für das Laser-Sinter-Verfahren vor. Anhand der Ergebnisse der Vorversuche kann festgelegt werden, ob eine Pulverkonvertierung Sinn macht oder ob ein anderes Produkt identifiziert oder ein zusätzlicher Compoundierungsschritt zwischengeschoben werden muss. Dem angeschlossen steht die Pulverkonvertierung, bei der eine möglichst hohe Ausbeute erzielt werden soll. Danach wird das Pulver zunächst analysiert und mit geeigneten Additiven werden die Schüttdichte sowie die Fließfähigkeit verbessert.

Nach Sicherstellung der bestmöglichen Fließfähigkeit werden die Materialien im Prozess getestet. Dabei werden zunächst die Prozessparameter hinsichtlich Temperaturen und Beschichtung festgelegt. Darauf gilt es, geeignete Belichtungsparameter zu finden, um damit Prüfteile zu fertigen, mit denen es möglich ist, die mechanischen Eigenschaften zu testen.

Im Zuge dieser Verarbeitungsversuche sind einige Probleme aufgetaucht, die eine weitere „Schleife“ dieser Vorgehensweise notwendig gemacht hat. Hierbei wurde ein zusätzlicher Compoundierungsschritt durchgeführt und die neu generierten Pulver eingehend nach dem gleichen Schema untersucht.

Der Übersicht halber ist dieser Bericht immer unterteilt in die Kategorie „Bio-Polyamide“ mit denen der Ansatz der Polyamide bei der AM Polymer Research GmbH und „Bio-Polymere“ mit denen der Ansatz der übrigen Werkstoffe seitens der Universität Duisburg-Essen beschrieben wird.

AP 1: Anforderungen

In AP 1 wurden unter Abstimmung aller vorhandenen Projektpartner die grundlegenden Anforderungen erhoben, die der Laser-Sinter-Prozess an die Materialsysteme stellt. Durch die Bewertung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften der zu behandelnden Materialien musste die Überführbarkeit der Ausgangsmaterialien in eine definierte Pulverform erreichbar sein. Notwendig war dabei die Auswahl der zu verwendenden Maschinen sowie die benötigten Verbrauchsmaterialien eines jeden zu erzeugenden Thermoplasten. Nach der Anfertigung eines Pulvers mussten die Eigenschaften wie beispielsweise der Hausner-Faktor, die Schütt- und Feststoffdichte sowie die Schmelz- und Rekristallisationstemperatur ermittelt werden, um eine grundsätzliche Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Der Hausner-Faktor sollte dabei einen Wert von $< 1,2$ aufweisen und eine Schüttgutdichte $> 40\%$ kann als zielführend angesehen werden kann. Der Schmelz- und Rekristallisationspunkt der Materialien sollte möglichst weit auseinander liegen, da durch diese beiden Temperaturen das Prozessfenster definiert wird.

Die Rezyklierbarkeit der Materialsysteme ist auch von der thermischen Materialstabilität abhängig und bildete eine Zielgröße der ökologischen Optimierung. Hierzu gehörten außerdem die Vergleiche hinsichtlich der Anteile an erneuerbaren Ressourcen, der Wirkungsgrad der Pulvererzeugung und die Auffrischrate. Zur Erfüllung der mechanischen Eigenschaften werden prozentuale Angaben erstellt. So ist es verfahrensbedingt üblich, dass im Vergleich zum Campus-Referenzwert Bauteildichten von $> 95\%$ und resultierende mechanische Eigenschaften mit annähernd $> 90\%$ erreicht werden. Die ebenfalls verfahrensbedingten inhomogenen Bauteileigenschaften in Aufbaurichtung werden durch eine Reduktion der Bruchdehnung deutlich. So sind wünschenswerte Bruchdehnungen von mindestens 10% in der Bauebene und 5% in Aufbaurichtung zu erzielen. Gewünscht war eine möglichst homogene Verteilung der mechanischen Eigenschaften, die unabhängig von der Aufbaurichtung des Bauteils ist.

Zur Ergebniskontrolle und Orientierung wurde in AP1 als Arbeitsziel ein Anforderungskatalog erstellt, der in übersichtlicher Form die einzustellenden Eigenschaften der Material- und Werkstoffsysteme definiert. Dieser Anforderungskatalog befindet sich im Anhang.

AP 2: Materialentwicklung und Charakterisierung

AP 2.1: Compoundanforderungen

Zur Auffindung des prozessrelevanten Materialverhaltens wurde mit der thermischen Analyse der Materialien begonnen. Zu diesem Zweck wurden Differential-Scanning-Calometry-Analysen mit unterschiedlichen Heiz und Abkühlraten durchgeführt.

Hierzu wird das Polymer mit einer definierten Heizrate erhitzt, wobei gleichzeitig die dazu benötigte Energie protokolliert wird. Im Nachgang wird die Schmelze wieder definiert abgekühlt, wobei auch hier die benötigte Energie aufgezeichnet wird.

Ziel ist es sowohl die Onset-Temperatur des Aufschmelzens, als auch die Temperatur für den Beginn des Rekristallisationsvorgangs zu bestimmen. Auf diese Weise ergibt sich das Verarbeitungsfenster für den Laser-Sinter-Prozess. Durchgeführt wurden die Versuche mittels DSC 1/700 von Mettler Toledo.

Auf Basis der Anforderungen aus AP1 erfolgte eine Auswahl von mehreren Bio-Polyamid-Werkstoffen für weitergehende Materialuntersuchungen. Dabei wurden folgende Werkstoffe ausgewählt:

- PA6.10 in 3 unterschiedlichen Viskositätsstufen
- PA10.10 in 3 unterschiedlichen Viskositätsstufen

Hierbei wurden Mindermengen von etwa 200g der o.g. Typen bei der AM Polymer Research GmbH bereitgestellt, um die Eignung für das Laser-Sinter-Verfahren zu testen. Als Referenz für die Untersuchungen galt immer das Standard-Laser-Sinter-Material PA12. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass 2 Typen des Werkstoffs PA6.10 sowie eine Type des Werkstoffs PA10.10 potentiell geeignet sind, wobei insbesondere die PA6.10-Typen ein großes Prozessfenster aufwiesen. Die Viskosität bei allen Typen war durchgehend höher, als beim Referenzmaterial PA12.

Nach Vorauswahl und Beschaffung ausreichender Mengen folgte die Pulverkonvertierung bei der ROWAK. Im Anschluss wurden die Pulver eingehend untersucht und Optimierungen hinsichtlich Fließeigenschaften sowie Schüttdichte durchgeführt. Gleichzeitig erfolgten Untersuchungen hinsichtlich der Auswahl geeigneter Fließhilfen.

AP 2.2 Compoundierung

Durch Compoundierung wurden verschiedene Biopolymere an die Randbedingungen des Laser-Sinterns angepasst. Hierzu wurden im Labormaßstab geringe Mengen an Compounds generiert, welche in AP 2.3 analysiert wurden. Ziel war es insbesondere technische Lösungen zur Vergrößerung des Sinterfensters der ausgewählten Biopolymere zu erarbeiten. Eine Möglichkeit liegt darin, den Schmelzpunkt des Materials um einige Grad Celsius zu erhöhen.

Des Weiteren wurden optimierte Polyamid-Rezepturen entwickelt. Es wurde hierzu eine umfangreiche Literaturrecherche im Hinblick der technischen Möglichkeiten zur

Erhöhung des Schmelzpunktes durchgeführt. Dies kann zum Beispiel durch Zugabe eines anderen Polymers oder anderen Modifikationen erzielt werden. Grundlage dieses Ansatzes ist, dass ein zusätzliches Polymer mit dem Bio-Polyamid in Wechselwirkung tritt und dadurch das Schmelzverhalten beeinflusst wird. Die ersten Versuche mit den Polyamid-Typen haben noch gezeigt, dass an den gefertigten Bauteilen eine Verfärbung eingetreten ist, was auf eine zu geringe Wärmestabilität des Polyamids zurückzuführen ist. Hierfür sollen geeignete Wärmestabilisatoren ausgesucht werden. Zudem konnte beobachtet werden, dass die Bauteile sich verzogen haben. Gegen Schwindung und Verzug hat sich die Zugabe von Füllstoffen in der Kunststoffverarbeitung etabliert. Nach Recherche und Beschaffung von geeigneten Blendkomponenten, Füllstoffen und Additiven erfolgte die Herstellung der Compounds. Da für die erste Charakterisierung des Materials eine DSC- und MVR-Untersuchung ausreichend ist, wurde entschieden, die Mustermengen auf einem Laborkneter zu testen. Diese Versuche zeigten allerdings keine nutzbaren Ergebnisse; es traten sehr schnell Verfärbungen ein, was auf einen Abbau zurückzuführen ist. Zudem zeigte sich, dass das Polyamid schnell im Kneter erstarrt. Vor diesem Hintergrund wurde entschieden, die Versuche auf einem Labor-Doppelschneckenextruder durchzuführen. Zunächst wurde das Schneckendesign des Laborextruders für die Verarbeitung von Polyamid angepasst. Im Anschluss wurden 10 unterschiedliche Rezepturen produziert und zur weiteren Untersuchung und Charakterisierung der Firma AMPR GmbH zur Verfügung gestellt.

Weitere Modifizierungen wurden zur Optimierung des Biopolymer PLA durchgeführt. Die ersten Untersuchungen mit diesen Materialien haben gezeigt, dass sie prinzipiell für das Lasersintern geeignet sind. Anhand der DSC-Untersuchungen ist zu erkennen, dass der Rekrystallisationspeak des PLA zu wenig ausgeprägt ist. Das Kristallisationsverhalten kann durch die Verwendung von Nukleierungsmitteln maßgeblich beeinflusst werden. Es wurden geeignete Nukleierungsmittel für dieses System recherchiert und auf ihre Wirksamkeit untersucht. Zudem wurde durch weitere Modifikationen das Sinterfenster der Materialien vergrößert. Hierdurch konnte der Schmelzpunkt um ca. 50°C zu höheren Temperaturen verschoben werden.

Diese Versuche wurden in einem Laborkneter durchgeführt und Mustermengen der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung gestellt. Der Fokus weiterer Optimierung lag wieder bei der Vergrößerung des Sinterfensters und der Optimierung des Aufschmelz- und Kristallisationsverhaltens. Hierzu wurde nun auch PBS nach einer weiteren DSC-Messung als geeignet eingestuft. Für dieses Material wurden nach weiteren Recherchen Möglichkeiten gesucht, um die gewünschte Optimierung zu erzielen. Auf dieser Basis wurden vier Einstellungen getestet und Mustermengen produziert, die der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung gestellt worden sind. Zudem wurde auch auf Basis einer PLA-Type, welches sich auch als geeignet gezeigt hatte, näher untersucht und mehrere Muster mit Modifikationen erzeugt.

Charakterisierung Bio-Polyamide:

Hinsichtlich der Bio-Polyamide konnten durch die Untersuchungen zwei Bio-Polyamid-Typen (im Folgenden: PA6.10-1; PA10.10) als für den Laser-Sinter-Prozess geeignete Polyamide identifiziert werden. Es wurden jeweils 100 kg Material von FKUR Kunststoff GmbH für die Pulverkonvertierung bei ROWAK bereitgestellt. Zusätzlich wurden 150 kg eines weiteren Typs (im Folgenden: PA6.10-2) sowie weitere 50 kg des PA10.10 von ROWAK ergänzend zur Verfügung gestellt. Die drei genannten Werkstoffe können aufgrund ihrer Eigenschaften als für den Laser-Sinter-Prozess geeignet angesehen werden. Darüber hinaus wurden weitere Mustermengen PA6.10 bzw. PA10.10 von verschiedenen Anbietern als potentielle Alternativwerkstoffe für eventuell ergänzende Materialanalysen bezogen. Die Gesamtmenge der zu Pulver produzierenden Materialien betrug 400 kg (siehe AP 3).

Wie eingangs beschrieben, musste bei den Bio-Polyamiden eine weitere Entwicklungsschleife realisiert werden, da sich das Grundmaterial zwar verarbeiten ließ, aber weitere Modifikationen nötig wurden, um gewisse Probleme hinsichtlich Verzug, Verfärbung und Versprödung zu lösen.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die DSC-Ergebnisse für die Temperaturen von Schmelz- und Kristallisationsbereich für verschiedene Laborextrudate mit Stabilisatoren oder Modifikatoren, um die Ursachen für die beschriebenen Verarbeitungsprobleme zu beseitigen. Dabei sollte das Prozessfenster vergrößert werden, um den Verzug zu reduzieren, und der thermo-oxidative Kettenabbau unterbunden werden, um Versprödung und Verfärbung zu beseitigen bzw. zu minimieren. Als Referenz ist in der letzten Zeile das PA6.10-1 aufgeführt, welche das Ausgangsmaterial für die Compounds darstellt.

Tabelle 1: Auswertung der DSC-Analysen der unterschiedlichen Modifikation des PA6.10-1

Material	Schmelzbereich			Kristallisationsbereich		Prozessfenster
	Onset Temp.	Peak Temp.	Enthalpie	Onset Temp.	Peak Temp.	Differenz Onset
	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[K]
PA6.10-1	215,63	222,93	63,4	196,63	192,56	19,00
BI-PA 1a	217,62	224,82	61,85	211,89	204,21	5,73
BI-PA 2a	215,8	225,06	58,54	211,48	206,87	4,32
BI-PA 2b	216,89	224,72	57,8	210,94	205,45	5,95
BI-PA 3	214,76	224,92	55,36	211,29	205,46	3,47
BI-PA 4	214,16	222,75	57,59	192,05	188,65	22,11
BI-PA 5	217,19	224,16	58,61	211,34	202,56	5,85
BI-PA 6	218,17	224,74	56,13	205,52	199,26	12,65
BI-PA 8	217,76	224,72	59,58	198,56	196,5	19,20
BI-PA 9	217,06	225,00	54,75	198,33	196,04	18,73

Bei Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die unterschiedlichen Formulierungen sehr starke Auswirkungen auf das Prozessfenster haben. Da eine Vergrößerung des Prozessfensters angestrebt wird, schieden bereits Bi-PA 1a bis 3 sowie Bi-PA 5 und 6 aus der Vorauswahl aus. Das größte Prozessfenster verspricht das Bi-PA 4. Hier wird eine Vergrößerung des Prozessfensters von über 3 K erreicht.

Weiterhin wurde die Viskosität des Materials untersucht. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2: MVR-Ergebnisse Bi_PA

Material	Frisches Granulat		24H Alterung, N2, 205 °C		55H Alterung, N2, 205 °C	
	Mittelwert	Std.-Abweichung	Mittelwert	Std.-Abweichung	Mittelwert	Std.-Abweichung
	[cm ³ /10 min]					
PA6.10-1	52,612	0,393	-	-	-	-
BI-PA 1a	79,031	3,533	68,53	3,728	38,828	1,829
BI-PA 1b	69,954	4,687	54,934	3,02	26,848	1,813
BI-PA 2a	56,004	2,268	-	-	-	-
BI-PA 2b	46,401	2,127	-	-	-	-
BI-PA 3	43,804	1,576	-	-	-	-
BI-PA 4	48,799	2,55	40,259	2,557	Düse verstopft	
BI-PA 5	15,19	0,619	-	-	-	-
BI-PA 6	6,14	0,328	-	-	-	-
BI-PA 8	29,313	1,192	35,171	1,433	26,599	0,99
BI-PA 9	20,728	0,808	-	-	20,249	0,865

Dabei wurden die Verweilzeiten im Ofen bei Stickstoffspülung gemäß typischer Prozesszeiten beim Lasersintern gewählt, wobei mit 55 Stunden das absolute Maximum erreicht war.

Beim Bi-PA 4 ist nach 24 Stunden nur eine sehr geringe Änderung des MVR von 48,8 auf 40,3 cm³/10 min zu messen. Nach 55 Stunden hingegen verstopfte die Düse bei der Messung.

Da der Wert für die Verweilzeit eines typischen Laser-Sinter-Prozesses jedoch wenig Veränderung zeigt, wurde beschlossen, mit dem Bi-PA 4 fortzufahren und ein Compound zu erstellen, um dieses nach anschließender Pulverkonvertierung im Laser-Sinter-Verfahren zu testen.

Zusätzlich hierzu sind verschiedene Additive zur Stabilisierung ausgewählt worden. Versuche in Form von Ofentests zur Beurteilung der farblichen Veränderung des Materials wurden durchgeführt und sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

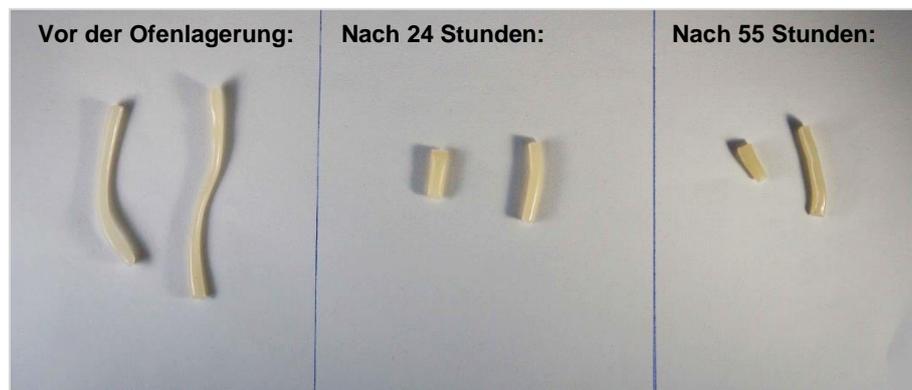


Abbildung 2: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung PA6.10-AO1

In Abbildung 2 und Abbildung 3 sind mit PA6.10-AO1 und PA6.10-AO2 zwei verschiedene Additivierungsstufen eines Additivs und in Abbildung 4 ein weiteres Additiv getestet worden.

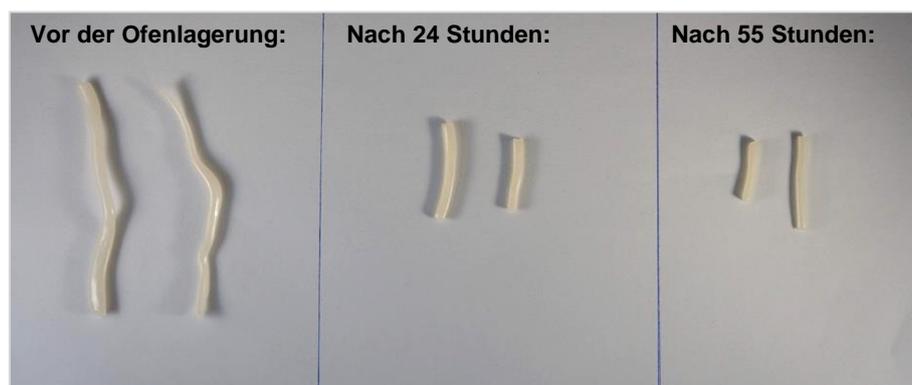


Abbildung 3: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung PA6.10-AO2

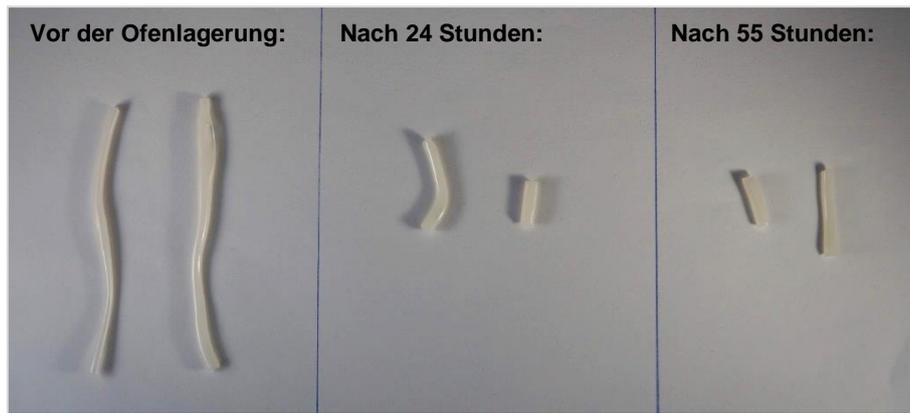


Abbildung 4: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung PA6.10-AO3

Bei Betrachtung der Abbildungen ist gut ersichtlich, dass der Stabilisator der PA6.10-AO3 die höchste Wirksamkeit zeigt. Die höhere Dosierung von PA6.10-AO2 im Vergleich zu PA6.10-AO1 zeigt eine Verbesserung der Stabilität.

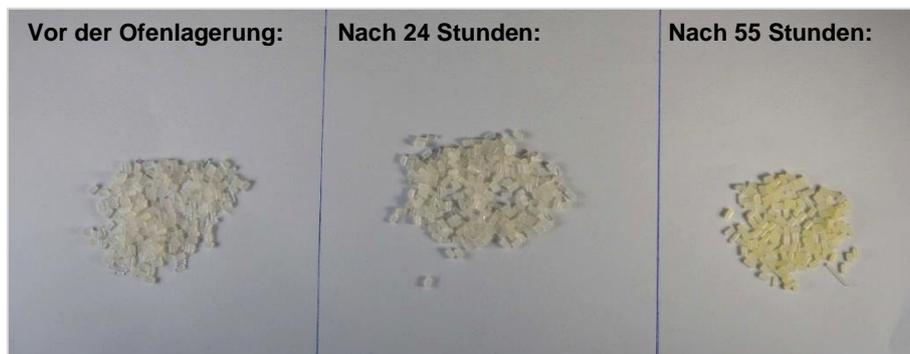


Abbildung 5: Ofentest zur Beurteilung der farblichen Veränderung Bi-PA-4

Abbildung 5 zeigt zuletzt noch die farbliche Veränderung des Granulats nach dem gleichen Test-Schema wie zuvor die Versionen PA6.10-AO1 bis AO3. Die Veränderung ins gelbliche zeigt, dass zusätzlich mit einem Stabilisator gearbeitet werden muss, um auch nach 55 Stunden eine möglichst geringe Veränderung hinsichtlich Farbe und Viskosität zu erhalten.

Charakterisierung Bio-Polymere:

Hinsichtlich der Biopolymere konnten, wie eingangs beschrieben, neben den Bio-Polyamid-Werkstoffen diverse andere Hersteller bzw. Biokunststoffe ausfindig gemacht werden. Dazu gehören 11 unterschiedliche PLA-Typen der Firmen NatureWorks und Corbion Purac. Zwei Ecolex-Materialien, ein PBS sowie ein Material von Aonilex. Diese Materialien wurden der Universität Duisburg-Essen zur Analyse übermittelt, wo zur Identifizierung des prozessrelevanten Materialverhaltens mit der thermischen Analyse der Proben in Form von DSC-Messungen begonnen wurde. Die Versuche der weiter betrachteten Materialsysteme wurden durchgeführt, sodass eine breite Materialpalette durch Compoundierung erstellt und optimierte Materialsysteme aus PLA, PBAT und PBS in über 30 DSC-Analysen untersucht wurden.

Das Hauptaugenmerk der DSC-Analyse wurde auf das lokale Maximum des Aufschmelzens gelegt. Ein klar erkennbarer Peak bedeutet, dass eine ausreichend hohe Schmelzenthalpie vorhanden ist, um eine definierte Kante zwischen Schmelze und Pulver zu erzeugen. Insgesamt wurden acht Kunststoffsorten identifiziert, welche diese Eigenschaften aufweisen. Weiterhin sollte sich das lokale Minimum bei einer niedrigeren Temperatur als das Maximum befinden. Dies führt dazu, dass sich ein Zweiphasensystem bestehend aus Schmelze und Pulver bilden kann. Der Thermoplast PBS zeigt diese Eigenschaften ausgeprägt auf.

Das Fehlen eines lokalen Minimums deutet auf einen nicht kristallinen, bzw. langsam kristallisierenden Kunststoff hin. In diesem Fall muss für die Verarbeitung sichergestellt werden, dass das Pulver in teilkristalliner Form vorliegen. Zur Einstellung dieser Eigenschaft muss bei der nachfolgenden Pulverkonvertierung darauf hingearbeitet werden.

Für eine exemplarische Betrachtung des Messverfahrens wird im Folgenden der Kurvenverlauf von PLA als Repräsentant für die restlichen Messungen beschrieben. Die Glasübergangstemperatur beginnt in diesem Fall bei 63 °C und schließt mit 79 °C ab. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 163 °C und 184 °C mit einem lokalen Maximum bei 179 °C. Der Peak ist klar definiert und lässt auf eine ausreichend hohe Schmelzenthalpie schließen, die im Prozess zu einer definierten Kante zwischen erzeugtem Schmelzbad und dem umliegenden Pulver beiträgt. Beim Abkühlvorgang ist kein lokales Maximum zu erkennen, welches auf eine Rekristallisation hindeuten würde. Das Material erstarrt weitestgehend amorph mit einem Glasübergang bei 63 °C und einem klaren Schmelzbereich. Aus den ermittelten Daten ist insgesamt eine gute Eignung für den Laser-Sinter-Prozess abzuleiten.

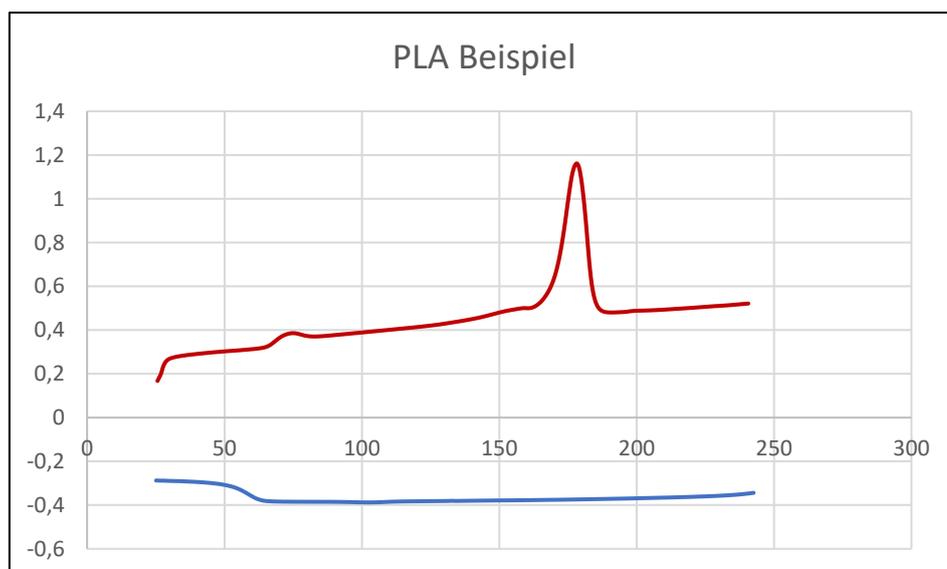


Abbildung 6: Beispielhafte Auswertung einer DSC-Analyse

Nach der vollständigen Durchführung und Auswertung der DSC Versuche konnten letztendlich drei verschiedene Biopolymer-Materialien identifiziert werden, die als Prototyp weiter betrachtet wurden. Das höchste Potenzial zur Verarbeitung im Laser-Sinter-Prozess haben demnach das bereits genannte PBS sowie zwei PLA-Materialien. Das PBS besitzt gemäß der DSC-Analyse ausgeprägte Peaks, was generell zu einer guten Kantenschärfe führt. Das Verarbeitungsfenster ist mit etwas über 20 K ausreichend groß, sodass eine robuste Verarbeitung auch mit kommerziellen Anlagen möglich sein könnte.

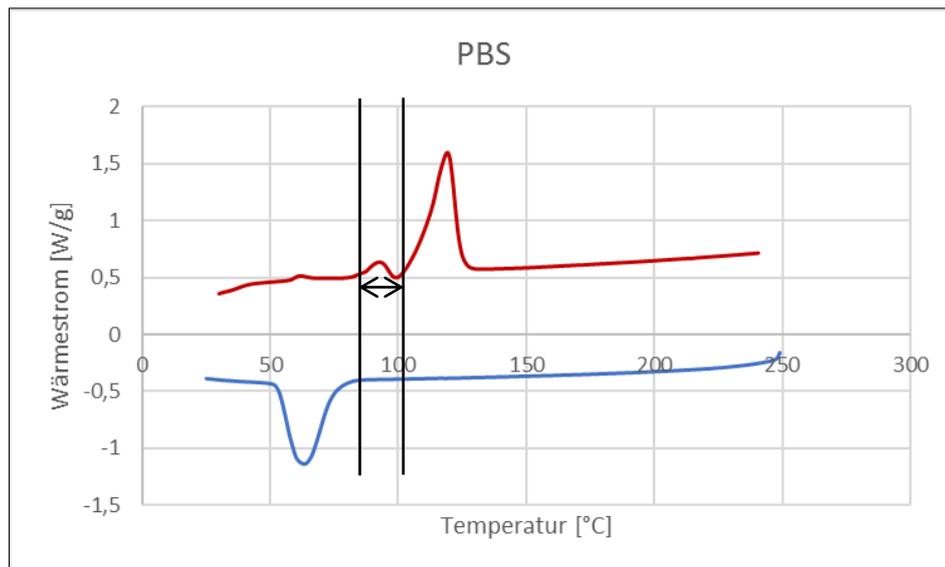


Abbildung 7: DSC-Analyse von Polybutylensuccinat (PBS)

Im gekennzeichneten Prozessfenster innerhalb von Abbildung 7 befindet sich ein kleiner, jedoch ausgeprägter Peak. Dieser lässt ein Aufschmelzen innerhalb der Bauraumtemperaturspanne erwarten und wäre somit ein Ausschlusskriterium für ein potenzielles Laser-Sinter-Material. Daher wurde diese Messung wiederholt und der zuvor beobachtete Peak konnte als Artefakt, resultierend aus einer verunreinigten Probe, identifiziert werden. Bei genauerer Betrachtung der zum Artefakt gehörenden Temperatur könnte es sich dabei um Wassereinlagerungen handeln.

Eine weitere Probe, welche sich als potenzielles Laser-Sinter-Material gezeigt hat, ist das Ecoflex PLA. Es handelt sich dabei um ein langkettiges Polymer mit vergleichbaren Kennwerten wie ein PE-LD, wobei die Ausprägung des Schmelzpeaks hier nur rudimentär ausgebildet ist (vgl. Abbildung 8). Dabei ist ein Verarbeitungsfenster von bis zu 15 K zu erkennen, was aus anlagentechnischer Sicht mit Heizstrahlern der schnellen Mittelwelle eingehalten werden könnte. Die Rekristallisation beginnt ab einer Temperatur von unter 60 °C und könnte so ein gewünschtes Zwei-Phasen-Gebiet, wie es für verzugsarme Bauteile aus dem Laser-Sinter-Prozess gewünscht wird, aufrechterhalten.

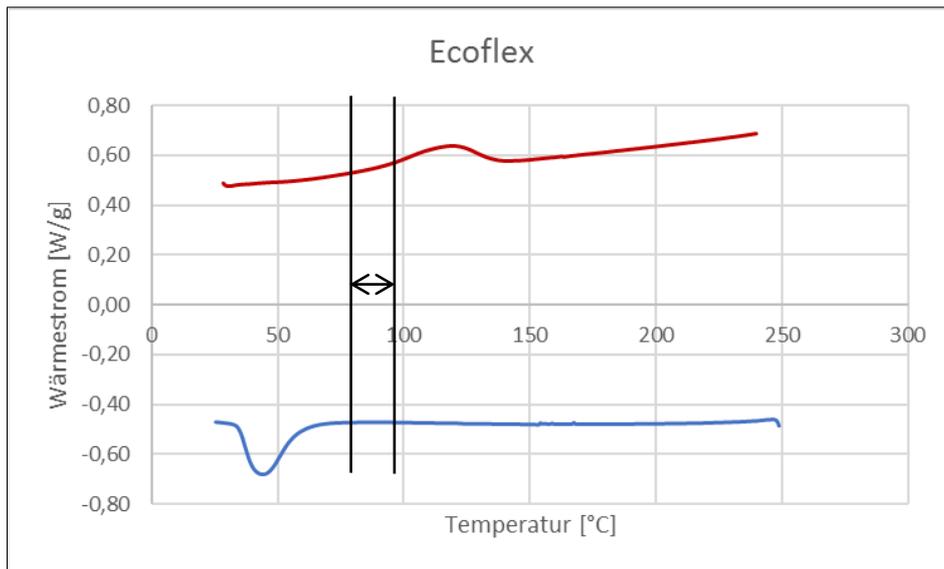


Abbildung 8: DSC-Analyse von Ecoflex

Zielführend für eine robuste Verarbeitung im Laser-Sinter-Prozess wäre es, die Ausprägung der Schmelz- und Rekristallisationspeaks zu erhöhen, um unkontrolliertes Aufschmelzen zu vermeiden.

Bei dem dritten Material, ebenfalls ein PLA mit dem Handelsnamen Ingeo konnte keine Rekristallisation festgestellt werden, weshalb die Annahme der amorphen Erstarrung gilt. Für den Fall, dass die Erstarrung mit geringer Schwundneigung einhergeht, soll dieses Material ebenfalls auf einer Laser-Sinter-Anlage getestet werden. Anhand der DSC-Untersuchungen ist weiterhin zu erkennen, dass der Rekristallisationspeak des PLA nicht sehr ausgeprägt ist. Das Kristallisationsverhalten kann durch die Verwendung von Nukleierungsmitteln maßgeblich beeinflusst werden. Es wurden geeignete Nukleierungsmittel für dieses System recherchiert und ausgewählt. Ein weiterer Ansatzpunkt ist das Sinterfenster von PLA durch Modifikationen zu vergrößern. Durch die Ausbildung einer besonderen Form der Kristallisation kann der Schmelzpunkt um ca. 50°C zu höheren Temperaturen verschoben werden.

Zur Erprobung der Auswirkungen auf das PLA wurde auf Erfahrungswerte zurückgegriffen.

Neben PBS und PLA zeigte das betrachtete PBAT auch eine potenzielle Eignung für das Laser-Sintern. Für dieses Material wurde ebenfalls nach geeigneten Additiven, Polymeren und Nukleierungsmitteln zur Optimierung des Sinterfensters recherchiert. Im Anschluss wurden sechs Labormuster erstellt, welche an der Universität Duisburg-Essen auf die Auswirkungen der unterschiedlichen Rezepturen bzgl. DSC- und MVR-Analyse untersucht wurden. Die PBAT-Materialgruppe wurde nach eingehenden Untersuchungen für die Verwendung in einer Laser-Sinter-Anlage ausgeschlossen. Die Gründe liegen in einem zu geringen Prozessfenster, der zu geringen Schmelzenthalpie und des zu hohen MVR-Wertes.

Hinsichtlich der PLA-Typen konnten teilweise starke Einflüsse durch Rezepturveränderung beobachtet werden. So ergaben sich Schwankungen in der Spannweite des Verarbeitungsfensters von 17 bis 40 °C sowie eine starke Beeinflussung der Schmelz- und Rekristallisationsenthalpie. Die zwei PLA-Typen BI_PLA_8 und BI_PLA_12 zeigten dabei Eigenschaften, die für eine Verarbeitung beim Laser-Sintern notwendig sind, wobei beide Materialien jeweils mit unterschiedlichen Nukleierungsmitteln versetzt wurden. Obwohl die Verarbeitungseigenschaften gemäß der DSC von BI_PLA_8 und BI_PLA_12 vielversprechend erschienen, zeigte die MVR-Analyse hierbei eine Verschlechterung zu wesentlich höheren Werten weit über 100 g/10 min. Dieser Effekt ist ggf. auf eine erhöhte Wasseraufnahme zurückzuführen (vgl. Tabelle 3 und Abbildung 12).

Weiterführend konnte ein ähnliches Verhalten von einem PBS-Material beobachtet werden. Beim BI_PBS_2 wurde das Grundmaterial mit Nukleierungsmitteln und Wärmestabilisatoren compoundingiert. Die DSC-Analyse ergab ein Verarbeitungsfenster von 17 K bei einer vergleichsweise hohen Schmelzenthalpie von 70 J/g (vgl. Tabelle 3). Ein ausgeprägter exothermer Peak im Verarbeitungsfenster ist dabei ggf. auf Wasser zurückzuführen.

Die Charakterisierung aller Materialien erforderte insgesamt mehr als 100 DSC-Messungen mit angeschlossenen MVR-Analysen. Schlussfolgernd haben sich drei Materialien, zum Teil durch die umgesetzte Modifikation der Rezeptur, als potenziell geeignet herausgestellt (vgl. Tabelle 3). Wie bereits erwähnt, hat sich die Verarbeitung eines PBAT-Materialsystems als nicht umsetzbar erwiesen.

Tabelle 3: Auszug der mittels DSC untersuchten Materialien

Name	Linke Grenze Schmelzpeak [°C]	rechte Grenze Rekristallisation [°C]	Verarbeitungsfenster [°C]	Schmelzenthalpie [J/g]	Rekristallisationsenthalpie [J/g]
BI_PLA_1	156,2	114,06	42,14	39,87	10,07
BI_PLA_3	160,98	120,76	40,22	42,33	29,23
BI_PLA_9	159,48	137,83	21,65	46,18	34,39
BI_PLA_11	159,67	136,88	22,79	55,4	44,66
BI_PLA_12	159,29	140,71	18,58	58,42	46,67
BI_PLA_13	160,25	138,79	21,46	48,86	43,11
BI_PLA_5	161,94	121,72	40,22	46,18	45,1
BI_PLA_4	159,84	138	21,84	49,47	37,28
BI_PLA_14	141,28	120	21,28	26,95	
BI_PLA_15	143,25	120	23,25	26,53	
BI_PLA_16	155,45	133,42	22,03	30,48	35,45
BI_PLA_17	153,94	130,87	23,07	33,54	34,58
BI_PLA_18	151,82	134	17,82	30,22	36,16
BI_PLA_19	152,95	131,69	21,26	29,13	35,6
BI_PLA_20	143,77	120	23,77	24	s.o.
BI_PLA_21	151,28	123,41	27,87	27,02	29,75
BI_PBS_1	96,26	83,14	13,12	70,78	57,29
BI_PBS_2	96,26	79,29	16,97	70,08	56,79
BI_PBS_3	94,23	81,56	12,67	77,92	56,06
BI_PBS_4	92,87	83,14	9,73	77,69	57,83

Ergänzend zur DSC-Analyse wurde die Melt Volume Rate (MVR) ebenfalls bestimmt. Gemessen wird hierbei eine Volumenrate als Repräsentant der Schmelzviskosität.

Diese lässt wiederum Rückschlüsse auf die Verarbeitbarkeit im Laser-Sinter-Prozess sowie dem Alterungsverhalten des Materialsystems zu. Beispielhafte MVR-Werte von einer engeren Auswahl verschiedener PLA Typen, sowie dem PBS_2 befinden sich in Abbildung 9. Die ersten Messungen wurden so festgelegt, dass die am MVR-Gerät eingestellte Temperatur 50 °C über der Peak-Temperatur aus der jeweiligen DSC-Analyse befindet und werden durch die blauen Säulen dargestellt. Durch diese Vorgehensweise sollten ein vollständiges Aufschmelzen sowie eine gute Übertragbarkeit der verschiedenen Polymertypen gewährleistet werden. Da die Schmelzen eine sehr niedrige Viskosität aufwiesen, was zu nicht reproduzierbaren Messung geführt hat, wurde die Prüftemperatur auf konstante 190 °C bei einem Prüfgewicht von 5 kg festgelegt.

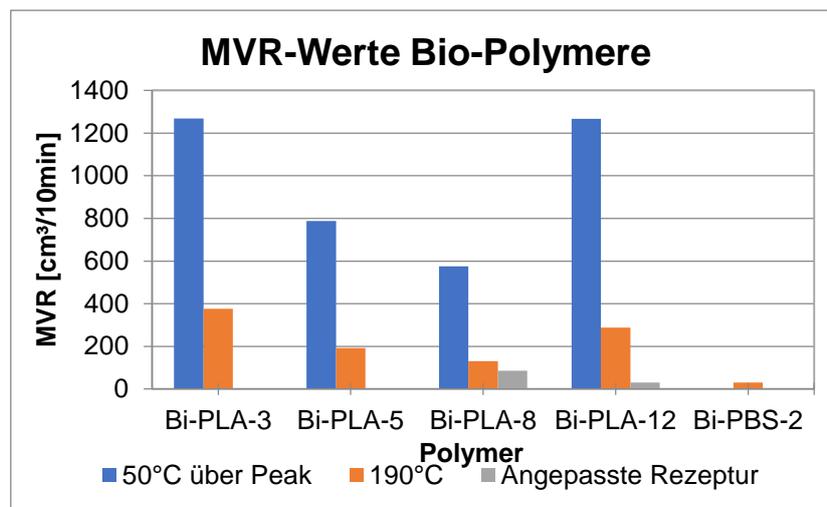


Abbildung 9: MVR-Werte Bio-Polymere, Vergleich PLA-3, PLA-5, PLA-8, PLA-12, PBS-2

Mit der angepassten Messmethodik war es möglich, die PLA-Typen mittels MVR-Messung zu quantifizieren. Die Zielvorgabe beläuft sich darauf, dass der MVR-Wert möglichst niedrig ist, da im Gegensatz zu Polyamiden ein nachträglicher Kettenlängenabbau und dadurch eine Erhöhung des MVR-Wertes zu erwarten ist. Während das PBS mit einem MVR-Wert von ca. 29,75 cm³/10min geeignete Werte erzeugt, ist das am besten geeignete PLA-08 mit ca. 131 cm³/10min noch immer deutlich zu niedrigviskos. Nach Absprache mit der FKUR wurde die Rezeptur von dem PLA 08 und dem PLA 12 erneut modifiziert, sodass die Eigenschaften der Schmelze dieser beiden Materialien mit 85 cm³/10min für das PLA 08 beziehungsweise 30 cm³/10min für das PLA 12 weitestgehend für den Laser-Sinter-Prozess angepasst werden konnten.

AP 2.4 Granulatherstellung

Gemäß der festgelegten Vorgehensweise wurden die Rezepturen für die Compounding der Biopolymere sowie der Biopolyamide festgelegt.

Nachdem die Voruntersuchungen durchgeführt worden sind, haben sich mehrere Rezepturen als geeignet herausgestellt. Hierbei handelt es sich um zwei PLA-Rezepturen (Bi-PLA-8 und Bi-PLA-12) und eine PBS-Rezeptur (Bi-PBS-2). Zudem wurde seitens des Projektteams entschieden, zwei PA-Rezepturen (Bi-PA-1a und Bi-PA-4) in einer

größeren Menge zu produzieren. Als Produktionsmenge genügten Rowak von jeder Einstellung ca. 150 kg Material. Diese Mengen wurden entsprechend von FKUR produziert, wobei sich gerade bei den Bio-Polyamiden starke Verzögerungen durch mangelnde Lieferbarkeit der Grundmaterialien ergaben.

AP 3: Pulverherstellung

AP 3.1: Pulverkonvertierung

Wie bereits eingangs erwähnt, zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen, dass zwei Typen des Werkstoffs PA6.10 sowie eine Type des Werkstoffs PA10.10 potenziell geeignet sind und daher mittels der festgelegten Anforderungen und Materialcharakterisierung ausgewählt wurden. Die Herstellung erfolgte direkt auf Produktionslinien, wobei an diese aufgrund der geringen Menge und der Herausforderung, optimale Produktionsparameter sowie das passende Maschinenteilesetup zu finden, temporäre Bypässe angebracht werden mussten. Dadurch konnte nach den einzelnen Prozessschritten verarbeitetes Material abgefangen werden, sodass in den Produktionssystemen wenig Zwangsabfall entstand.

Die Systeme mussten zudem auf eine Temperatur von teilweise -40 °C mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt und auf dieser Temperatur gehalten werden. Zwischen den einzelnen Materialversuchen und insbesondere bei den Vorversuchen musste darauf geachtet werden, dass die N₂-Kühlung aufgrund der Bypässe nicht zusammenbricht, da es sonst zu Kondenswasserabscheidungen kommen kann. Diese wiederum sind hinderlich, um die weitere Förderung des konvertierten Pulvers und dessen Aussiebung zu gewährleisten. Aufgrund dessen musste die N₂-Kühlung im Vergleich zu einer regulären Produktionslosgröße eines Polymertyps von 10.000 kg, bei dem die Produktionsparameter in einem adiabatischen System ohne Bypässe schon qualifiziert sind, überdurchschnittlich angehoben werden. Während der Vorversuche und dem endgültigen Produktionslauf mussten parallel Pulvereigenschaftsmessungen durchgeführt werden, um Maschinenparameter sowie Werkzeugeinsätze auf ihre Wirksamkeit hin zu überprüfen. Zudem mussten die konvertierten Pulver an den einzelnen Prozessschritten während des Maschinenbetriebes manuell abgegriffen werden und nach jedem Prozessschritt in neue Fässer befüllt werden, um Kontamination zu vermeiden. Insgesamt zeigte sich, dass die Materialien schwierig und insbesondere langwierig zu konvertieren sind.

Im Folgenden wird die Ausbeute der ersten Versuche, der anschließend erstellten Compounds der Polyamide, des PLA und des PBS mit den zugehörigen Vorversuchsbereinigten Verbrauchspositionen (Strom, Stickstoff und Arbeitsaufwand für Produktionen ab 10`000 kg) dargestellt:

Tabelle 4: Bereinigte Verbrauchspositionen der Pulverkonvertierung pro kg erzeugtem Pulver; Batch je 150 kg

Material	Ausbeute [kg]	Strom [kWh]	N2 [kg]	Zeitaufwand [min]
BI-PLA-08	122	4,80	32,70	0,06
BI-PLA-12	131	5,90	32,70	0,06
BI-PBS-2	106	6,93	46,70	0,24
BI-PA-1a	123	9,60	46,70	0,24
BI-PA-4	110	7,50	61,70	0,24
PA10.10	73	25,60	113,70	0,24
PA6.10-1	54	15,36	70,24	0,24
PA6.10-2	78	17,92	122,00	0,24

Die erzeugten Materialien wurden zwecks Beurteilung der Laser-Sinter-Fähigkeit an die Partner AMPR und Uni Duisburg-Essen verteilt.

AP 3.2: Additivierung

Für die Biopolyamid-Pulver wurden der Hausner-Faktor sowie die Schütt- und Klopfdichte mit einem Schüttdichtemessgerät zur reproduzierbaren Messung der Pulvereigenschaften als Kennwert für die Fließfähigkeit ermittelt. Die PA6.10-Typen zeigten dabei im unadditivierten Zustand bessere Pulvereigenschaften als das PA10.10. Die Hausner-Faktoren lagen mit 1,32 bzw. 1,35 etwas niedriger als für das PA10.10 mit 1,38. Analog lag die Schüttdichte mit 398 bzw. 403 g/l höher als für das PA10.10 mit 367 g/l. Neben den Untersuchungen der Pulvereigenschaften (Hausner-Faktor und Schütt- bzw. Klopfdichte) wurden Bauversuche mit unterschiedlicher Fließhilfe-Additivierung durchgeführt. Zur Bewertung der Eignung wurden neben den genannten Pulvereigenschaften die Auftragsqualität im Laser-Sinter-Prozess sowie die resultierende Bauteildichte herangezogen. Auf Basis der durchgeführten Versuche konnte eine geeignete Fließhilfe für die weiteren Versuche ermittelt werden, was eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften zur Folge hatte. So reduzierten sich die Hausner-Faktoren auf 1,2 bis 1,26, wobei der Wert für das PA10.10 damit immer noch im Bereich der reduzierten Fließfähigkeit liegt. Die Schüttdichte steigt auf Werte von 450 g/l bis 470 g/l und erfüllt damit die gestellten Anforderungen. Die Fließfähigkeit gemäß des Hausner-Faktors ist dagegen laut den Messwerten nur für die PA6.10-Typen im fließfähigen Bereich, liegt jedoch noch über dem geforderten Wert.

AP 4: Materialqualifizierung

Auf Basis der genannten Ergebnisse wurde zunächst das PA10.10 aufbereitet und für Verarbeitungsversuche auf einer 3D-Systems Vanguard HS verwendet. Die Nutzung des angedachten Alternativ-Systems von Sintratec, war mangels Temperaturgrenzen des Aufbaus nicht nutzbar. Die Verarbeitbarkeit und der Pulverauftrag des Materials waren trotz der reduzierten Fließfähigkeit laut Hausner-Faktor zufriedenstellend. Aufgrund des vergleichsweise kleinen Prozessfensters von 12 K (liegt über der Mindestanforderung) neigt das Material jedoch zu starkem Verzug, was insbesondere größere Bauteile wie Zugstäbe betrifft. Dennoch kann eine weitestgehend gute Prozessstabilität auch bei höheren Baujobs erreicht werden. Curling Effekte können bei entsprechender Temperatureinstellung vermieden werden. Die Bauteilgenerierung ist in der nachfolgenden Abbildung 10 ersichtlich.

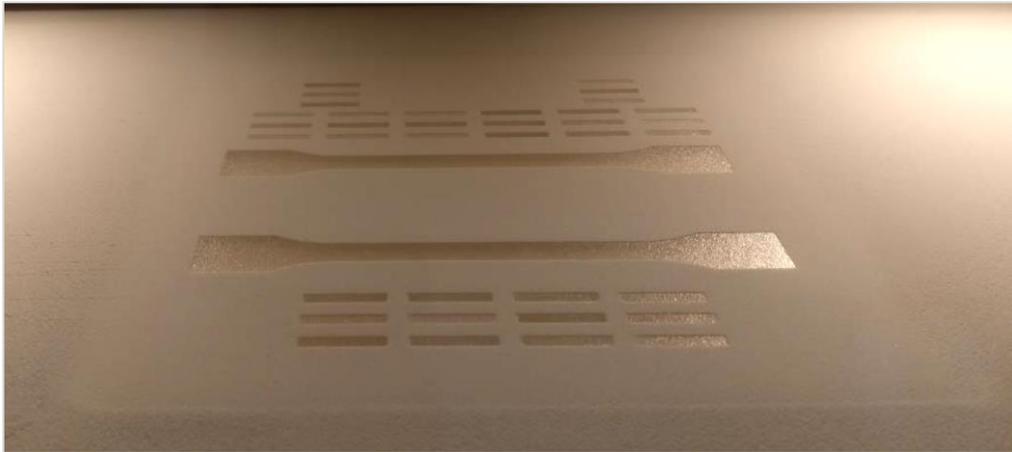


Abbildung 10: Bauteilgenerierung mit PA10.10 auf 3D-Systems Vanguard HS

Die gefertigten Bauteile weisen vergleichsweise hohe Dichten von bis zu $1,02 \text{ g/cm}^3$ bzw. 97 % auf und erfüllen somit die angestrebten Zielwerte. Die Zugstäbe sind steif und brechen bei zunehmender Biegung sehr spröde in viele einzelne Fragmente. Aussagen zu den erreichten Kennwerten müssen durch mechanische Prüfungen ermittelt werden. Neben dem Verzug zeigten sich Alterungserscheinungen, welche negative Auswirkungen auf die Pulvereigenschaften hatten. Dieser Effekt wird durch den vergleichsweise harten Pulverkuchen zur Vermeidung von Verzug verstärkt.

Es wurden ebenso Verarbeitungstests mit PA6.10 durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass sich hinsichtlich der Verarbeitung und Prozessstabilität keine Unterschiede zwischen den beiden Typen ergeben. Die Prozessparameter konnten weitestgehend beibehalten werden, um Teile produzieren zu können. Leider zeigten sich bei beiden Versionen die gleichen Effekte hinsichtlich Curlings, Verfärbung und Versprödung des Materials ähnlich dem PA10.10 und daraus resultierender schlechter Mechanik.

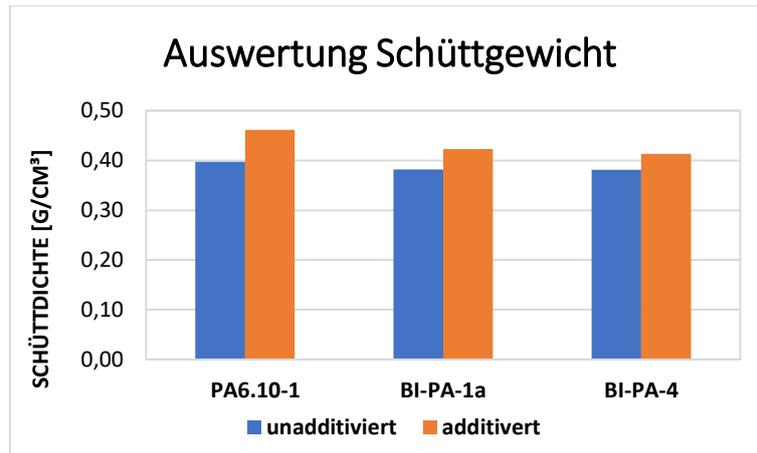


Abbildung 11: Auswertung Schüttgewicht; Vergleich PA6.10-1, Bi-PA1a, Bi-PA-4

Das Schüttgewicht der beiden Bio-Polyamid-Compounds ist etwas niedriger als das des Grundmaterials. Insbesondere nach Additivierung zeigt sich, dass die Steigerung geringer ausfällt. Das Pulver aus dem Grundmaterial lag mit einer Schüttdichte von 398 g/l (unadditiviert) und 462 g/l (additiviert) deutlich höher, als das Bi-PA-1a mit 382 g/l beziehungsweise 423 g/l. Auch das Bi-PA-4 zeigt diesbezüglich mit 382 g/l und 414 g/l eine schlechtere Performance.

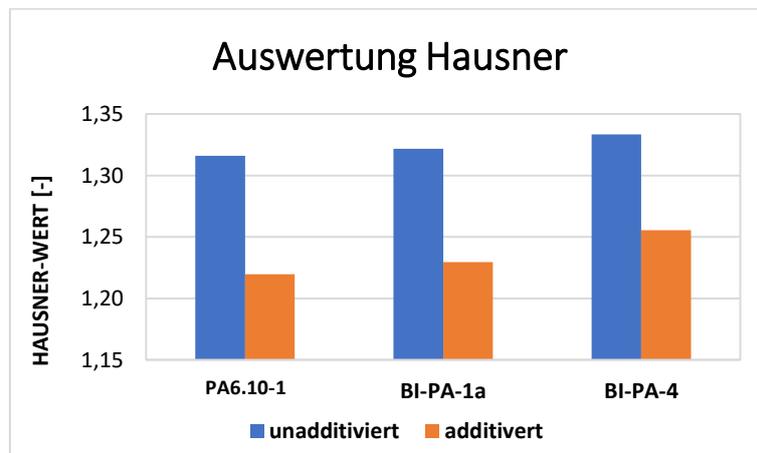


Abbildung 12: Auswertung Hausner-Wert; Vergleich PA6.10-1, Bi-PA1a, Bi-PA-4

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Betrachtung des Hausner-Wertes als Maß für die Fließfähigkeit des Pulvers. Beim Grundmaterial lässt sich der Hausner-Wert durch Zugabe einer Fließhilfe von 1,32 auf 1,22 verringern. Beim Bi-PA-1a nahezu vergleichbar von 1,32 auf 1,23 und beim Bi-PA-4 von 1,33 auf 1,26.

Bio-Polymere:

Nach der Materialcharakterisierung wurden zwei PLA- und ein PBS-Typ für die weitere Betrachtung festgelegt. Der Anlagenpark am RTC der Universität Duisburg-Essen wird durch drei Anlagen verschiedener Hersteller beschrieben: Eine Formiga P100 der Firma EOS, eine Vanguard HS der Firma 3D Systems und einer Laser-Sinter-Station 2500 der Firma DTM. Die Anlagen unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht bezüglich der Materialkonsolidierung, Scanstrategien und Temperaturmanagement. Diese Unterschiede machen eine Auswahl der Anlage zur optimierten Verarbeitung für die Prototypenmaterialien signifikant.

Die erste Auswahl wurde aufgrund des Pulverauftrages getroffen. Während die Formiga eine Rakel zum Auftragen der Pulverschicht verwendet, arbeiten die Vanguard und die Sinterstation mit einer Walze, was im Allgemeinen als prozessstabiler gilt, da der vor dem Auftragsmechanismus vorhandene Materialwirbel durch die gegenläufige Rotation gefördert wird. Dieser Wirbel ermöglicht es dem Material, sich zuerst über den Bauteilquerschnitt zu legen, bevor das Pulver verdichtet wird. Hierdurch werden die Querkräfte, die bei dem alternierenden Schichtauftrag erzeugt werden, minimiert. Bei einer Rakel wird dieser Materialwirbel lediglich durch die Geometrie der Rakel begünstigt und wird durch die Relativbewegung zur Bauteiloberfläche aufrechterhalten. Folgerichtig wurde die Formiga P100 für den ersten Versuch der Materialien ausgeschlossen. Die noch verbleibenden Anlagen unterscheiden sich im generellen Aufbau sehr wenig voneinander. Die Anlagentechnik ist jedoch bei der Vanguard deutlich aktueller. Ausschlaggebend für die Durchführung der ersten Versuchsreihen auf der Vanguard waren unter anderem die optimierte Temperaturführung und die thermisch entkoppelte Walze für den Pulverauftrag. Nach der Auswahl der Anlage wurden Pulverauftragsversuche, Schmelzpunkt-Versuche, Einschicht- und Verzugsuntersuchungen durchgeführt sowie Dichteprüfkörper und Zugproben in verschiedenen Orientierungen hergestellt.

Nach Eintreffen der Pulver von Rowak wurden zunächst die Schüttdichten und Rieselfähigkeiten der unterschiedlichen Materialien getestet. Hierzu wurden sowohl die Hausner-Zahl als auch die Schüttgutdichte ermittelt (vgl. Abbildung 13).

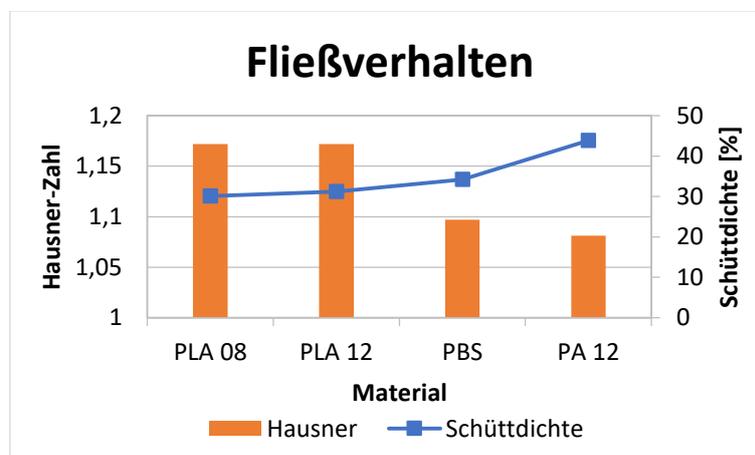


Abbildung 13: Fließverhalten der Prototypenmaterialien

Zu sehen sind in Abbildung 13 die Ergebnisse der drei Prototypenmaterialien PLA8, PLA12 und PBS2 (nachfolgend PBS). Die PLA-Typen sind durch einen erhöhten Hausner-Faktor mit einer Schüttdichte um die 30 % gekennzeichnet. Der Hausner-Wert beider Materialien liegt bei ca. 1,17, was nach Definition einer guten Fließfähigkeit entspricht. Das PBS zeigt eine verbesserte Fließfähigkeit unter 1,1 auf, was sich ebenfalls in der Schüttdichte zeigt. Die Ergebnisse des Hausner-Faktors und der erlangten Schüttgutdichte sind gegenläufig, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Messverfahren schließen lässt. Aufgrund der geringeren Fließigenschaften der PLA-Typen kann vermutet werden, dass das entstehende Pulverbett eine zu geringe Dichte aufweisen könnte. Schlussfolgernd wurde die erste Versuchsreihe auf der Vanguard von 3D Systems mit dem PBS realisiert.

Ergänzend wurden Mikroskop-Aufnahmen der unterschiedlichen Prototypenmaterialien erstellt und mit dem Standardmaterial PA12 verglichen (vgl. Abbildung 14).

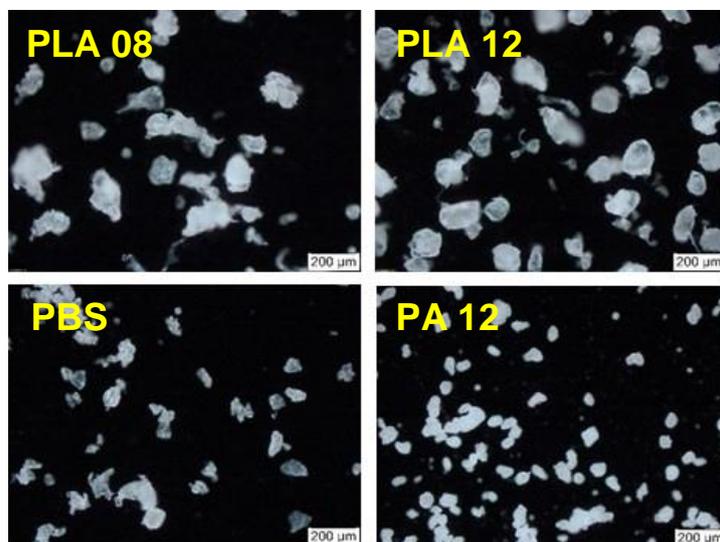


Abbildung 14: Mikroskop-Aufnahmen von PLA08, PLA12, PBS und PA12

Die PLA-Typen weisen eine teilweise sehr runde Partikelgeometrie auf. Mitunter sind noch einzelne Fäden zu beobachten, die wahrscheinlich die Fließfähigkeit mindern. Die Partikel sind deutlich größer im Vergleich zum PA12. Bei dem PBS-Material sind die Partikel jedoch in einer vergleichbaren Größenordnung vorhanden, wie es beim Standardmaterial der Fall ist. Dies erklärt unter anderem das vergleichbare Fließverhalten der Materialien. Die nicht signifikanten Unterschiede sind in der Partikelgeometrie des PBS zu finden, die eher eine körnige, statt sphärische Form aufweist, was somit zu einem etwas verringerten Fließverhalten führt.

Ergänzend wurden die MVR-Werte der Pulvermaterialien getestet, um sicherzustellen, dass bei der Konvertierung keine Materialschädigung entstanden ist. Die MVR-Werte aller Prototyp-Materialien lagen dabei auf demselben Niveau der Granulate. Demnach konnten Schädigungen des Materials nach dem Konvertieren ausgeschlossen werden.

Bereits innerhalb der Vorversuche zeigte sich, dass die PLA-Prototypen nicht für eine erfolgreiche Verarbeitung geeignet sind. Erste Bauversuche mit dem PLA 12 resultierten in ein Verklumpen der Partikel zu großen Flocken. Unter dem Mikroskop wurde ersichtlich, dass die Fäden zu einer mechanischen Verbindung der Partikel untereinander führen. Ein Aussieben des Materials führte zu einer geringfügigen Verbesserung des Auftragsverhaltens. Es konnten Dichtewürfel erzeugt werden, welche sowohl nach Archimedes als auch nach der manuellen Methode ausgewertet wurden. Weitere Untersuchungen der PLA-Prototypen waren nicht möglich. Ursachen für die unzureichenden Verarbeitungseigenschaften können in der vergrößerten Pulverkorngröße und der resultierenden geringen Packungsdichte sowie in der hohen Verzugsneigung liegen. Das PBS-Material erwies sich in den ersten Untersuchungen als weitestgehend prozesstauglich, weshalb folgende Untersuchungen vorrangig durchgeführt wurden.

Bei weiteren Versuchen, das PBS-Material prozesssicher zu verarbeiten, konnten keine reproduzierbaren Bauprozesse erreicht werden. Die Verzugsneigung der Bauteile ist dabei als sehr hoch zu bezeichnen. Besonders stark verziehen sich die ersten Bauteilschichten. Sofern die ersten drei Schichten erfolgreich erzeugt wurden, verhält sich das PBS wiederum weitestgehend prozessstabil. In der nachfolgenden Abbildung sind zwei Ausschnitte aus verschiedenen Bauprozessen dargestellt. Beide Prozesse befinden sich auf derselben Bauhöhe. Einer der beiden Prozesse musste aufgrund von verschobenen Bauteilen abgebrochen werden, während beim anderen lediglich eine Korrektur der eingeladenen Bauteile erfolgte.



Abbildung 15: Unterschiedliches Prozessverhalten bei gleichen Parametern

Dieses Verhalten zeigt die geringe Reproduzierbarkeit der Prozessfähigkeit und die daraus resultierende Notwendigkeit für Optimierungen auf. Trotz der herausfordernden Verarbeitung ist es jedoch gelungen, verschiedene Probekörper und Bauteile zu generieren, welche im nachfolgenden Kapitel ausgewertet werden.

Durch die anspruchsvolle Verarbeitung der Prototypenmaterialien war es nicht möglich, die Prozessparameter mittels statistischer Versuchsplanung und thermografischen Untersuchungen zu optimieren. Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung dieser Optimierungsschleifen ist es, dass ein Material reproduzierbar und prozesssicher verarbeitet werden kann.

AP 5: Bauteilprüfung

Bio-Polyamide:

Nach der Herstellung der Prüfkörper aus PA10.10 auf einer 3D-Systems Vanguard HS wurden die Prozessparameter zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften festgelegt. Anschließend wurden die Prüfkörper an ein externes Labor übermittelt und dort zur Konditionierung 30 Tage bei Normklima gelagert.

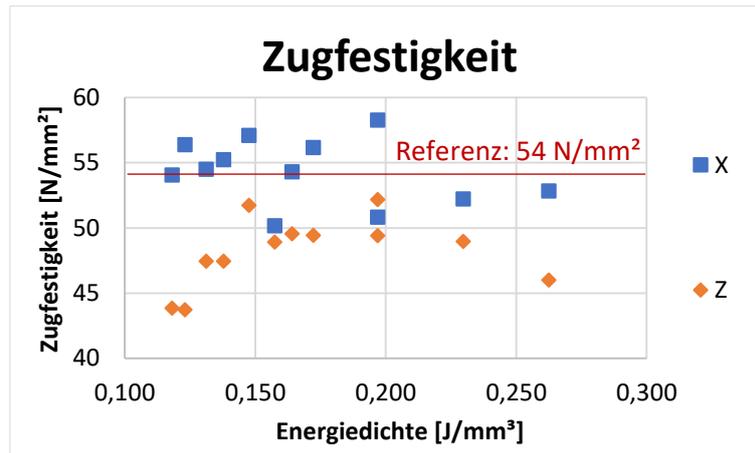


Abbildung 16: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; PA1010

Die anschließenden Tests ergaben, dass die Anforderungen hinsichtlich Zugfestigkeit mit bis zu 58,8 N/mm² (im Mittel X: 54,3 N/mm² und Z: 48,2 N/mm²; vgl. Abbildung 16) im Vergleich zur Referenz mit 54 N/mm² und der E-Modul mit bis zu 2369 N/mm² (im Mittel X: 2076 N/mm² und Z: 2161 N/mm²; vgl. Abbildung 17) im Vergleich zur Referenz mit 1700 N/mm² erfüllt sind. Die Bruchdehnung liegt mit bis zu 13% in der Bauebene und 7,4% in Aufbaurichtung ebenfalls über den Anforderungen (vgl. Abbildung 18)

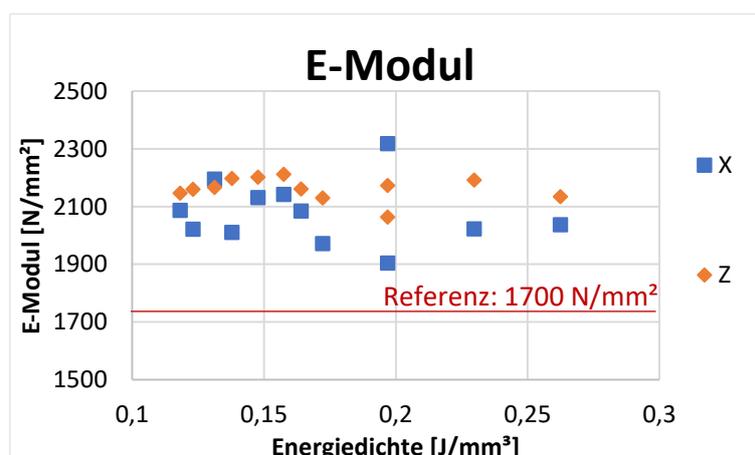


Abbildung 17: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; PA1010

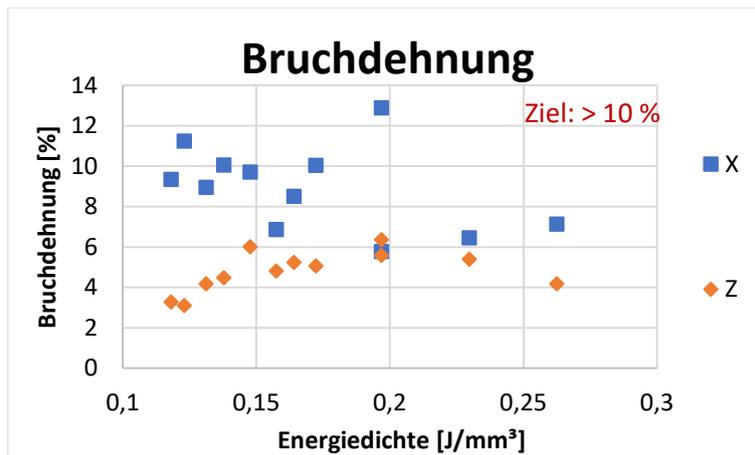


Abbildung 18: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; PA1010

Wie bereits angedeutet, zeigten sich starke Alterungserscheinungen des Materials. Zur Verifizierung dieser Beobachtung wurde mit Altpulver aus den Prozessen die Melt-Volume-Rate nochmals gemessen. Es zeigte sich, dass der Wert für das Altpulver sehr stark ansteigt (PA10.10: 36,5 auf 96,4 cm³/10min bei 235 °C und 5 kg Gewichtsbelastung; vgl. Abbildung 19). Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei den PA6.10 Materialien. Vermutlich führt ein thermo-oxidativer Kettenabbau zu kürzeren Molekülketten und damit niedrigerem Molekulargewicht, was sich wiederum in der Steigerung des MVR-Wertes bemerkbar macht. Damit einher geht eine gelb-bräunliche Verfärbung des Materials in Abhängigkeit der zeitlichen Dauer der Baujobs und damit der Exposition der hohen Verarbeitungstemperaturen. Es ist daher notwendig, das Material hinsichtlich dieser Probleme zu stabilisieren, was auch zu einer Steigerung der Bruchdehnung führen könnte, da der Abbau der Molekülketten eine Versprödung des Materials hervorruft. Die Untersuchung der Wiederverwendbarkeit des Materials ist aufgrund dieses Verhaltens nicht sinnvoll möglich, da der thermo-oxidative Abbau das Material schädigt. Dadurch würde eine Wiederverwendung beim Auffrischen zu einer Verschlechterung der Materialbasis und damit der Prozessergebnisse in Form schlechterer Kennwerte führen. Demnach wurden zum jetzigen Stand noch keine Versuche zur Wiederverwendbarkeit der Materialien vorgenommen, da zuvor eine geeignete Stabilisierung erzielt werden muss.

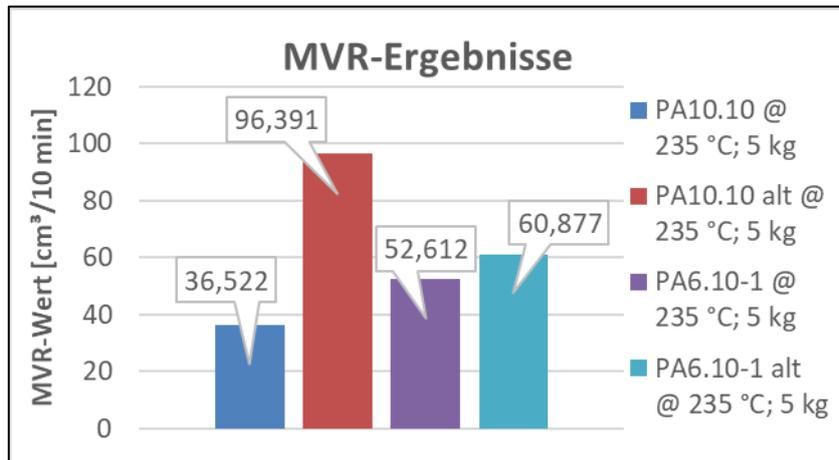


Abbildung 19: Erhöhung des MVR in Folge des thermo-oxidativen Kettenabbaus

Zugleich gilt es, zur Reduzierung des Verzugs, den Schmelzpunkt anzuheben oder die Rekristallisation zu verzögern, was insbesondere die PA6.10 Materialien betrifft. Weiterhin sind die Optimierungen des Materials notwendig, um eine Wiederverwendbarkeit zu ermöglichen.

Nach Eintreffen des Mikrotoms an der Universität Duisburg-Essen wurden erste Dünnschnitte des Materials PA10.10 angefertigt. Die Durchlichtaufnahmen dieser Dünnschnitte zeigten eine geringe Porosität der Proben, wie die durchgeführten Dichtemessungen ebenfalls belegen.

Analog zu den Versuchen mit PA10.10 wurde das PA6.10-2 erfolgreich auf einer 3D-Systems Vanguard HS verarbeitet und die Prozessparameter nach zuvor festgelegtem Schema unter Anwendung statistischer Versuchspläne variiert. Hierzu wurden die wichtigsten Parameter in einem möglichst großem Versuchsraum variiert. Im Wesentlichen wurde die Laser-Leistung und der Hatchabstand variiert. Es zeigte sich jedoch, dass die Grenzen der möglichen Parameter doch eher begrenzt sind, weshalb bei den Hauptversuchen keine statistischen Versuchspläne eingesetzt werden konnten und die Parameter auf den maximal möglichen Bereich beschränkt wurden. Insgesamt zeigte sich, dass der Verzug bei PA6.10 stärker ist als bei PA10.10. Zudem wurde eine deutliche Verfärbung der Bauteile in Abhängigkeit der Bauhöhe sichtbar, was auf Zersetzungseffekte zurückzuführen ist. Die Proben wurden ebenfalls an ein Prüflabor versendet und die Prüfung in Auftrag gegeben.

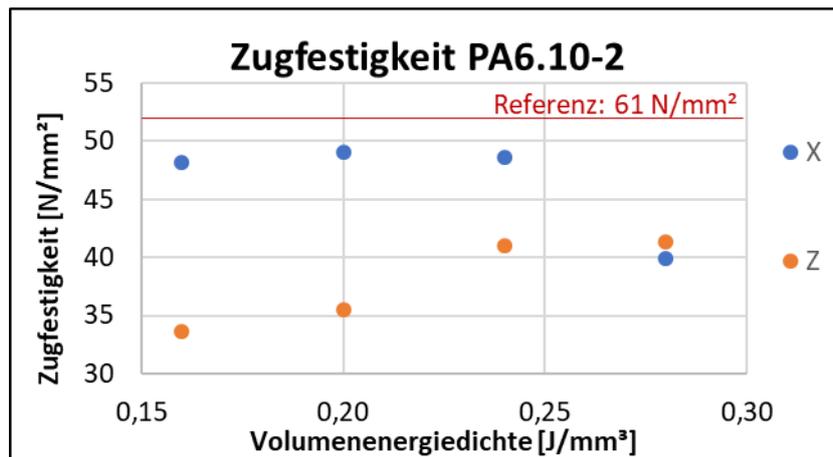


Abbildung 20: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; PA6.10-2

Die Tests ergaben, dass die Anforderungen hinsichtlich Zugfestigkeit mit bis zu 49,1 N/mm² (im Mittel X: 46,4 N/mm² und Z: 37,9 N/mm²; s. Abbildung 20) im Vergleich zur Referenz mit 61 N/mm² (90% entspr. 54,9 N/mm²) noch nicht erfüllt sind. Anders beim E-Modul mit bis zu 3047 N/mm² (im Mittel X: 2961 N/mm² und Z: 2939 N/mm²; s. Abbildung 21) im Vergleich zur Referenz mit 2100 N/mm² sind die Anforderungen erfüllt. Auch die Bruchdehnung liegt mit bis zu 1,9% in der Bauebene und 1,5% in Aufbauichtung noch nicht im geforderten Bereich (s. Abbildung 22). Zu beachten ist, dass die Proben im trockenen Zustand getestet wurden.

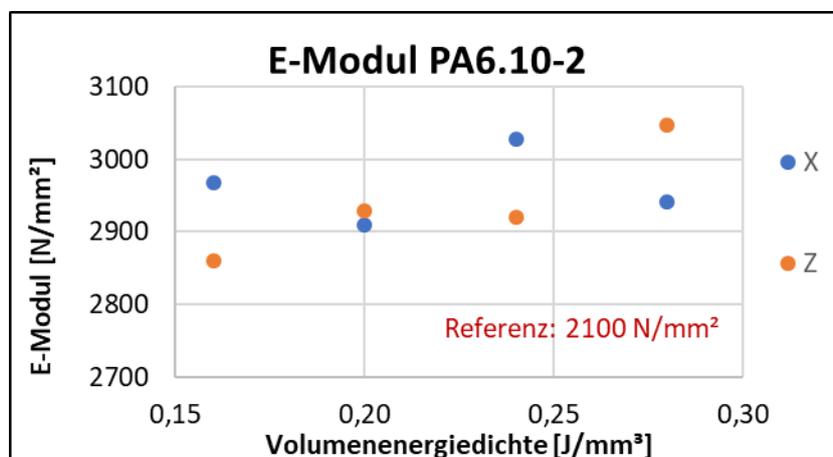


Abbildung 21: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; PA6.10-2

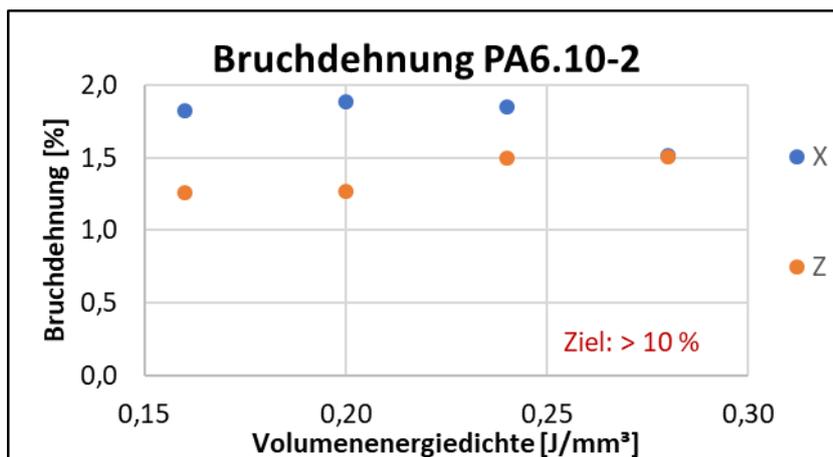


Abbildung 22: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; PA6.10-2

Nach Erstellung der Compounds mit anschließender Pulverkonvertierung und Versuchen zur Optimierung der Pulverfließfähigkeit wurden mit diesen ebenfalls Verarbeitungsversuche durchgeführt, wobei in einem ersten Schritt mit den modifizierten Materialien Dichtewürfel hergestellt und die Dichte mit dem Ausgangsmaterial verglichen wurde. Die Verarbeitung beider modifizierter PA6.10 Materialien war möglich, zeigte jedoch hinsichtlich der Dichte (vgl. Abbildung 23), dass mit Bi-PA-1a nur geringfügig niedrigere Dichten im Bereich 1,0 g/cm³ im Vergleich zum Ausgangsmaterial erzielbar sind. Für das Bi-PA-4a dagegen liegen die Bauteildichten deutlich niedriger bei etwa 0,5 g/cm³. Die Bauteile sind somit hochporös. Bei einer genaueren Beurteilung der Teile war ersichtlich, dass diese trotz unproblematischer Verarbeitung gequollen sind, mit großen inneren Poren von ca. 1 mm Durchmesser.

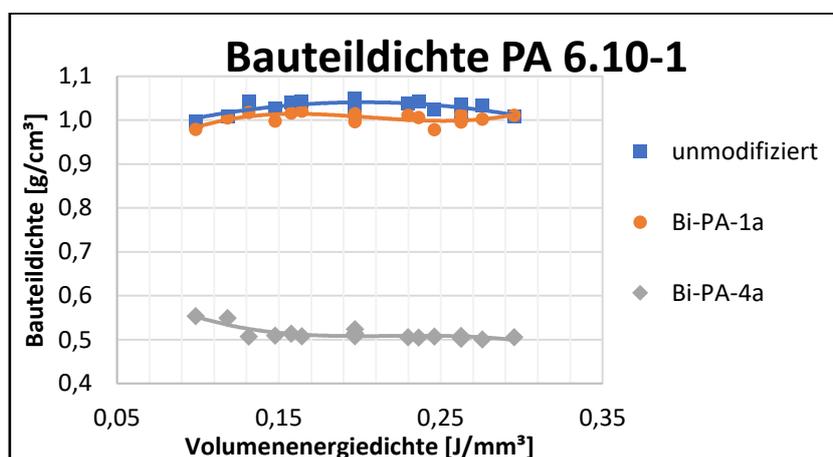


Abbildung 23: Auswertung Dichte-Werte; Vergleich PA6.10, Bi-PA1a, Bi-PA-4

Nach Ermittlung geeigneter Prozessparameter wurden größere Baujobs mit 12 Belichtungsparametersets durchgeführt. Diese Baujobs dienen dazu, die mechanischen Kennwerte in X- und Z-Richtung zu bestimmen.

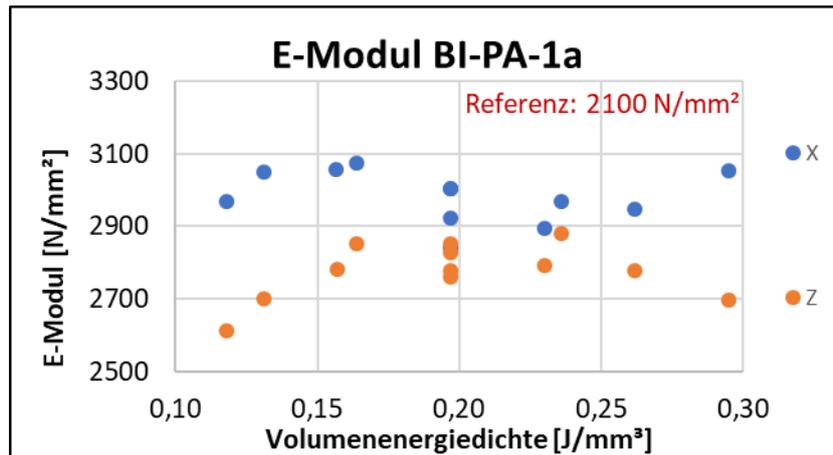


Abbildung 24: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-1a

Hinsichtlich des E-Moduls ergeben sich wenige Änderungen zum PA6.10-2. Zwischen Volumenenergiedichten von 0,15 und 0,3 J/mm³ liegen die Werte auf einem ähnlichen Niveau (s. Abbildung 24). Lediglich bei niedrigerem Energieeintrag sinkt der E-Modul teils auf unter 2700 N/mm². Erwartungsgemäß liegen die Werte für Proben in Aufbau- richtung minimal niedriger als in der Ebene.

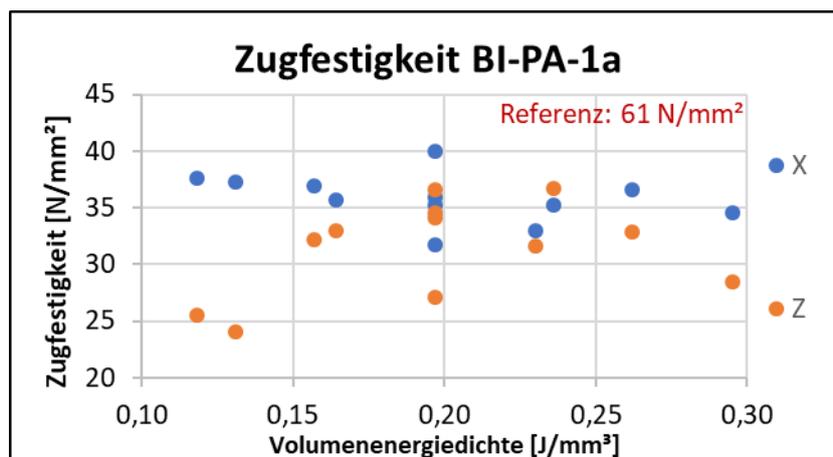


Abbildung 25: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-1a

Die Zugfestigkeit des BI-PA-1a, wie in Abbildung 25 dargestellt, liegt insbesondere in X-Richtung deutlich unter denen des Referenzmaterials. Zuvor sind mit aus PA6.10-2 gesinterten Proben bis zu 49,1 N/mm² erreicht worden. Für das BI-PA-1a liegt der maximale Wert bei 40,0 N/mm². Damit ist der Referenzwert von 61 N/mm² verfehlt. Bei Energieeinträgen zwischen 0,15 J/mm³ und 0,25 J/mm³ ist die Anisotropie jedoch geringer, als bei den gesinterten Proben des Referenzmaterials.

Die Bruchdehnung der Proben aus BI-PA-1a ist geringer, als die des PA6.10-2, wie in Abbildung 26 zu sehen ist.

Somit lässt sich sagen, dass sich die Mechanik mit dem neuen Compound insgesamt verschlechtert hat. Die Stabilisierung des Ausgangsmaterials hat möglicherweise eine geringere Degradation des Materials zur Folge, allerdings wirkt sich die Compoundierung bzw. der zusätzliche Stabilisator negativ auf die Mechanik aus.

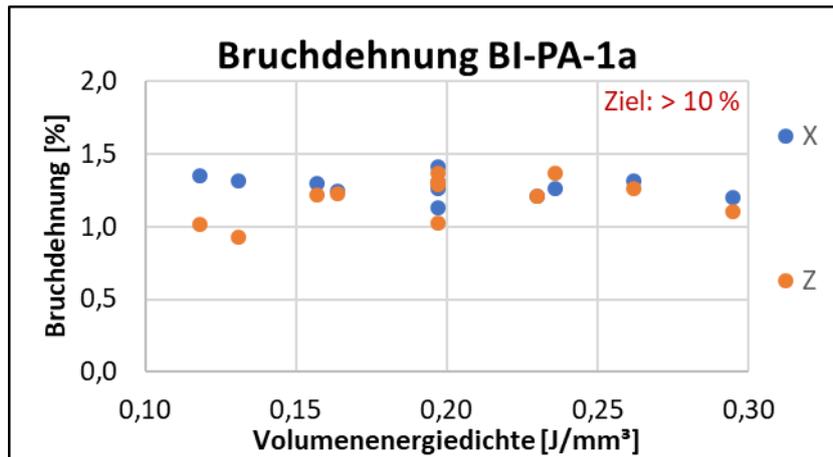


Abbildung 26: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-1a

Deutlicher hingegen weichen die Ergebnisse der Zugprüfung für das Compound BI-PA-4 vom Referenzmaterial ab. Abbildung 27 bis Abbildung 29 zeigen die mechanischen Kennwerte hinsichtlich E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

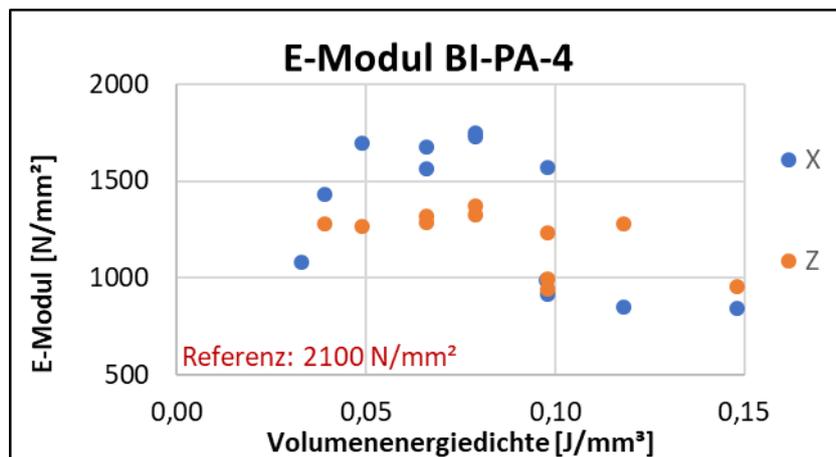


Abbildung 27: E-Modul in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-4

Durch die Zugabe des Modifikators zur Vergrößerung des Prozessfensters wurde die Steifigkeit deutlich reduziert. Die maximalen Werte liegen hier bei etwa 1.700 N/mm² in X und 1.300 N/mm² in Z.

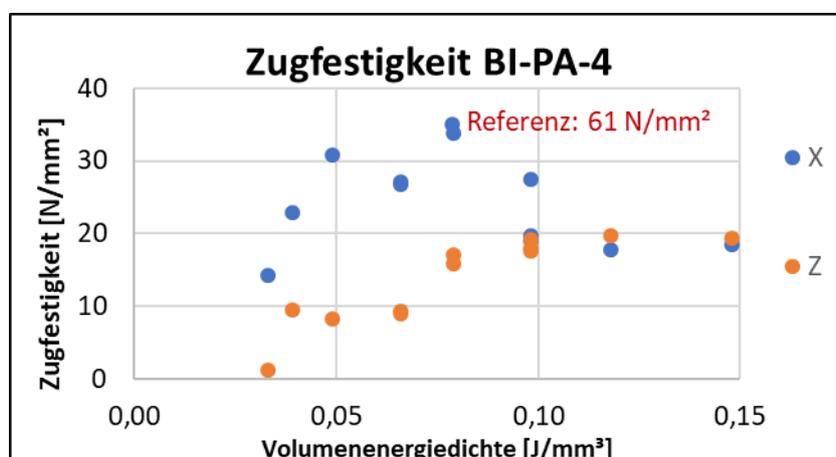


Abbildung 28: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-4

Wie der E-Modul ist auch die Zugfestigkeit der Proben deutlich reduziert. Die Werte der Proben in Aufbaurichtung liegen unter 20 N/mm^2 wobei der Referenzwert bei über 61 N/mm^2 liegt. In der Ebene sind es maximal 35 N/mm^2 .

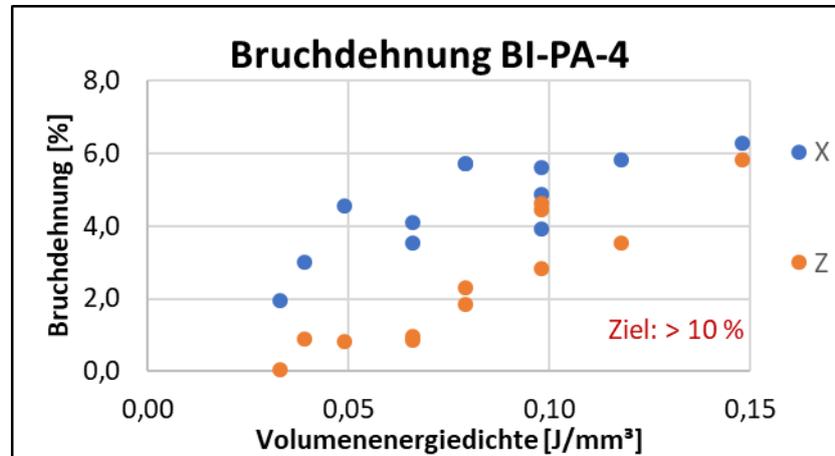


Abbildung 29: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Energiedichte; BI-PA-4

Die Bruchdehnung liegt sowohl in der Ebene als auch in Aufbaurichtung bei ca. 6%. Hierbei fällt auf, dass mit höherer Volumenenergiedichte auch die Bruchdehnung steigt. Allerdings zeigten sich an den Probekörpern bei Energieeinträgen ab $0,1 \text{ J/mm}^3$ Kavitäten in den Proben, die auf eine Zersetzung des Materials hindeuten. Hier scheint der Modifikator nicht ausreichend temperaturstabil für den Laserenergieeintrag dieser Höhe zu sein und zersetzt sich.

Biopolymere:

PBS:

Nachdem die ersten Tests der Materialien durchgeführt wurden, wurde das PBS als erstes Material auf einer Laser-Sinter-Anlage verarbeitet. Zunächst wurde die ermittelte Schmelztemperatur der DSC-Analyse mit der Temperatureinstellung der Anlage kalibriert. Nachdem die Baufeldtemperatur ermittelt wurde, konnten die Vorratsbehältertemperaturen kontinuierlich angehoben werden, bis der Pulverauftrag noch eine hohe Qualität aufwies. Im Anschluss wurden sogenannte Sinterkreuze gefertigt, die eine Aussage über den Energieeintrag, die Eindringtiefe und die Verzugsneigung, sowie die Temperaturverteilung im Baufeld zulassen. Es zeigte sich, dass die Verzugsneigung des PBS als gering zu bezeichnen ist. Die notwendige Eindringtiefe und der daraus resultierende Zusammenhalt der Einzelschichten wurde bei Laserleistungen von 26 bis 44 Watt ausfindig gemacht.

Nach der Sicherstellung, dass ausreichend Energie in die Sinter-Querschnitte eingebracht werden kann, wurden Dichtewürfel mit unterschiedlichen Laserleistungen von 26 bis 44 Watt bei konstantem Hatchabstand von $0,2 \text{ mm}$ und einer Schichtstärke von

0,1 mm erzeugt. Erste Versuche erzeugten in Z-Richtung aufgewachsene Dichtewürfel. Diese resultierten aus zu hohen Schichtstärken, wie ein Dünnschnitt an der Probe aufzeigen konnte (vgl. Abbildung 30).



Abbildung 30: Dünnschnittaufnahme einer PBS-Probe

Die gemessene Schichtstärke der Probe beträgt demnach 0,42 mm. Gegebenenfalls kann bei einem Dünnschnitt aufgrund der alternierenden Belichtung der Querschnitte lediglich jede zweite Schicht im Schnitt auftreten. Dies entspräche jedoch noch immer eine Schichtstärke von 0,21 mm. Zusätzlich müssen hier noch Stauchungseffekte der Schnittkräfte berücksichtigt werden, sodass bei einer eingestellten Schichtstärke von 0,1 mm eine mehr als doppelt so hohe Schicht im Bauprozess entstanden ist. Die Ursache des Problems war ein zu heiß eingestellter Heizer der Bauplattform. Dieser erzeugte ein unkontrolliertes Aufschmelzen, wodurch die oberen Schichten nachrücken konnten. Die so erhaltenen Probekörper waren so unförmig, dass eine Dichtemessung nach Archimedes durchgeführt werden musste (vgl. Abbildung 31).

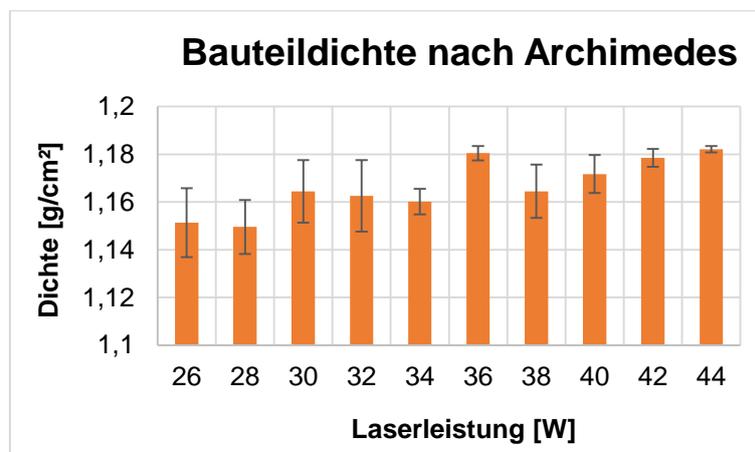


Abbildung 31: Dichtemessung nach Archimedes

Die Dichten der Probekörper zeigen hohe Werte. Im Vergleich zur Feststoffdichte, die gemäß Datenblatt $1,26 \text{ g/cm}^3$ beträgt, wurden mit $1,18 \text{ g/cm}^3$ rund 93,8 % der theoretisch machbaren Feststoffdichte erreicht. Auffällig bei dieser Messung nach dem archimedischen Auftriebsprinzip ist jedoch, dass kontinuierlich Blasen aus den Probekörpern ausgetreten sind. Dies kann ein Anzeichen dafür sein, dass die innenliegenden Zwischenräume aufgrund sehr hoher Porosität mit der Prüfflüssigkeit geflutet wurden, was die Dichtemessung zu höheren Dichtewerten verfälscht.

Nach der Behebung der fehlerverursachenden Einstellung, wurden die Bauprozesse wiederholt und erzeugten gut auswertbare Probekörper. Diese konnten anhand der klassischen Auswertung der Dichtemessung ausgewertet werden (vgl. Abbildung 32).

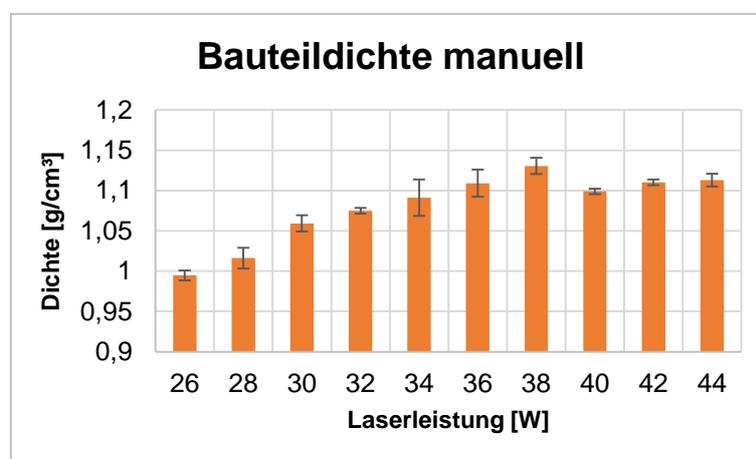


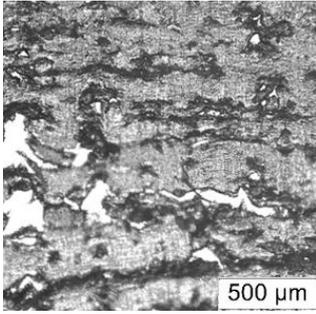
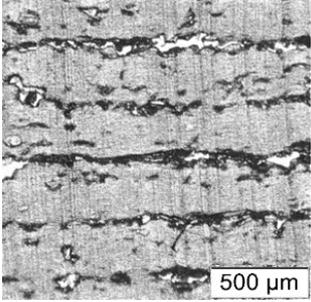
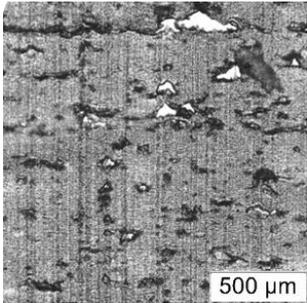
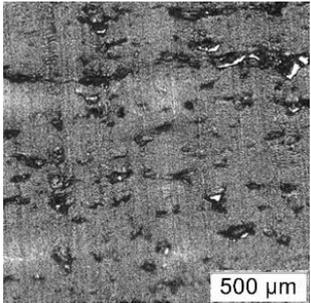
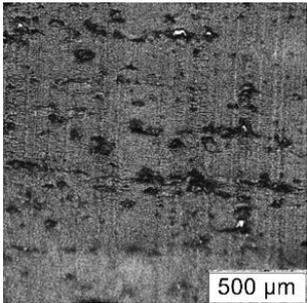
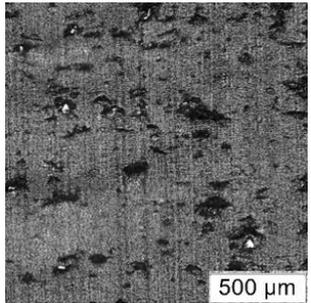
Abbildung 32: Manuell ermittelte Bauteildichte

Charakteristischerweise sind die manuell ermittelten Dichtewerte unterhalb derer, der Messmethode nach Archimedes. Aus dem Dichteverlauf über die eingebrachte Laserleistung ist zu erkennen, dass die Dichte der Bauteile bis zu einer Laserleistung von 38 Watt kontinuierlich zunimmt. An diesem Leistungspunkt befindet sich mit $1,13 \text{ g/cm}^3$ (89,6 %) das lokale Maximum der Bauteildichte in dieser Versuchsreihe. Es gilt bei dieser Versuchsreihe jedoch zu beachten, dass die Scanvektoren mit jeweils lediglich 10 mm Länge eine erhöhte Heizrate und damit ggf. eine vorzeitige Beschädigung des Materials verursachen. Aus diesem Grund werden bei zukünftigen Versuchen die höheren Leistungsstufen weiterhin berücksichtigt.

Die Dünnschnittaufnahmen zeigen, dass signifikante Veränderungen des Schichtzusammenhalts in Abhängigkeit der eingebrachten Laserleistung vorherrschen (vgl. Tabelle 5). Zu erkennen sind die Dünnschnitte der jeweils durchgeführten Dichtewürfel. Exemplarisch für die niedrigen Energiedichten von 26 bis 34 Watt Laserleistung wurde lediglich die niedrigste Energiedichte hier aufgeführt. Für die Laserleistungen ab 36 Watt werden die Schnittbilder differenzierter aufgezeigt, um die positive Entwicklung der Schichtanbindung darstellen zu können. Die Lücken zwischen den Schichten entstehen aufgrund der kreuzenden Scanstrategie verfahrensbedingt nur jede zweite Schicht. Diese doppelte Schichtstärke beträgt etwas über $300 \mu\text{m}$ und befindet sich

unter Berücksichtigung der Schnittstreckung innerhalb der eingestellten Prozessparameter.

Tabelle 5: Durchlichtaufnahmen PBS-Proben von 26 bis 44 Watt Laserleistung

Laserleistung	26 Watt	36 Watt
Dünnschnitt PBS		
Laserleistung	38 Watt	40 Watt
Dünnschnitt PBS		
Laserleistung	42 Watt	44 Watt
Dünnschnitt PBS		

Anhand der Dünnschnitte ist zu erkennen, dass ein Energieeintrag von ca. 40 Watt Laserleistung notwendig ist, um einen qualitativ hochwertigen Schichtverbund zu gewährleisten. Gleichzeitig wird ersichtlich, dass ab bereits 44 Watt runde Poren im Bauteil entstehen, was auf eine Zersetzung des Materials hindeuten kann.

Die erstellten Zugproben wurden einmal mit einem Material ohne Fließhilfe, als auch in einem weiteren Prozess mit Fließhilfe verarbeitet. Im Prozess ohne Fließhilfe gelang

es liegende Zugproben zu fertigen. Dies konnte jedoch lediglich mit zwei unterschiedlichen Laserleistungen erfolgen. Die Z-Zugproben wiesen eine stark zerklüftete Oberflächenstruktur auf, die nicht für die Oberflächenmessung geeignet war (vgl. Abbildung 33). Aufgrund der erhöhten Verzugsneigung konnten dagegen im Prozess mit Fließhilfe keine liegenden Zugproben erzeugt werden. Die Z-Zugproben aus diesem Prozess zeichnen sich dagegen durch eine hohe Oberflächenqualität aus.



Abbildung 33: Z-Zugproben ohne Fließhilfe (l.) und mit Fließhilfe (r.)

Der Geometrie-Prüfkörper der Universität Duisburg-Essen wurde speziell für die Anforderungen an additiven Fertigungsverfahren entwickelt. Bei dem Aufbau des Probekörpers wurden die ersten Schichten von der Pulverauftragseinheit stark verschoben (vgl. Abbildung 34).

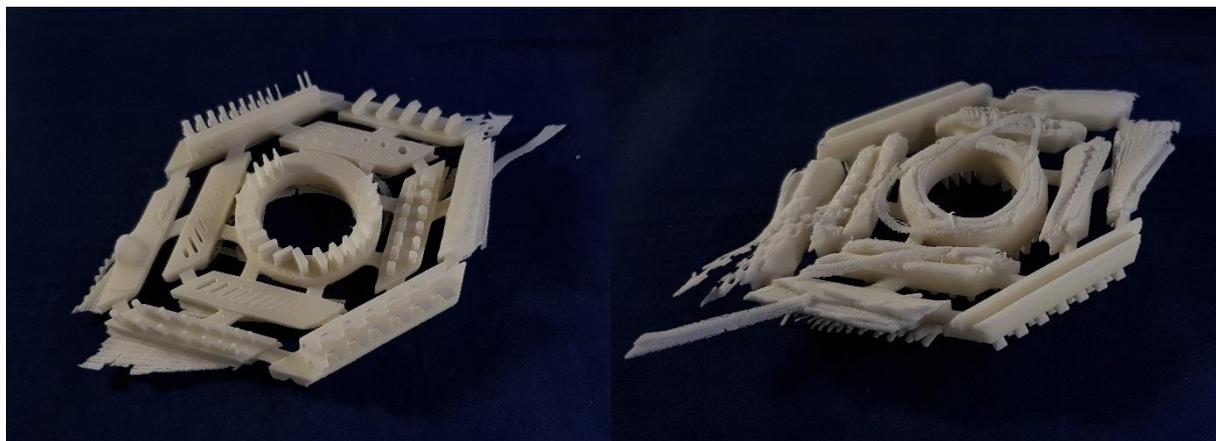


Abbildung 34: Geometrie-Probekörper mit Defekten der ersten Schichten

Sofern die Schichten einmal liegen bleiben, verläuft der Prozess wieder stabil, sodass auch hochkomplexe Geometrien, wie die am vorgestellten Probekörper, gefertigt werden. Als Ergebnis zeigte sich, dass die Detailauflösung des PBS im Prozess eine sehr ähnliche Auflösung wie das etablierte Standardmaterial erzielt. Geringfügige Unterschiede konnten bei der Darstellung von Bohrungen sowie bei Schriftzügen in Aufbau-richtung erkannt werden.

Die erstellten Zugproben wurden ebenfalls auf Ihre Oberflächenrauheit untersucht. Dabei konnten lediglich die XY-Zugproben des Prozesses ohne Fließhilfe und die Z-Zugproben aus den Versuchen mit 1%igem Anteil an Fließhilfe ausgewertet werden (vgl. Abbildung 35). Zu sehen sind die Rz-Werte von insgesamt vier liegenden Proben, dargestellt als dunkelblaue Säulen sowie acht stehend gebaute Zugproben als Hellblaue Säulen. Die liegenden Zugproben stammen dabei aus einem Prozess, der ohne Fließhilfe realisiert wurde. Die stehenden Z-Zugproben stammen dagegen aus einem Prozess mit Fließhilfe.

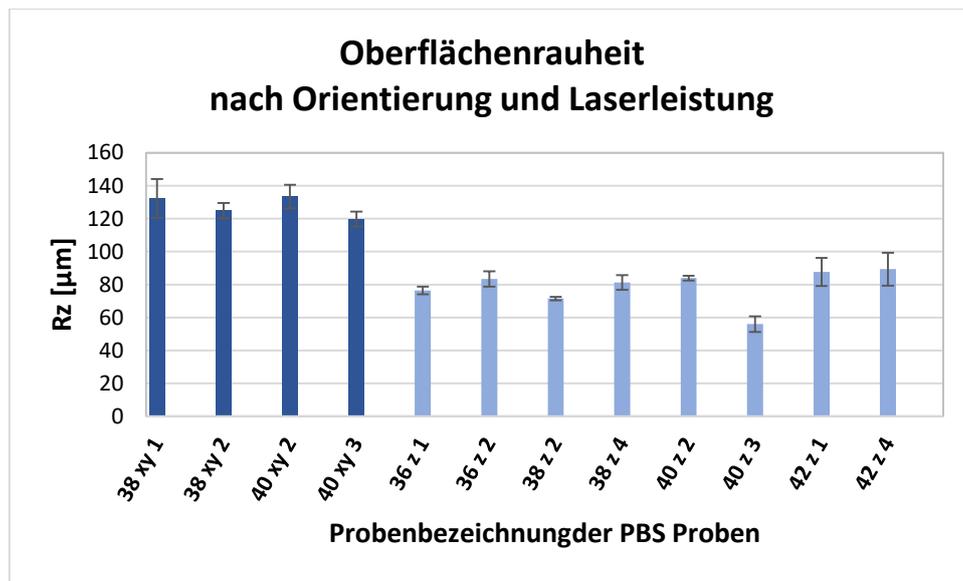


Abbildung 35: PBS Oberflächenrauheit

Die Ergebnisse zeigen, dass die gemessene Oberflächenrauheit der Proben kontinuierlich mit einer geringen Standardabweichung versehen ist, was für eine reproduzierbare Messgenauigkeit spricht. Hierbei müssen die Werte der XY-Zugproben gesondert betrachtet werden, da zwischen den Bauprozessen bereits Optimierungen am Materialsystem stattgefunden haben. Bei einem Standardwerkstoff sind für gewöhnlich die Ober- und Unterseiten einer Probe mit einer geringeren Rauheit versehen. Der geringste Rz-Wert der liegenden Proben beträgt jedoch 119,75 µm. Im Vergleich zu dem niedrigsten Wert der Z-Zugproben (56 µm), sind die Oberflächenqualitäten der liegenden Zugproben auf einem deutlich geringeren Niveau vorhanden.

Die hohe Oberflächengüte der Z-Zugproben, welche selbst im Vergleich zu dem Standardmaterial als sehr gut zu bezeichnen ist, könnte aus einer erhöhten Packungsdichte oder einem hohen Feinanteil des Pulvers hindeuten. Weiterführende Analysen müssen hierfür den quantitativen Feinanteil des Materials bestimmen. Ein Nachteil an einem hohen Feinanteil ist, dass die Verzugsneigung im Bauprozess zunimmt und so zu einem instabilen Prozess führen kann, wie es bei dem PBS offensichtlich der Fall war.

Nach der Fertigung und der Voruntersuchung der Proben wurden diese an ein externes Labor übermittelt und nach DIN EN ISO 527-1/-2 einer Zugprüfung unterzogen.

Die Ergebnisse der mechanischen Kennwerte sind in den Abbildungen 36-38 zu sehen. Die blauen und grauen Datenpunkte stehen dabei für die Parameter, die liegende Zugproben unter dem Verzicht von Fließhilfen erstellen konnten. Unter der Anwendung von Fließhilfen konnten dagegen lediglich stehende Zugproben prozesssicher generiert werden.

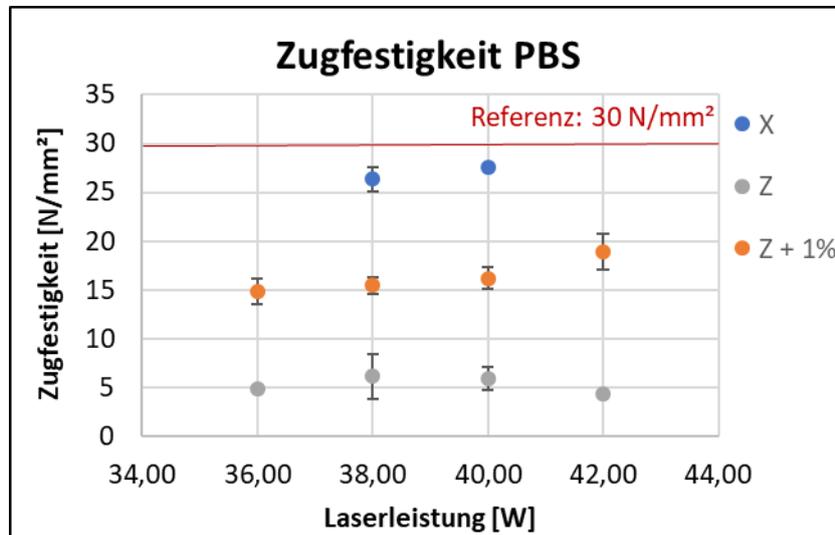


Abbildung 36: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Laserleistung, PBS

Die höchste Zugfestigkeit von 27,6 N/mm² wurde dabei von den liegenden Zugproben bei einer Laserleistung von 40 Watt erreicht. Damit wurden bei den liegenden Zugproben 92 % des Referenzwertes aus dem Datenblatt und die gewünschten Anforderungen an das Materialsystem erreicht. Die Zugfestigkeit der stehen Zugproben liegt bei höheren Laserleistungen von 42 Watt und erreicht mit 18,9 N/mm² lediglich 63% der Referenz. Hierbei ist zu beachten, dass die Z-Zugproben, welche mit Fließhilfe gefertigt wurden, stetig höhere Zugfestigkeiten aufweisen. Die Kennwerte der stehenden Zugproben befinden sich mit 6,2 N/mm² weit außerhalb der Anforderungen und sind mit einer erhöhten Standardabweichung versehen, sodass diese von der weiteren Auswertung weitestgehend ausgeschlossen werden.

Der E-Modul des PBS befindet sich verfahrenstypisch auf einem erhöhten Niveau (vgl. Abbildung 37). Auffällig ist hierbei, dass sogar die fehlerhaften Z-Zugproben ohne Fließhilfe teilweise die Referenz von 630 N/mm² überschreiten. Die signifikant hohe Standardabweichung einzelner Versuchsreihen lässt jedoch vermuten, dass die fehlerhafte Probenbeschaffenheit signifikante Einflüsse auf das Ergebnis der Zugprüfung hat.

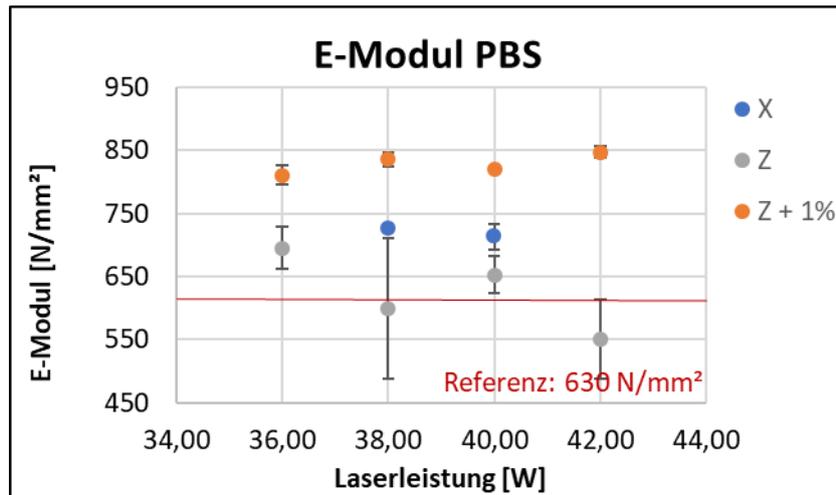


Abbildung 37: E-Modul in Abhängigkeit der Laserleistung, PBS

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass der E-Modul der stehenden Zugproben mit bis zu 848 N/mm² höher ist, als es bei den liegenden Proben mit 728 N/mm² der Fall ist.

Die Bruchdehnung der Proben weist in Abbildung 38 ebenfalls ein verfahrenstypisches Bild auf. Zu sehen ist, dass die liegenden Zugproben eine signifikant höhere Bruchdehnung aufweisen, als es bei den stehenden Proben der Fall ist. Die stehenden Proben mit 1 % Fließhilfe haben dabei erneut kontinuierlich höhere Kennwerte, als es bei den stehenden Zugproben ohne Fließhilfe der Fall ist. Insbesondere bei der Bruchdehnung, bei der die Oberflächenrauheit eine übergeordnete Rolle durch mögliche Kerbwirkungen zugesprochen wird, ist die Versuchsreihe der stehenden Zugproben ohne Fließhilfe von der Auswertung gesondert zu betrachten.

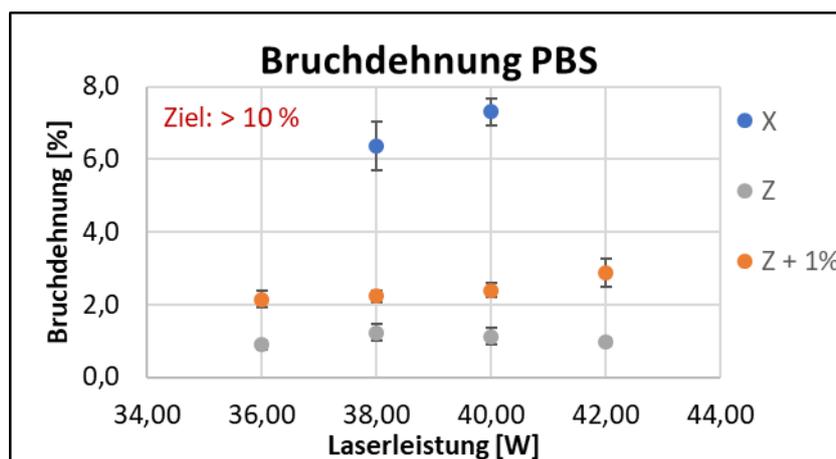


Abbildung 38: Bruchdehnung in Abhängigkeit der Laserleistung, PBS

Die maximale Bruchdehnung von 7,3 % wurde mit einer liegenden Zugprobe bei 40 Watt Laserleistung erzeugt. Gemäß der Auswertung der Dünnschnitte ist es fraglich, ob eine weitere Erhöhung der eingebrachten Laserleistung zu einer weiteren Verbesserung der Bruchdehnung oder gar zu dem Erreichen der Spezifikation von > 10

% führen würde. Auffällig ist ebenfalls bei den stehenden Zugproben, dass eine Erhöhung der Laserleistung zu erhöhten Werten der Bruchdehnung führt. Die maximale Bruchdehnung der stehenden Zugproben ist mit 2,9 % jedoch deutlich unterhalb der Anforderungen, sodass hier ein erhöhter Optimierungsbedarf vorliegt.

PLA 08 und PLA 12:

Die Verarbeitung der PLA-Typen war lediglich vereinzelt und ausschließlich für sehr einfache Probekörper realisierbar. Ein Grund dafür war eine Verfilzung des Materials während des Auftragens. Wie im Kapitel der Materialcharakterisierung bereits beschrieben, besitzen die PLA Typen vereinzelt Fäden am Partikel. Sobald das Pulver für den Auftrag von der Walze bewegt wird, bilden sich große Flocken, die einen Pulverauftrag im Prozess nicht erlauben. Abbildung 39 zeigt eine Flocke, die nach dem Prozessabbruch aus dem Bauraum entnommen und mittels Mikroskopie untersucht wurde.



Abbildung 39: Mikroskopaufnahme Fädenbildung PLA

Die Aufnahmen zeigen eine mechanische Verbindung einzelner Partikel, die von den Fäden der Partikel ausgeht. Zur Reduzierung des Effektes, wurde das Pulver mehrfach gesiebt, um den Anteil der Partikel mit Fäden zu verringern. Zusätzlich wurden auch beim PLA Fließhilfen mit 1 % Gewichtsanteil angewendet.

Diese Maßnahmen führten beim PLA 08 dazu, dass Dichtewürfel erzeugt werden konnten. Zwar war die Verzugsneigung des Materials sehr hoch, sobald jedoch einzelne Querschnitte im Pulverbett liegen geblieben sind, konnte der Prozess soweit fortgeführt werden, bis Dichtewürfel fertig gestellt wurden. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass mit einer mehrfachen Belichtung eines einzelnen Querschnittes zu rechnen ist.

Die Dichtewürfel waren auf der Unterseite so stark deformiert, dass zunächst eine Dichtemessung nach Archimedes durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind der Abbildung 40 zu entnehmen. Die blauen Säulen entsprechen dabei den Ergebnissen der einfachen Belichtung, die Orangenen der zweifachen und die grauen der dreifachen Belichtung des Bauteilquerschnittes.

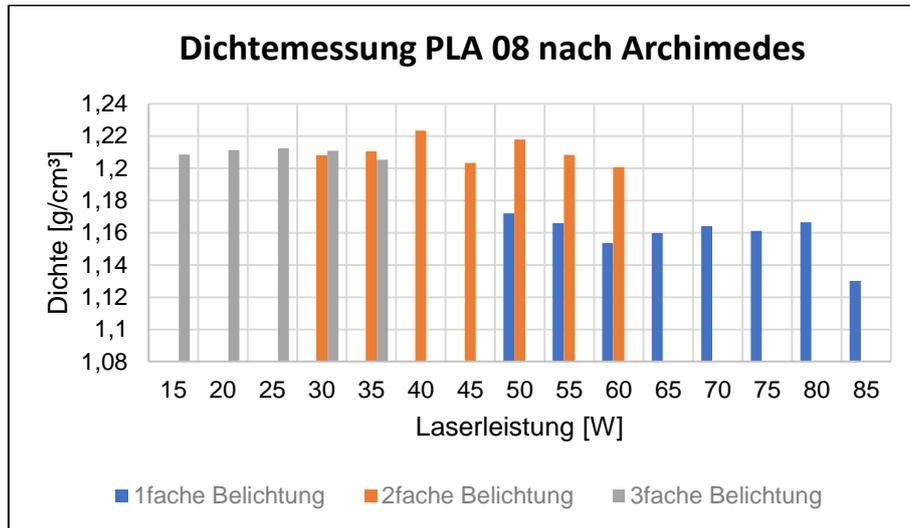


Abbildung 40: Dichtemessung nach Archimedes mit n-Belichtungen, PLA-8

Die Ergebnisse zeigen, dass zur Erreichung hoher Bauteildichten mindestens zwei Belichtungen eines Bauteilquerschnittes notwendig werden. Dies kann auch durch die Verwendung einer erhöhten Energieeinbringung nicht kompensiert werden und ist damit aus wirtschaftlicher Sicht nicht wünschenswert, da der Prozess deutlich verlängert wird. Die höchste erreichte Bauteildichte von 1,22 g/cm² wurde mit einer 2fach Belichtung bei 40 Watt erreicht. Damit entspricht die erreichte Bauteildichte fast 98,4 % der im Datenblatt angegebenen Feststoffdichte.

Um die Dichtekörper manuell messen zu können, mussten die Unterseiten geschält werden. So konnten auch hier Vergleichsmessungen anhand der klassischen Messmethode durchgeführt werden (vgl. Abbildung 41).

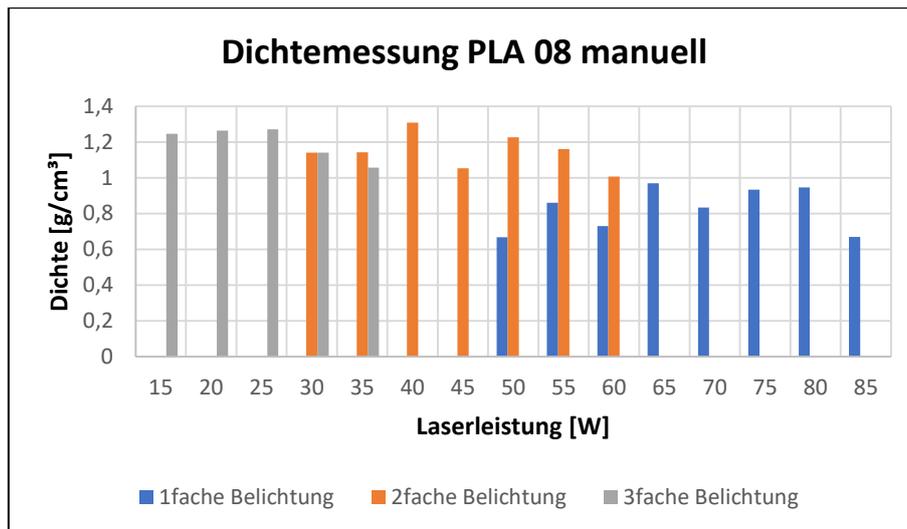
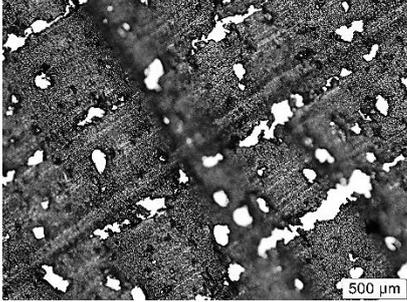
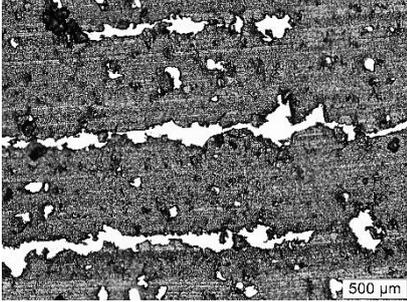
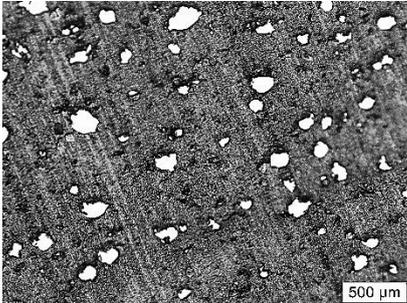
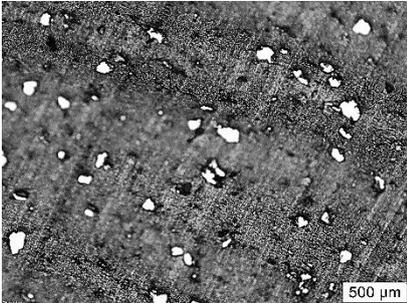
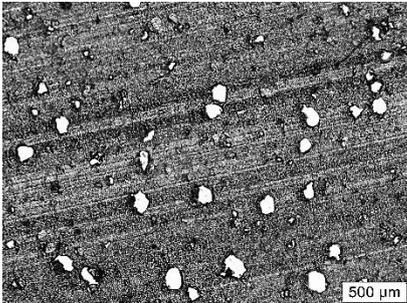
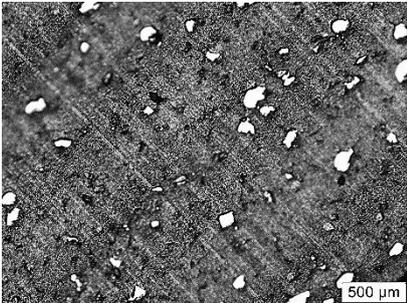


Abbildung 41: Dichtemessung manuell mit n-Belichtungen, PLA-8

Die Vergleichsmessung bestätigt dabei die Ergebnisse der oben beschriebenen Messung nach Archimedes. Um hohe Bauteildichten zu erzielen, ist eine wiederholte Belichtung der Querschnitte notwendig. Der höchste Dichtewert wurde auch hier unter der Verwendung einer Doppeltbelichtung bei 40 Watt Laserleistung erzielt. Der Wert beträgt dabei 1,3 g/cm³, was noch oberhalb der vom Datenblatt beschriebenen Spezifikation ist. Eine mögliche Ursache könnte ein Einschluss der Messflüssigkeit Ethanol in den Probekörpern sein. Dieser Fehler ist jedoch systematisch bedingt und hat auf jede Probe ansatzweise denselben Einfluss. Aus diesem Grund kann die Vergleichsmessung lediglich als Bestätigung der Messergebnisse aus dem vorherigen Versuch angesehen werden.

Nachfolgend können die Dünnschnitte zur Bewertung der erfolgreichen Bauteilgenerierung herangezogen werden. In Tabelle 6 sind repräsentative Dünnschnitte der einzelnen Dichtewürfel zu sehen. Gegenübergestellt sind die verschiedenen Belichtungsanzahlen mit einer Schnittstärke von 20 µm.

Tabelle 6: Durchlichtaufnahmen PLA-8-Proben mit n-Belichtungen

Laserleistung	50 Watt	80 Watt
Dünnschnitt PLA 08 1fach Belichtung		
Laserleistung	2 x 40 Watt	2 x 55 Watt
Dünnschnitt PLA 08 2fach Belichtung		
Laserleistung	3 x 15 Watt	3 x 35 Watt
Dünnschnitt PLA 08 3fach Belichtung		

Die einfache Belichtung ist durch einen sehr geringen Schichtzusammenhalt in Aufbaurichtung gekennzeichnet. Teilweise lösen sich die Einzelschichten aufgrund der herrschenden Schnittkräfte voneinander ab, sodass von einer Delamination gesprochen werden kann. Auffällig ist, dass trotz geringer Schichtanbindung bereits vereinzelt runde Poren aufzufinden sind. Dieser Effekt kann für eine zu hohe Absorption und einer geringen Transmission des Materials stehen. Wenn die Laserleistung nicht in die darunterliegenden Schichten eindringt, kann der Zusammenhalt unter den Schichten durch eine geringere vorherrschende Temperatur gehemmt werden.

Bei der Doppeltbelichtung ist der Schichtzusammenhalt signifikant verbessert worden. Zu einem großen Teil sind die Einzelschichten nicht zu erkennen, was als ein Indikator eines erfolgreich stattgefundenen Schichtverbundes gesehen werden kann. Die Porenbildung zeigt jedoch auch, dass das Material bereits an der Zersetzungsgrenze angelangt ist. Die Größe der Poren und die Form lassen darauf schließen, dass entgegen der Dichtemessung nach Archimedes hier kein Maximum der Dichte vorliegen kann. Die Poren sind stattdessen so groß, dass von einer erhöhten Infiltration des Messmediums ausgegangen werden kann.

Eine ähnliche Situation ist innerhalb der 3fachen Belichtung zu sehen. Die Poren sind jedoch kleiner. Dieser Effekt lässt sich aus der dritten Belichtung des Querschnittes ableiten, der dem Material nach erfolgreicher Schichtanbindung zur unteren Schicht noch einmal die Möglichkeit des Ausgasens gibt.

Zusammenfassend konnte das PLA, insbesondere das PLA12 nicht verarbeitet werden. Gründe liegen hier in der Pulverkonvertierung, die zu Fädenbildung geführt hat, in der starken Verzugsneigung und dem nicht geeigneten Verhältnis des Absorptions- und Transmissionsverhaltens für einen CO₂- Laser. Die Ergebnisse des PLA 08 wiesen zunächst auf vielversprechende Dichtewerte hin, die jedoch mit der zerstörenden Prüfung mittels Dünnschnitt weitestgehend widerlegt werden konnten.

AP 6: Validierung

Die dargestellten Ergebnisse belegen, dass mit einzelnen Materialien erfolgreich Probekörper und zum Teil auch Bauteile generiert werden konnten. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass keines der untersuchten Materialien eine ausreichende industrielle Reife besitzt. Die Kapazitäten wurden daher in die kontinuierliche Weiterentwicklung der Materialkompositionen gesteckt. Anlagentechnische Problematiken kamen hierbei insgesamt weniger zum Tragen. Bei den Bio-Polyamiden konnte im gesamten Bau- raum eine prozesssichere Verarbeitung eingestellt werden. Die vorhandene Inhomogenität des Heizstrahlers war hierbei nicht signifikant. Daher wurde die Optimierung der Temperaturverteilung gegenüber weiteren Versuchen mit den Materialien zurückgestellt. Aufgrund der bislang nicht lösbaren Problematiken hinsichtlich Verzug und Alterung dienten die durchgeführten Versuche stets der Optimierung der Prozesse und der Materialien. Die Reproduzierbarkeit war angesichts der bestehenden Probleme untergeordnet, da kein finaler Stand überprüft werden konnte. Der angedachte Transfer der Ergebnisse in den Automobilbau scheiterte ebenfalls an der fehlenden Materialreife. Mögliche Aussagen über die Eignung für den Automobilbau sind auf Basis des jetzigen Entwicklungsstandes nicht möglich. Es wurden jedoch ein projektbegleitender Ausschuss mit den Firmen EOS, BMW und Oerlikon eingerichtet und über die Ergebnisse des Projektes informiert. Die Firmenvertreter begrüßen ausdrücklich die bearbeiteten Inhalte des Projektes und sehen in der Verfügbarkeit von biobasierten Polymeren für das Laser-Sintern ein wichtiges Zukunftsthema und sind an einer Weiterführung der Entwicklungen interessiert.

AP 7: Nachhaltigkeitsanalyse

AP 7.1: Pulvererzeugung

Im Rahmen des Projektes wurde eine vergleichende Analyse auf Basis der verfügbaren Daten vorgenommen. Die Datenbasis kann hierbei jedoch von einem späteren Serienherstellungsprozess noch deutlich abweichen, da die Daten aus einem experimentellen Betrieb stammen und die Prozesse aufgrund verarbeiteter Mengen noch nicht vollständig eingefahren sind. Deutlich wird das anhand der Verbräuche zur Pulverherstellung (Tabelle 7). Während beim PA10.10 und PA6.10 bei den ersten Pulverisierungsversuchen sehr viel Strom und Stickstoff verbraucht wurde, konnten die Verbrauchswerte bei der Pulverisierung der optimierten PA6.10-Materialien deutlich reduziert werden. Die zur Herstellung von 1 kg Material erforderlichen CO₂-Äquivalente liegen bei den Bio-Polyamiden im ersten Versuch bei 8 bis 13,5 kg CO₂/kg bei Stickstoffverbräuchen von 70 bis 122 kg. Im Rahmen der Optimierung von PA6.10-1 konnten die Verbräuche deutlich gesenkt werden. Für Bi-PA-1a sinkt der CO₂-Verbrauch um etwa 37 % für das Bi-PA-4a sogar um ca. 50 %. Auch der Stickstoffverbrauch reduziert sich deutlich. Generell liegen die Verbräuche von den Bio-Polymeren nochmals deutlich unter den Werten der Bio-Polymere. Den höchsten Verbrauch zeigt hier PBS mit 3,7 kg CO₂/kg und liegt ohne Optimierung auf dem Niveau von Bi-PA-4. Für BI-PLA-08 liegt der Verbrauch sogar nur bei 2,5 kg CO₂ und der Stickstoffverbrauch bei 32,7 kg. Dies sind die niedrigsten erzielten Werte. Für Polyamid 6, welches als Referenz mit vergleichbaren Produktionsbedingungen herangezogen wurde liegen die Verbrauchszahlen bei 6,7 kg CO₂ und 48,7 kg Stickstoffverbrauch. Es zeigt sich, dass bei den ersten Versuchen zur Konvertierung der Bio-Polyamide deutlich höhere Verbräuche aufgetreten sind. Nach einer Optimierung konnte der Energie- und Stickstoffverbrauch unter das Niveau des Referenzmaterials gesenkt werden. Insbesondere der Stromverbrauch bzw. die CO₂-Äquivalente liegen hier 25 – 40 % niedriger, während der Stickstoffverbrauch vergleichbar ist. Im Vergleich zeigt sich, dass bei den Bio-Polymeren teilweise nochmals deutlich niedrigere Verbräuche erzielt werden können. Das Einsparpotential liegt hier bei bis zu 63 % kg CO₂/kg und bis zu 23 % beim Stickstoffverbrauch für Bi-PLA-08.

Bei der Bewertung der Verbräuche ist jedoch zu beachten, dass diese im Versuchsmaßstab bei der Herstellung von Pulver in einer Größenordnung von 150 kg erzielt wurden. Bei größeren Herstellmengen sinken die Werte zumeist nochmals merklich, da sich der Systemverlust an Material weniger bemerkbar macht. Im vorliegenden Fall sind dies minimal 20 kg Verlust bzw. immerhin 13 %. Das Maximum liegt bei fast 100 kg bzw. 66 %. Praxisnahe Verbrauchswerte lassen sich jedoch erst bei der Herstellung großer Mengen in einem eingefahrenen Prozess ermitteln. Dennoch zeigt sich, dass die Pulverisierung der Materialien unter gleichen Bedingungen, das Potential birgt, dass Energieeinsparungen gegenüber fossilen Standardthermoplasten im Bereich 25 bis 63 % möglich sind. Es zeigt sich zudem, dass die Pulverisierung der Bio-Materialien einen geringeren Energieeinsatz erfordert, wie die Bio-Polyamide.

Tabelle 7: CO₂-Äquivalente aus dem Stromverbrauch und Stickstoffverbrauch bei der Pulverkonvertierung pro kg erzeugtem Pulver; (1 kWh = 0.527 kg CO₂)

Material	Strom [kWh]	CO ₂ -Äquivalent [kg CO ₂]	N ₂ [kg]
Referenz PA6 (gleicher Herstellungsprozess)	12,80	6,7	48,73
BI-PLA-08	4,80	2,5	32,70
BI-PLA-12	5,90	3,1	32,70
BI-PBS-2	6,93	3,7	46,70
BI-PA-1a	9,60	5,1	46,70
BI-PA-4	7,50	4,0	61,70
PA10.10	25,60	13,5	113,70
PA6.10-1	15,36	8,1	70,24
PA6.10-2	17,92	9,4	122,00

Ein direkter Vergleich zum Standard-Material PA12 für das Laser-Sintern ist jedoch nur schwer möglich. Das PA12 für das Laser-Sintern wird in einem großchemischen Prozess durch Fällen aus der Lösung generiert. Der Haupthersteller dieses Materials ist die Firma Evonik. Über die Energieverbräuche und Aufwände dieses Prozesses sind keine weiteren Informationen öffentlich verfügbar und werden auch seitens Evonik nicht offengelegt. Um einen Vergleich mit fossilen Standardmaterialien vornehmen zu können, wurden die Aufwände für ein PA6 verglichen, welches in einem für die Herstellung von Laser-Sinter-Materialien üblichen Prozess zu Pulver konvertiert wurde. Auf dieser Basis sind Aussagen über die Einsparpotentiale der Bio-Materialien möglich.

AP 7.2: Compounderzeugung

Standardkunststoffe sind im Normalfall für die Verarbeitung im Laser-Sinter-Prozess ungeeignet. Es müssen verschiedene Modifikationen vorgenommen werden, um geeignete Eigenschaftsprofile einzustellen. Die Modifikationen wurden bei der Firma FKUR vorgenommen. Die Modifikationen wurden durch Compoundierung umgesetzt. Im Rahmen der Durchführung hat die Firma FKUR die sich hierbei ergebenden Energieverbräuche während des Prozesses dokumentiert. Als Referenz wurde PA12 gewählt. Da dieses Material bei keinem der Partner erzeugt wird, wird für dieses Material auf Literaturwerte hinsichtlich der verbrauchten CO₂-Äquivalente bei der Herstellung des Grundmaterials zurückgegriffen. Die produktspezifischen CO₂ – Analysendaten liegen für klassische erdölbasierende Werkstoffe vor; diese Werte wurden von den Lieferanten ausgewiesen und direkt übernommen. Das CO₂-Äquivalent liegt für das Referenz-PA12 liegt bei 6,8 kg CO₂/kg [8]. Zum Vergleich wurden Daten aus der Literatur bzw. vom Zulieferer für die betrachteten Materialien PA6.10 (4.8 kg CO₂/kg [8]), PLA (0,5 kg CO₂/kg) und PBS (2,04 kg CO₂/kg) verwendet. Für eine umfassende CO₂

– Analyse muss jedoch neben den validierten Werten der Rohstoffherzeuger auch CO₂ – Äquivalente längs einer Veredelungskette aus den Energieverbräuchen berücksichtigt werden. Im vorliegenden Fall sind diese Prozessschritte naturgemäß rein experimenteller Natur und sind für eine solche Analyse nur bedingt aussagekräftig und verwertbar.

Die Angaben zu den internen Energieverbräuchen der FKUR sind aber aus langjähriger Praxis reproduzierbar und dürfen somit an dieser Stelle Eingang finden. Zum Vergleich der Energieeinsparung bezüglich der Verarbeitung dient ein PA12 Standardmaterial mit bekannten Energieverbräuchen. Diese gelten als Repräsentant für die weitere Betrachtung und Bilanzierung.

Die CO₂ – Kalkulation ist wie folgt aufgebaut:

kg CO₂/kg Standardmaterial
kg CO₂/kg Testmaterial
kg CO₂/kg aus dem Energieverbrauch pro kWh

Im den drei Beispielen wurden die zu Grunde liegenden CO₂ – Werte eines teil-biobasierten Polyamids PA 6.10, sowie eines biogenen Polylactids [PLA] und eines wiederum teil-biobasierten Polybutylensuccinats [PBS] von dem des klassischen Polyamids [PA12] abgezogen und der CO₂ – Wert aus dem Energiebedarf zusätzlich subtrahiert. Die Materialien mussten auf drei verschiedenen Extrudern produziert werden, weshalb für die den Energiekosten äquivalenten CO₂ – Emissionen der Mittelwert der Werte herangezogen wurde. Nach Angaben des UBA liegen die CO₂ – Emissionen im deutschen Strommix bei 0,51 kg CO₂/kWh. Der für die gelieferten Produkte angenommene Wert beträgt 0,53 kg CO₂//kWh. Der berechnete mittlere Energieverbrauch beim Compoundieren beträgt in CO₂-Äquivalenten 0,52 kg CO₂/kg Material, vgl. Abbildung 42. Die entsprechenden CO₂ – Einsparungen liegen somit in einer logischen Reihenfolge am höchsten bei einer Substitution von PA12 durch ein Polylactid in seiner Eigenschaft als rein biogener Werkstoff, gefolgt von einem Substitut aus PBS als teilbiogener Werkstoff (Für die Versuche zur Verfügung stand ein Produkt der 2. Generation, welches noch als teilbiogen einzuordnen ist. Die bisher 3. Generation der PBS – Produkte ist rein biogen) und fallen dann deutlich bei Verwendung von PA6.10 ab. Das Einsparpotential an CO₂-Äquivalenten liegt für PA6.10 bei ca. 25 %, bei PBS bei 62,5 % und bei PLA bei 85 %, vgl. Abbildung 42 bis Abbildung 44. Die Ergebnisse belegen, dass der Einsatz von Bio-Polymeren und –Polyamiden einen signifikantes Einsparpotential hinsichtlich des CO₂-Verbrauches bei der Herstellung bietet. Wird zugrunde gelegt, dass auch das PA12 vor der Pulverisierung entsprechend modifiziert und aufbereitet werden muss, ergeben sich sogar noch höhere Einsparpotentiale.

Berechnung bei Substitution eines fossilen PA 12 durch ein teilbiobasiertes PA 6.10

Angaben zur CO₂ - Analyse

Material	kg CO ₂ /kg
Rohstoffe	
PA 12 (Literaturangabe)	6,8
PA 6.10	4,6
zuzüglich ~ Energiekosten (s.r.)	
Stromkosten als MW	0,52
Gesamtersparnis	1,68
Prozentuale Einsparung	24,7%

Annahmen aus internen Daten zur Berechnung des strombasierten CO₂ - Anteils als statistisches Mittel aus den Energiewerten dreier Produktionsmaschinen

~ Gesamtersparnis bei Substitution von PA 12 durch ein PA6.10

~ Stromverbrauch

bei der Compoundierung 7.000 KWh / kg Compound
3.700 kg CO₂ - Emission

Faktor 0,53

Nach Angaben des Umweltbundesamtes liegen die Kohlendioxid CO₂-Emissionen im „Deutschen Strommix“ bei 537 g/kWh für das Jahr 2017 und 565 g/kWh in 2016. Für 2018 wird eine Emission von 510 g pro kWh angenommen. Der hier zugrunde gelegte Faktor entspricht den Angaben des Maschinenherstellers.

Berstorff 50A	0,897	KWh/kg Material
Leistrizt ZSE 40	1,62	KWh/kg Material
Berstorff 75R	0,43	KWh/kg Material
Berstorff 50A	0,474	hinzukommender CO ₂ - Anteil
Leistrizt ZSE 40	0,856	hinzukommender CO ₂ - Anteil
Berstorff 75R	0,227	hinzukommender CO ₂ - Anteil
Stromanteil CO ₂	0,474	
Stromanteil CO ₂	0,856	Maximaler Verbrauch
Stromanteil CO ₂	0,227	Minimaler Verbrauch

mittlerer Stromverbrauch 0,519

Abbildung 42: Stromverbrauch beim Compoundieren in CO₂-Äquivalenten und Einsparpotential an Stromverbrauch in CO₂-Äquivalenten beim Ersatz von PA12 durch PA6.10

Rohstoffe

Angaben zur CO₂ - Analyse bei Substitution von PA 12 durch PLA

Material	kg CO ₂ /kg
PA 12 (Literaturangabe)	6,8
PLA	0,5
zuzüglich ~ Energiekosten (s.o.)	
Stromkosten als MW	0,52
Gesamtersparnis	5,78
Prozentuale Einsparung	85,0%

Rechenweg:

Die CO₂ - Emission des klassischen PA 12 steht einem CO₂ -Wert des Polylactids von 0,5 aus dem industriellen Prozeß gegenüber. Dieser erhöht sich näherungsweise um den aus dem Compoundierprozeß entstehenden CO₂ - Anteil.

Die CO₂ - Bilanz eines PLA selbst wäre theoretisch neutral. Jedoch sind die Produktionsschritte bis zum Endprodukt auch CO₂ - generierend und dürfen nicht vernachlässigt werden.

Quelle:

Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand

Wim J. Groot & Tobias Borén

Received: 9 February 2010 / Accepted: 10 July 2010

© Springer-Verlag 2010

Abbildung 43: Einsparpotential an Stromverbrauch in CO₂-Äquivalenten beim Ersatz von PA12 durch PLA

Angaben zur CO₂ - Analyse bei Substitution von PA 12 durch PBS

Material	kg CO ₂ /kg
PA 12	6,8
PBS	2,04
zuzüglich ~ Stromkosten	
Stromkosten als MW	0,52
Gesamtersparnis	4,24
Prozentuale Einsparung	62,4%

Rechenweg:

Die CO₂ - Emission des klassischen PA 12 steht einem CO₂ -Wert des Polybutylensuccinats 2,04 gegenüber.

Dieser erhöht sich entsprechend um den aus dem eigenen Compoundierprozeß entstehenden CO₂ - Anteil.

Die CO₂ - Bilanz eines PBS der 2. Generation ergibt sich als Resultat einer Symbiose aus biobasierter Bernsteinsäure und fossilem 1.4-Butandiol.

Quelle: [Modeling and Analysis](#)



Second-generation bio-based plastics are becoming a reality – Non-renewable energy and greenhouse gas (GHG) balance of succinic acid-based plastic end products made from lignocellulosic biomass

Received August 21, 2017; revised November 9, 2017; accepted November 14, 2017
View online at February 6, 2018 Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com);
DOI: 10.1002/bbb.1849; *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 12:426–441 (2018)

Abbildung 44: Einsparpotential an Stromverbrauch in CO₂-Äquivalenten beim Ersatz von PA12 durch PBS

Die Nachhaltigkeitsanalyse bestand aus einer Energieverbrauchsmessung am Lehrstuhl Fertigungstechnik. Hierzu wurde ein Stromzähler installiert, der sowohl den Anlagenverbrauch, als auch die Peripheriegeräte erfassen kann. Zur Energieverbrauchsmessung wurden zwei gleiche Prozesse mit unterschiedlichen Materialsystemen durchgeführt. Ein Prozess lief mit dem Standardmaterial PA12 und ein Prozess mit dem PBS. Die zeitabhängige Leistungsaufnahme der Einzelschichten wurde erfasst und auszugsweise anhand von 2000 Messpunkten in Abbildung 45 aufgetragen. Die orangenen Messdaten entsprechen dabei dem PA12 und die blauen dem PBS.

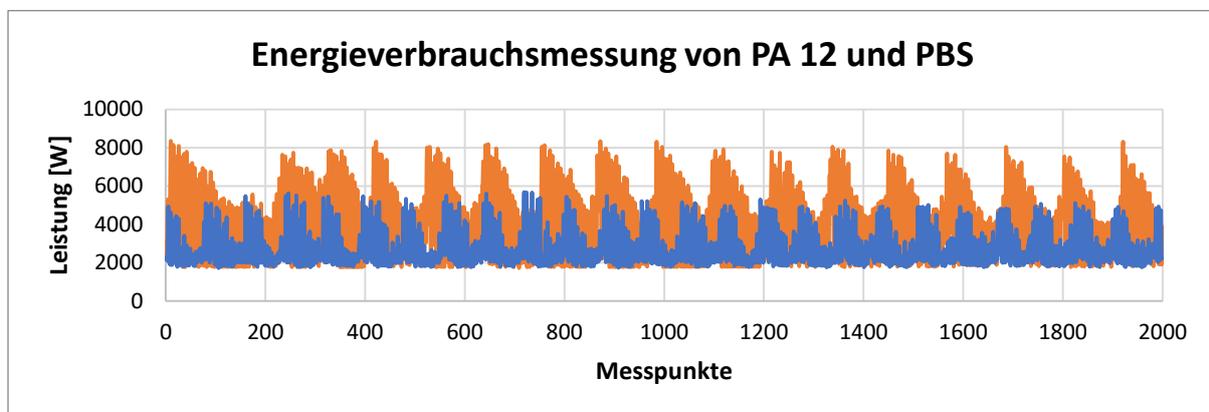


Abbildung 45: Messung der Energieaufnahme PA12 und PBS

Auffällig ist, dass die Spitzenwerte des PA12 zeitweise eine maximale Leistungsaufnahme von > 8 kW aufzeigen. Die Aufheizphasen sind beim PA12 zudem ersichtlich länger, weshalb im selben Zeitabschnitt weniger Schichten gefertigt werden können, als es beim PBS der Fall ist.

Zur Berechnung des Energieverbrauches wurde aus diesen repräsentativen Messwerten der Mittelwert gebildet. Dieses Vorgehen ist aus mathematischer Sicht bei der Anzahl der Messwerte ausreichend genau. Die Verbrauchswerte ergaben für das PA12 einen Mittelwert von 4 kW. Dem gegenüber liegt der Mittelwert beim PBS bei 2,64 kW, was einer Einsparung von rund 34 % entspricht. Für die betrachteten BioPolyamide würden die Verbrauchszahlen aufgrund der höheren Prozesstemperaturen etwas über dem von Polyamid 12 stellen jedoch eher Ersatzmaterialien für PA6 dar. Somit ergibt sich ein Energieeinsparungspotential in der Prozessführung insbesondere durch die Nutzung niedrigschmelzender Materialien wie dem PBS.

Fazit

Im Rahmen des Projektes konnte die generelle Verarbeitbarkeit der betrachteten Biopolymere nachgewiesen werden. Die betrachteten Materialien führten jedoch zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen.

Für die Bio-Polyamide und ihre Optimierungen konnte in den meisten Fällen ein robustes Verarbeitungsverhalten und hohe Bauteildichten erzielt werden. Zur Erreichung dieses Verhaltens waren jedoch teilweise zahlreiche Versuche und Optimierungen erforderlich. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass die hergestellten Teile zumeist einen merklichen Bauteilverzug sowie teils auch eine deutliche Verfärbung aufwiesen. Die mechanischen Eigenschaften unterschieden sich deutlich zwischen den betrachteten Bio-Polyamid-Typen PA10.10 und PA 6.10. Für PA6.10 konnten hohe E-Modulwerte erzielt werden. Die Festigkeit liegt mit Werten im Bereich 30 – 50 MPa schon deutlich unter dem Spritzgussreferenzwert von 61 MPa. Die Bruchdehnung lag allerdings generell nur im Bereich 1 bis 2 %. Für PA10.10 konnten deutlich bessere Kennwerte vergleichbar mit den Spritzgusswerten erzielt werden. Auch die Bruchdehnungen liegen mit bis zu 13 % in X-Richtung und bis zu 6 % in Z-Richtung auf einem guten Niveau. Für dieses Material konnten wesentliche Punkte der Anforderungsliste erfüllt werden. Hinsichtlich Wiederverwendbarkeit und Verzug sind jedoch weitere Optimierungen erforderlich, welche im Projekt mangels Materiallieferfähigkeit nicht umgesetzt werden konnten. Weitere Optimierungen konnten daher lediglich für das PA6.10 untersucht werden. Durch die umgesetzten Materialmodifizierungen zur Stabilisierung und zur Verringerung des Verzuges konnten hinsichtlich der Mechanik nur geringfügige Verbesserungen erzielt werden. Die Bruchdehnung konnte jedoch unter Verschlechterung des E-Moduls und der Festigkeit auf 6 % in beiden Raumrichtungen gesteigert werden, wobei die Bauteile in diesem Fall eine verstärkte Porenbildung aufweisen.

Bei den Bio-Polymeren konnte im Wesentlichen für das PBS eine Verarbeitbarkeit nachgewiesen werden, während für die beiden untersuchten PLA-Typen trotz verschiedener Maßnahmen zur Optimierung keine robuste Verarbeitung erzielt werden konnte. Für das PBS konnten wie für die Bio-Polyamide hohe Bauteildichten von bis 94 % erzielt werden. In der Bauebene ist auch die Mechanik der Teile mit 25 MPa Zugfestigkeit und 7,3 % Bruchdehnung auf einem guten Niveau. Die Verarbeitung war jedoch generell schlechter als bei den Bio-Polyamiden, sodass häufiger Prozessabbrüche auftraten. Die erzeugten Bauteile zeigen nach mehreren Optimierungen eine gute Oberflächenqualität und Formhaltigkeit, sind jedoch vergleichsweise spröde. Generell hat sich gezeigt, dass die Verarbeitung der Biopolymere deutlich schwieriger ist, als die klassischer teilkristalliner Polyamide.

Ziel des Vorhabens war die ökologische Prozessoptimierung des Laser-Sinterns. Hierbei hat sich gezeigt, dass sich für Bio-Materialien eine deutliche Reduktion des CO₂-Verbrauchs bei der Herstellung des Materials ergibt. Einsparungen im Bereich 25 – 85 % gegenüber dem Standard-Material für das Laser-Sintern Polyamid 12 können bei der Materialaufbereitung erzielt werden. Bei der Pulverisierung liegen die Einsparpotentiale im Bereich 25 bis 63 %. Gleichzeitig kann durch die Verarbeitung von PBS der

Energiebedarf im Prozess um 34 % gesenkt werden. Somit bergen die betrachteten Materialien insbesondere aber die Bio-Polymere ein signifikantes Potential zur Verbesserung der Ökologie beim Laser-Sintern.

Im Rahmen des Projektes konnten breit gestreute Erkenntnisse zur Verarbeitung von biobasierten Kunststoffen im Laser-Sinter-Verfahren gesammelt werden. Für einige der betrachteten Materialien konnte eine generelle Verarbeitbarkeit nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch auch, dass die Verarbeitungsbedingungen der Materialien teils noch deutlich optimierungsbedürftig sind. So treten bei allen betrachteten Materialien Verzugserscheinungen auf, welchen auch durch Modifikationen der Werkstoffe nicht ausreichend entgegen gewirkt werden konnte. Auch die Eigenschaften der erzeugten Bauteile sind in vielen Fällen noch nicht mit denen der verwendeten Ausgangswerkstoffe vergleichbar. Eine Eignung zur Herstellung von Bauteilen im industriellen Umfeld ist somit bislang nicht gegeben. Zudem ergeben sich insbesondere bei den Bio-Polyamiden aufwendige Herstellungsbedingungen mit einem geringen Durchsatz und geringer Ausbeute, was den ökologischen Vorteil als biobasierte Stoffe teils wieder kompensiert. Es sind umfangreiche weitere Entwicklungen erforderlich, um die betrachteten Materialsysteme zu kommerziellen, ökologisch optimierten Pulverwerkstoffen weiter zu entwickeln. Die interessierten Partner bestätigen allerdings die hohe Relevanz biobasierter Materialien für die weitere Entwicklung des Laser-Sintern und begrüßen eine Weiterführung.

Literaturverzeichnis

- [1] Rietzel, D., Kühnlein, F. u. Drummer, D.: Selektives Lasersintern von teilkristallinen Thermoplasten, 2009, abgerufen am: 2016
- [2] Uhlmann, E. u. Urban, K.: Markt- und Trendanalyse Laserstrahlschmelzen. Rapid Tech 2011. Programmheft Rapid Tech 2011. 2011
- [3] Untersuchung der Materialalterung bei pulverbasierten Schichtbauverfahren, Drummer, D., Kühnlein, F., Rietzel, D. u. Hüdler, G., 2012
- [4] Telenko, C. u. Conner Seepersad, C.: Assessing Energy Requirements and Material Flows of Selective Laser Sintering of Nylon Parts. Solid Freeform Fabrication. Proceedings. 2010
- [5] Kasser, U. u. Pöll, M.: Graue Energie von Baustoffen. Tabellenwerk mit 550 Daten von Baustoffen, Bauchemikalien, Verarbeitungs- und Transportprozessen aus über 50 Literaturquellen mit Erläuterungen und Empfehlungen für die Baupraxis. Zürich: Büro für Umweltchemie 1995
- [6] Pongratz, S.: Die Alterung von Thermoplasten, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Habilitationsschrift. Nürnberg 2005
- [7] Jacobs, R.: 3D-Printing von Prothesen aus biokompatiblen Material. Rapidtech 2013. 2013
- [8] Benjamin Brehmer: Biopolyamide. Beständig und umweltfreundlich. Kunststoffe 3/2012, S. 72–75

Anhang

Anforderungsliste Bio-PA (PA6.10)

Bauteiltechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Zugfestigkeit (x und z)	> 90 (SG)	80	%	DIN EN ISO 527
2	Zug E-Modul (x und z)	> 90 (SG)	145	%	DIN EN ISO 527
3	Bruchdehnung Bauebene	10	1,9	%	DIN EN ISO 527
4	Bruchdehnung Aufbaurichtung	5	1,5	%	DIN EN ISO 527
7	Campus-Referenz Bauteildichte	> 95	97,3	%	Manuelle Messung

Sinterprozesstechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Beschichtungsfähigkeit	✓	✓	-	-
2	Temperaturverarbeitungsbereich/ Sinterfenster	>10	19	K	-
3	geeignete Schmelzviskosität	✓	✓	-	-
4	Vermeidung von Rissbildung innerhalb der Pulveroberfläche	✓	✓	-	-
5	Vermeidung von Verformung (Curl) während des Bauprozesses	✓	✓	-	-
6	geeignete Absorption von CO ₂ -Laserstrahlung (Wellenlänge 10,6 µm)	✓	✓	-	-

Pulvertechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Hausner-Faktor	< 1,2	1,22	-	VDI 3405 1.1
2	Schüttdichte	> 40	45,8	%	DIN EN ISO 60
4	Auffrischrates	< 50	100	%	-

Wirtschaftliche und ökologische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Preis	< 50	-	€/kg	-
2	Rezyklierfähigkeit	✓	-	-	-
3	Anteil biobasiert	> 60	60	%	-
4	Einsparung CO ₂ -Äquivalente	>0	24,3	%	-
5	Reduzierung des Energieverbrauchs	-	-	%	-

Anforderungsliste Bio-PA (PA10.10)

Bauteiltechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Zugfestigkeit (x und z)	> 90 (SG)	109	%	DIN EN ISO 527
2	Zug E-Modul (x und z)	> 90 (SG)	139	%	DIN EN ISO 527
3	Bruchdehnung Bauebene	10	13	%	DIN EN ISO 527
4	Bruchdehnung Aufbaurichtung	5	6	%	DIN EN ISO 527
7	Campus-Referenz Bauteildichte	> 95	95,2	%	Manuelle Messung

Sinterprozesstechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Beschichtungsfähigkeit	✓	✓	-	-
2	Temperaturverarbeitungsbereich/ Sinterfenster	>10	12	K	-
3	geeignete Schmelzviskosität	✓	✓	-	-
4	Vermeidung von Rissbildung innerhalb der Pulveroberfläche	✓	✓	-	-
5	Vermeidung von Verformung (Curl) während des Bauprozesses	✓	✓	-	-
6	geeignete Absorption von CO ₂ -Laserstrahlung (Wellenlänge 10,6 µm)	✓	✓	-	-

Pulvertechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Hausner-Faktor	< 1,2	1,26	-	VDI 3405 1.1
2	Schüttdichte	> 40	45,3	%	DIN EN ISO 60
4	Auffrischrate	< 50	100	%	-

Wirtschaftliche und ökologische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Preis	< 50	-	€/kg	-
2	Rezyklierfähigkeit	✓	-	-	-
3	Anteil biobasiert	> 60	100	%	-
4	Einsparung CO ₂ -Äquivalente	>0	?	%	-
5	Reduzierung des Energieverbrauchs	-	-	%	-

Anforderungsliste Bio-Polymere (PBS)

Bauteiltechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Zugfestigkeit (x und z)	> 15	27,6	N/mm ²	DIN EN ISO 527
2	Zug E-Modul (x und z)	> 800	848	N/mm ²	DIN EN ISO 527
3	Bruchdehnung Bauebene	10	7,3	%	DIN EN ISO 527
4	Bruchdehnung Aufbaurichtung	5	2,9	%	DIN EN ISO 527
7	Campus-Referenz Bauteildichte	> 95	89,6	%	-

Sinterprozesstechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Beschichtungsfähigkeit	✓	✓	-	-
2	Temperaturverarbeitungsbereich/ Sinterfenster	>10	20	K	-
3	geeignete Schmelzviskosität	✓	✓	-	-
4	Vermeidung von Rissbildung inner- halb der Pulveroberfläche	✓	✓	-	-
5	Vermeidung von Verformung (Curl) während des Bauprozesses	✓	✓	-	-
6	geeignete Absorption von CO ₂ -La- serstrahlung (Wellenlänge 10,6 µm)	✓	✓	-	-

Pulvertechnische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Hausner-Faktor	< 1,2	1,1	-	VDI 3405 1.1
2	Schüttdichte	> 40		%	DIN EN ISO 60
4	Auffrischrate	< 50	100	%	-

Wirtschaftliche und ökologische Aspekte					Norm
Pos.	Kennwert	Sollwert	Istwert	Einheit	
1	Preis	< 50	-	€/kg	-
2	Rezyklierfähigkeit	✓	-	-	-
3	Anteil biobasiert	> 60	100	%	-
4	Einsparung CO ₂ -Äquivalente	> 0	46,4	%	-
5	Reduzierung des Energiever- brauchs	> 0	34	%	-