

Kundeninformation

Füllstoffe für das 3D-Druckverfahren

HPF The Mineral Engineers
A DIVISION OF QUARZWERKE GROUP

Quarzwerke GmbH
Kaskadenweg 40
D-50226 Frechen

+49 (0) 2234 101 – 411
Sales@hpfminerals.com

High Performance Filler - funktionelle Füllstoffe für das 3D-Druckverfahren

In Zukunft werden immer mehr technische Artikel durch AM (Additive Manufacturing-) Techniken für Prototypen und für die Vor- und Kleinserien produziert. Im Bereich der eingesetzten Materialien geht der Trend zu funktionell additivierten Compounds, unter anderem um die bekannten Probleme – unterschiedliche Schwindung der sukzessiven Schichten, Nachschwindung bei Temperaturbelastung des Bauteils und Enthftung von der Plattform durch Verzug – zu lösen.

Die wichtigsten Druckverfahren, in denen unsere Produkte zum Einsatz kommen können, sind die Stereolithografie, das Lasersinter-Verfahren und das Fused Filament Fabrication (FFF)-Verfahren. Darüber hinaus findet das Objet-/PolyJet-Verfahren immer weiter Verbreitung, da hier verschiedene Farben und/oder Materialien simultan eingesetzt und digital gemischt werden können.

Die Qualität des Druckprozesses sowie des Endprodukts werden stetig verbessert, so dass der Trend eindeutig zum Einsatz des 3D-Drucks für eine industrielle (Vor-) Serienproduktion geht.

Sichtbare Entwicklungsschwerpunkte auf dem Markt sind zurzeit die Verbesserung der Eigenschaften bzw. variable Eigenschaften:

- reißfeste oder flexible, nachleuchtende, elektrisch leitende oder magnetische Filamente
- Optik und Haptik mehrere Farben und/oder mehrere bzw. unterschiedliche Materialien werden gleichzeitig gedruckt
- Metall- oder Holzoptik

Weitere Entwicklungsschwerpunkte sind:

- die Verbesserung der Qualität, um Nachbearbeitungsprozesse zu verkürzen
- Verkürzung der Druckzeiten
- Weiterentwicklung des Druckprozesses
- Druckerdimensionen werden größer bzw. kleiner/präziser

Der Trend geht zur Minimierung der Nachbearbeitung (Qualität) und Massenproduktions-Tauglichkeit.

Wir konzentrieren uns hier zunächst auf das FFF-Verfahren und zeigen Untersuchungen mit den beiden viel verwendeten Materialien ABS und PLA. Speziell in Bezug auf ABS und das FFF-Verfahren wird häufig über das Problem der Schwindung und/oder des (Wärme-) Verzugs vom Bauteil sowie des Ablösens von der Bauplattform gesprochen. Hier sehen wir eine Verbesserung durch den Einsatz von HPF-additivierten Compounds.

Extrusion z. B. FFF

Ein temperaturgesteuerter Extrudierkopf trägt erhitztes (also fließfähiges), thermoplastisches Material Schicht für Schicht auf. Insbesondere ABS und PLA werden hier zur Zeit eingesetzt. Das FFF-Verfahren zählt zu den günstigsten 3D-Druckverfahren und wurde 1989 von S. Scott und Lisa Crump, den Gründern von Stratasys erfunden.

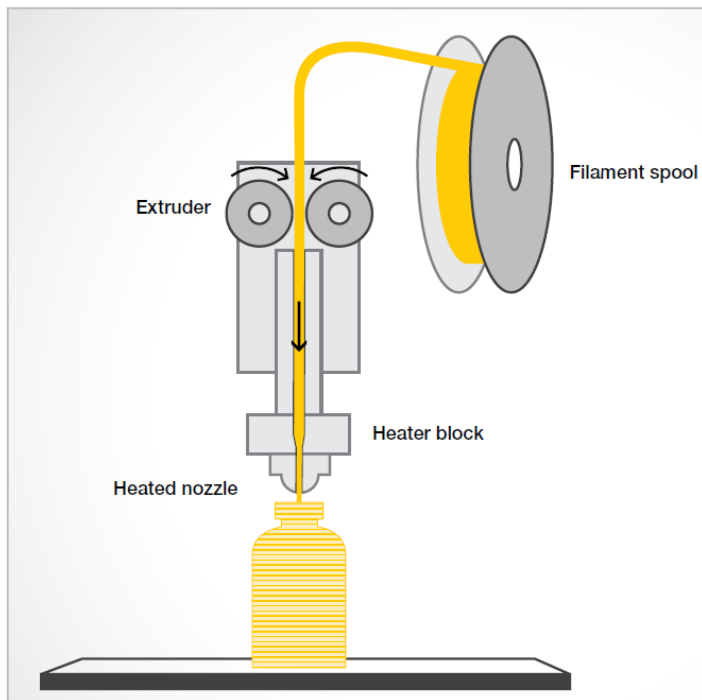


Bild 1: FFF-Verfahren – [Quelle: Material ConneXion]:
Material (r)evolution - additive Manufacturing, 2014, S. 8

Das ursprüngliche Patent von Stratasys für FFF ist Mitte der 2000er Jahre ausgelaufen. Seitdem wurden einige neue 3D-Drucker basierend auf diesem Verfahren entwickelt.

Materialien

Allgemein

Durch den relativ niedrigen Schmelzpunkt sind Kunststoffe, insbesondere Thermoplaste, die ideale Materialgruppe für den 3D-Druck. Dadurch finden eine Vielzahl an Kunststoffen Anwendung. Basispolymere sind ABS, PLA, Nylon (PA 6.6) und Photopolymere (bei der Stereolithografie und dem Objet-/Polyjetverfahren).

Besonders hitzebeständig sind PEEK, ULTEM (PEI), PPS und PC, auch Glas-, Holz- und Carbonfasergefüllte Kunststoffe finden Anwendung. Darüber hinaus kann ein weites Spektrum von funktionellen und wärmebeständigen Polymeren eingesetzt werden.

Versuche im Technikum der HPF-Minerals und des SKZ

Ziel der Versuche war es, den Einfluss von gefüllten Compounds im Fused Filament Fabrication-Verfahren zu untersuchen. Durch geeignete Additive kann zum einen die Maßhaltigkeit der gedruckten Teile optimiert werden (Verzugs- und Schwindungsreduzierung) und zum anderen die Wärmeverzugsneigung minimiert werden.

Als Referenz- und Basismaterial für die Compounds wurde das beim FFF-Verfahren meist verwendete Material ABS eingesetzt. ABS vom Typ Cyclocac MG94 der Fa. Sabic wurde verwendet.

5 verschiedene Masterbatche mit unterschiedlichen Additiven wurden untersucht. Aus diesen Masterbatchen wurden dann Filamente mit unterschiedlichen Füllgraden hergestellt.

Die Filamentherstellung erfolgte an unterschiedlichen Einschneckenextrudern bei verschiedenen Instituten und am Filamentextruder NEXT 1.0 der Fa. 3devo im Technikum der HPF Minerals. Zur Vergleichbarkeit der Filamente wurde jeweils ein Filament an allen unterschiedlichen Extrudern hergestellt und die Druckergebnisse verglichen. Es wurden zwischen allen Verfahren nur Unterschiede innerhalb der Messgenauigkeit festgestellt, so dass eine Vergleichbarkeit definitiv gegeben ist.

Herstellung:

Vortrocknung:

Das Referenzmaterial und die 5 Compounds wurden zunächst 3 Stunden bei 80 °C vorgetrocknet.

Extruder/Parameter:

Beispielhaft wird hier die Filamentherstellung am Filamentextruder der Fa. 3devo erläutert. Das Compound wurde in 4 Heizzonen, die bei Temperaturen zwischen 190 °C und 215 °C arbeiten, aufgeschmolzen und zum Filament verarbeitet. Der Durchmesser der um 90° umgelenkten Düse des Extruders beträgt 3 mm. Der Filamentdurchmesser wurde mittels Bandabzug und Durchmesserkontrolle auf 1,75 mm eingestellt. Die Kühlung erfolgte mittels Luft. Der Durchsatz betrug ungefähr 0,7 kg/h.

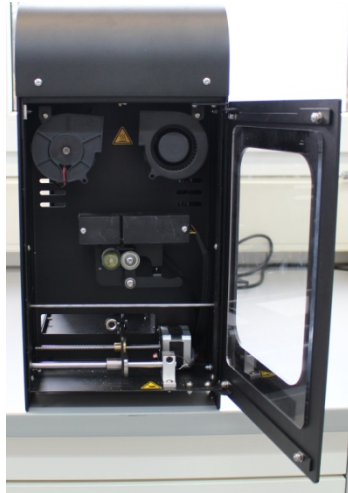


Bild 2: Einschneckenextruder

Drucker:

Die Herstellung der unterschiedlichen Probengeometrien erfolgte mit dem Creatr HS der Fa. Leapfrog. Die Druckparameter werden jeweils separat im Kontext mit den Probengeometrien beschrieben.

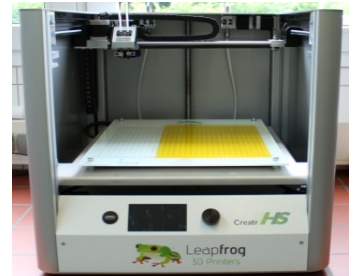
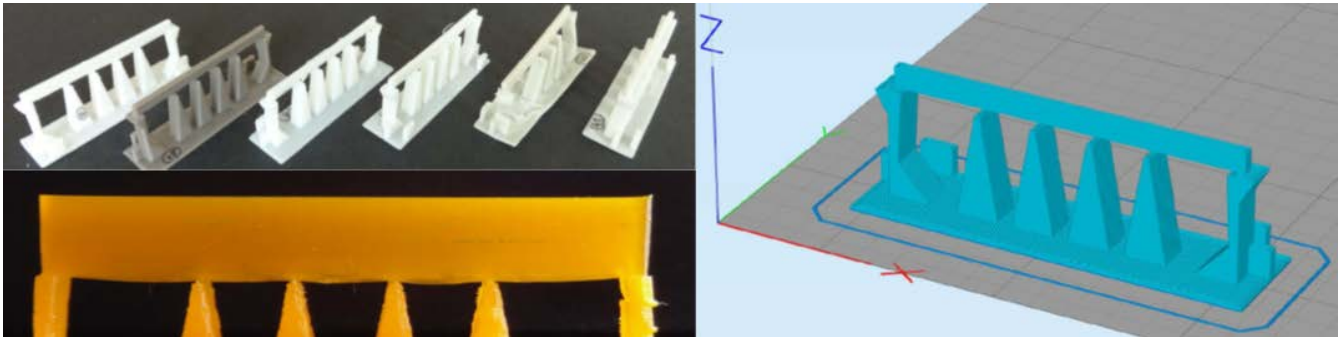


Bild 3: Leapfrog 3-D Drucker

Ergebnisse ABS:

Schwindung

Zur Messung der Schwindung in Druckrichtung wird ein flacher Balken auf zwei flexible Stützen aus parallel liegenden Strängen aufgebaut. Weitere Stützelemente mit etwas Abstand sollen ein zu starkes Durchhängen der ersten Schichten vermeiden, ohne deren Längenänderung zu beeinflussen. Als Ausgangslänge wird die theoretische Länge des Balkens von 50 mm verwendet. Die Länge des Balkens nach dem Druck wird im abgekühlten Zustand bestimmt.



Bilder 4+5: Balken zur Bestimmung der Schwindung

Balkenstücke – verwendete Druckparameter:

- Düsendurchmesser: 0,35 mm
- Düsentemperatur: 230 °C
- Geschwindigkeit : 20 mm/s
- Schichtenhöhe: 0,2 mm

Material	Länge Balken [mm]	Schwindung [%]
ABS	49,37	1,26
40% FILAFORCE® ABS 96	49,69	0,62
40% FILASMART® ABS 26	49,65	0,70
40% FILACOOOL® ABS 134	49,60	0,80
40% FILAFORCE® ABS N	49,68	0,64
40% FILAFORCE® ABS 9XS	49,58	0,84
40% FILASMART® ABS 144	49,52	0,96
40% FILASMART® ABS SG5	49,51	0,98
20% FILACOOOL® ABS 96	49,53	0,94
20% FILAFORCE® ABS 96 M	49,57	0,86
20% FILAFORCE® ABS N	49,58	0,85
20% FILACOOOL® ABS 134	49,51	0,98
20% FILASMART® ABS 26	49,48	1,04

Tabelle 1: Ergebnisse Schwindung

Durch den Zusatz von 40 % Masterbatch können die Schwindungswerte mehr als halbiert werden. Bei geringer Dosierung des Masterbatches steigen die Schwindungswerte an, liegen aber immer noch deutlich unterhalb der Schwindung des reinen ABS.

Verzug und Eigenspannung:

Zur Bestimmung des Verzugs und der Eigenspannung wurden die bauteilspezifischen Eigenschaften, die von lokalen Schwindungsunterschieden und den daraus resultierenden Spannungen in Kombination mit der mechanischen Steifigkeit abhängen, bestimmt. Da die deformierende Wirkung der Spannungen häufig die Ursache für misslungene Ausdrücke ist, wurde bei den Testkörpern besonderer Wert darauf gelegt diese sichtbar zu machen. Zur Bestimmung des Verzugs und der Eigenspannung wurden Würfel und U-Träger gedruckt.

Würfel - verwendete Druckparameter:

- Düsendurchmesser: 0,35mm
- Düsentemperatur: 230° C
- Geschwindigkeit : 20 mm/s
- Schichtenhöhe: 0,2 mm
- Tempern: bei 120°C für 3 Stunden

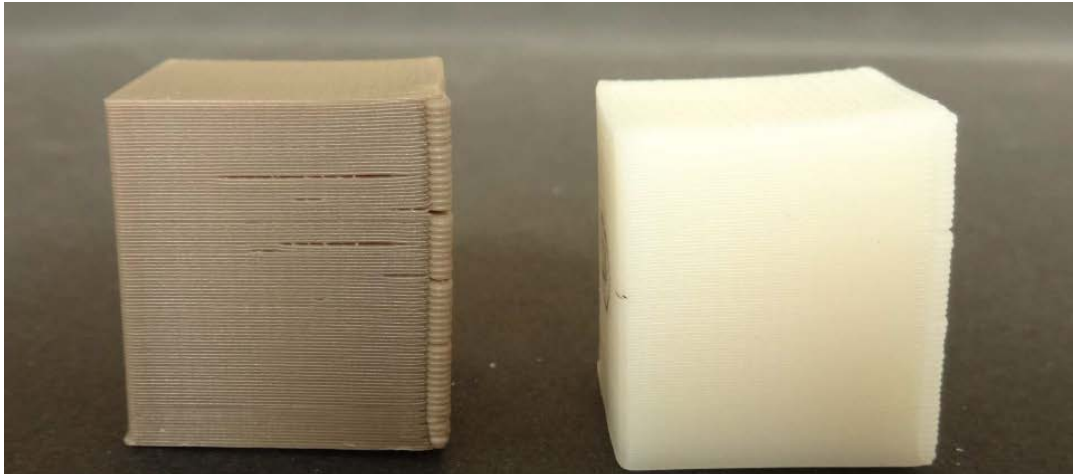


Bild 6: Würfel zur Bestimmung des Verzugs und der Eigenspannung

Auswertung:

Der komplett in einer einzigen Füllschraffur-Richtung gedruckte Würfel verändert seine Abmessungen in den drei Raumrichtungen. Somit lässt sich das Schwindungs- und Verzugspotenzial in Druckrichtung, quer dazu und in Dickenrichtung der Schichten einzeln qualifizieren. Der Würfel wird kurz oberhalb der Erweichungstemperatur getempert, um das volle Verzugspotential sichtbar zu machen. Dadurch werden verhinderte Schwindungen, die als innere Spannungen im Bauteil „eingefroren“ sind, nachträglich noch wirksam. Der Würfel hat eine Größe von 20x20x20 mm. Diese wird auch als Ausgangslänge verwendet.

Material	Nach Tempern 120 °C/3h BxHxT [mm ³]	Längenänderung BxHxT [%]
ABS	19,22 x 20,85 x 19,37	MW*: 3,77
40% FILAFORCE[®] ABS 96	19,47 x 20,16 x 19,70	MW*: 1,20
40% FILASMART[®] ABS 26	19,57 x 20,37 x 19,55	MW*: 2,08
40% FILACOOOL[®] ABS 134	19,54 x 20,45 x 19,53	MW*: 2,30
40% FILAFORCE[®] ABS N	19,60 x 20,26 x 19,58	MW*: 1,80
40% FILAFORCE[®] ABS 9XS	19,98 x 20,64 x 19,79	MW*: 1,45
40% FILASMART[®] ABS 144	19,56 x 20,33 x 19,54	MW*: 2,05
40% FILASMART[®] ABS SG5	19,41 x 20,65 x 19,47	MW*: 2,95
20% FILACOOOL[®] ABS 96	19,50 x 20,82 x 19,44	MW*: 3,13
20% FILAFORCE[®] ABS 96 M	19,44 x 20,78 x 19,36	MW*: 3,30
20% FILAFORCE[®] ABS N	19,57 x 20,44 x 19,60	MW*: 2,12
20% FILACOOOL[®] ABS 134	19,46 x 21,06 x 19,62	MW*: 3,30
20% FILASMART[®] ABS 26	19,45 x 20,66 x 19,46	MW*: 2,92

Tabelle 2: Verzug und Eigenspannung bei 120 °C/3h - *Der Mittelwert wurde aus den Beträgen der einzelnen Raumrichtungen bestimmt, ohne Berücksichtigung des Vorzeichens.

Durch den Zusatz des Masterbatches können die Verzugswerte bei Zugabe von 40 % mehr als halbiert werden. Ebenfalls werden bei geringeren Füllgraden des Masterbatches die Verzugswerte erhöht, zeigen aber auch hier immer noch bessere Ergebnisse als das reine ABS.

U-Träger - verwendete Druckparameter:

- Düsendurchmesser: 0,35 mm
- Düsentemperatur: 230 °C
- Geschwindigkeit : 60 mm/s
- Schichtenhöhe: 0,2 mm
- Tempern: zuerst bei 115 °C für 0,5 Stunden



Bild 7: U-Träger

Auswertung:

Die Durchbiegung des Trägers wird über den mittigen Spalt definiert, der sich bei Auflegen der Enden auf eine plane Unterlage ergibt. Die lediglich geringen Unterschiede zwischen den Proben direkt nach dem Druck und die teilweise Verdrehung der Träger zeigten zunächst keine signifikanten Unterschiede, weshalb die Messwerte nicht aufgeführt sind. Die Länge des geschwundenen Trägers nach Temperung bei 115 °C wurde in der gleichen Anordnung mit auf der Unterlage aufgesetzten Messspitzen eines Messschiebers bestimmt. Die Ausgangslänge des U-Trägers beträgt 80 mm.

Material	Nach Tempern 115 °C/0,5h [mm]	Längenänderung [%]
ABS	76,57	4,29
40% FILAFORCE® ABS 96	77,75	2,81
40% FILASMART® ABS 26	77,40	3,25
40% FILACOOOL® ABS 134	77,24	3,45
40% FILAFORCE® ABS N	77,66	2,93
40% FILAFORCE® ABS 9XS	77,54	3,07
40% FILASMART® ABS 144	77,02	3,73
40% FILASMART® ABS SG5	76,92	3,85
20% FILACOOOL® ABS 96	77,40	3,25
20% FILAFORCE® ABS 96 M	77,61	2,99
20% FILASMART® ABS N	77,28	3,40
20% FILACOOOL® ABS 134	76,83	3,96
20% FILASMART® ABS 26	76,82	3,98

Tabelle 3: Ergebnisse U-Träger nach Tempern 115 °C/30 min

Beim U-Träger zeigen sich dieselben Ergebnisse wie beim Würfel und bei der Schwindung. Je höher der Füllgrad desto geringer die Längenänderung.
Durch die Zugabe des Masterbatches kann diese im Vergleich zum reinen ABS aber deutlich reduziert werden.

Ergebnisse Schichtenhaftung (Zugversuch):

Zur Bestimmung der Schichtenhaftung wurden Zugstäbe liegend und stehend gedruckt. An diesen Zugstäben wurde dann die Festigkeit bestimmt.

Zugstäbe - verwendete Druckparameter:

- Düsendurchmesser: 0,35 mm
- Düsentemperatur: 235 °C
- Geschwindigkeit : 50 mm/s
- Schichtenhöhe: 0,2 mm

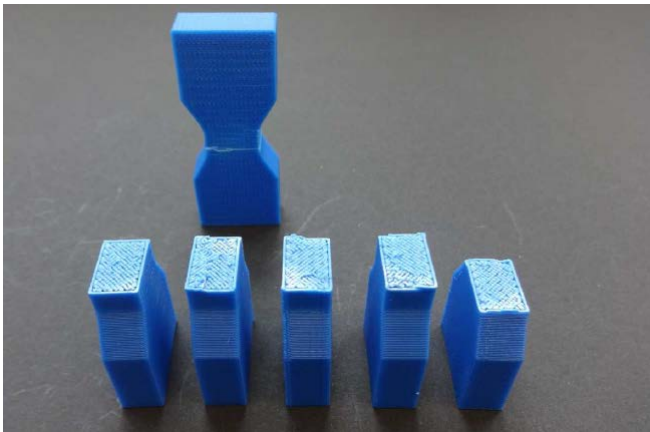


Bild 8: Zugstäbe zur Bestimmung der Schichtenhaftung

Material	Zugfestigkeit [MPa]		Nominelle Zugdehnung [%]		Bruchspannung [MPa]		Nominelle Bruchdehnung [%]	
	lieg.	steh.	lieg.	steh.	lieg.	steh.	lieg.	steh.
ABS	33,9	22,9	13,0	9,9	16,1	22,9	15,0	9,9
40% FILAFORCE[®] ABS 96	18,3	10,3	9,3	10,0	18,3	10,3	9,3	10,0
40% FILASMART[®] ABS 26	20,2	18,0	9,9	6,1	20,2	18,0	9,9	6,1
40% FILACOOOL[®] ABS 134	22,5	18,1	10,0	10,0	22,5	18,1	10,0	10,0
40% FILAFORCE[®] ABS 9XS	24,9	15,7	9,2	7,2	9,2	7,2	24,9	15,7
40% FILAFORCE[®] ABS N	13,7	11,5	7,5	7,0	13,7	11,5	7,5	7,0
40% FILASMART[®] ABS SG5	23,5	18,1	13,0	8,8	19,3	18,1	13,0	8,8
40% FILASMART[®] ABS 144	20,0	18,0	9,7	6,5	19,8	18,0	9,8	6,5
20% FILACOOOL[®] ABS 96	24,2	17,2	8,8	9,5	23,6	17,2	9,1	9,5
20% FILAFORCE[®] ABS 96 M	27,9	15,6	11,0	8,5	27,9	15,6	11,0	8,5
20% FILASMART[®] ABS N	25,4	13,6	9,9	8,4	25,4	13,6	9,9	8,4
20% FILACOOOL[®] ABS 134	30,2	19,5	9,4	8,8	24,3	19,5	10,0	8,8
20% FILASMART[®] ABS 26	31,6	22,8	8,5	9,6	28,8	22,8	10,0	9,6

Tabelle 4: Ergebnisse Zugversuche

Die Schichtenhaftung der additiven Filamente zeigen bei hohen Füllgraden deutlich schlechtere Werte im Vergleich zum reinen ABS. Durch die Reduzierung des Masterbatch-Füllgrades kann das Niveau des reinen ABS hinsichtlich Schichtenhaftung erreicht werden.

Ergebnisse MVR:

Zur Bestimmung der Fließfähigkeit wurden MVR-Daten an den Compounds ermittelt:

Material	MVR [cm ³ /10 min]
ABS ungefüllt	11,23 (Literaturwert: 12,00)
40% FILASMART[®] ABS 144	8,63
40% FILAFORCE[®] ABS 96	8,01
40% FILASMART[®] ABS 26	8,55
40% FILACOOL[®] ABS 134	9,17
40% FILAFORCE[®] ABS 9XS	8,32
40% FILAFORCE[®] ABS N	8,51
40% FILASMART[®] ABS SG5	9,15
20% FILASMART[®] ABS 96	10,00
20% FILACOOL[®] ABS 96 M	9,77
20% FILAFORCE[®] ABS N	9,41
20% FILACOOL[®] ABS 134	10,36
20% FILASMART[®] ABS 26	9,93

Tabelle 5: Messung bei 220 °C mit einer Prüflast von 5 kg - Mflow der Fa. Zwick.

Durch die Zugabe des Masterbatches sinken der MVR und damit die Fließfähigkeit.

Fazit:

Die größten Schwindungen und Deformationen treten beim reinen ABS auf.

Bei den Filamenten mit 40 % Füllgrad des Masterbatches **FILAFORCE[®] ABS 96** und **FILAFORCE[®] ABS N** treten insgesamt die geringsten Schwindungen und Deformationen auf und bieten somit das größte Potential, die Maßhaltigkeit und den Wärmeverzug des Bauteils positiv zu beeinflussen. Nachteil ist hierbei die deutlich geringere Schichtenhaftung des Bauteils. Bei Reduzierung des Masterbatches auf einen Füllgrad von 20 % steigen die Schwindungen und Deformationen im Vergleich zu höher gefüllten Systemen an, liegen aber weiterhin deutlich unter dem Niveau des reinen ABS. Die Schichtenhaftung wird jedoch mit weniger Masterbatchanteil verbessert und erreicht bei den Materialien **FILASMART[®] ABS 26** und **FILACOOL[®] ABS 134** ein ähnliches Niveau wie das reine ABS.

Die Druckparameter zur Verbesserung der Schichthftung (Geschwindigkeit, Druckkopf Temperatur) können natürlich noch weiter optimiert werden, so dass auch mit höheren Füllgraden bessere Schichtenhaftungen erzielt werden können. Vor allem eine Reduzierung der Druckgeschwindigkeiten zeigt hier eine deutliche Verbesserung. Die Druckzeit wird dadurch allerdings verlängert. Diese Untersuchungen sind als Vorversuche zur Auswahl erfolgsversprechender Füllstoffe gedacht und erlauben daher noch keine Empfehlung bezüglich der besten Verarbeitungsparameter.

Ergebnisse PLA

Beim Polymer PLA wurden noch keine Versuche an einem 3D-Drucker durchgeführt. Dies wird zeitnah im Technikum der HPF erfolgen. Als ersten Trend sind in dieser technischen Information die Ergebnisse aus den Spritzgussversuchen im Kunststoff-Technikum der Quarzwerke dargestellt, aus denen – ähnlich wie bei ABS – verbesserte Schwindungswerte und damit verbesserte Maßhaltigkeit des AM-Bauteils vorhergesagt werden können.

Versuche im Kunststoff-Technikum der Quarzwerke

Seit dem Beginn der Verwendung der High Performance Fillers entstanden Prüfdaten, die auf zum Teil sehr verschiedenen Rezepturen und Analysemethoden basierten. Vergleiche von etablierten Additiven mit Neuentwicklungen waren stets schwierig und hinterließen immer Unsicherheiten. Dieser Umstand war der Auslöser dafür, die Eigenschaften von Compounds, die verschiedene Additive enthalten, systematisch zu prüfen. Die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse wurden alle an additivierten PLA-Compounds (MFI (210 °C/2,16 kg) >70g/10 min) ermittelt. Die Compounds wurden auf einem Coperion ZSK 18 Extruder (10 Zonen L/D 40/1) mit atmosphärischer Entlüftung (Zone 4 und Zone 7) und Vakuum-Entgasung in Zone 9 bei Temperaturen von 190-195 °C hergestellt. Die Additive wurden hierbei immer mit einem Sidefeeder in die Schmelze (Zone 4) dosiert.

Die Herstellung der Probekörper für die mechanischen Prüfungen erfolgte nach ISO 294-1, die Schwindung wurde nach ISO 294-4 bestimmt. Die Messungen erfolgten an spritzfrischen Probekörpern. An folgenden Füllstoffen wurden die Untersuchungen durchgeführt:

Füllstoff	Zugversuch DIN EN ISO 527-1			Pendelschlagversuch	
	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	E-Modul [MPa]	Charpy ISO 179 [kJ/m ²]	Izod ISO 180 [kJ/m ²]
PLA	66,3	6,3	3260	22,22	30,73
FILAFORCE [®] PLA 94	70,8	3,8	7390	19,90	18,17
FILAFORCE [®] PLA 93 MST	63,4	3,2	6990	17,84	16,90
FILASMART [®] PLA 26	66,3	3,6	4740	20,79	20,38
FILASMART [®] PLA 26 MST	59,1	4,4	4590	25,15	27,33
FILASMART [®] PLA 138	68,0	3,8	6650	22,09	23,11
FILASMART [®] PLA 30	64,1	4,3	6330	19,87	19,58
FILAFORCE [®] PLA 124	64,4	3,8	7290	15,73	16,08
FILAFORCE [®] PLA N	63,2	4,8	5970	23,50	22,98
FILAFORCE [®] PLA 110	66,6	3,3	6100	18,17	17,63

Tabelle 6: Ergebnisse aus mechanischen Prüfungen

Füllstoff	Wärmeform- beständigkeit ISO 75	Schwindung ISO 294-4		
	HDT A	längs	quer	delta
	[°C]	[%]	[%]	[%]
PLA	57	0,35	0,35	0
FILAFORCE® PLA 94	60	0,17	0,23	0,06
FILAFORCE® PLA 93 MST	58	0,18	0,25	0,07
FILASMART® PLA 26	57	0,31	0,32	0,01
FILASMART® PLA 26 MST	57	0,32	0,33	0,01
FILASMART® PLA 138	59	0,19	0,20	0,01
FILASMART® PLA 30	59	0,22	0,22	0
FILAFORCE® PLA 124	60	0,21	0,23	0,02
FILAFORCE® PLA N	59	0,27	0,27	0
FILAFORCE® PLA 110	59	0,29	0,30	0,01

Tabelle 7: Ergebnisse mit thermischen Eigenschaften

Versuchsergebnisse:

Die aufgeführten Versuchsergebnisse belegen, dass die Additivierung des PLA vielfältige Möglichkeiten beim Design von PLA-Compound-Eigenschaften eröffnet und so eine solide Basis für die Produktion von hochwertigen Filamenten für den 3D-Druck bildet. Insbesondere die – schon beim PLA von Hause aus niedrige Schwindung – wird durch die Additivierung nochmals deutlich reduziert.

Die in dieser Kundeninformation aufgeführten Werte wurden nach bestem Wissen ermittelt und dargestellt. Wir bitten jedoch um Verständnis dafür, dass wir keine Haftung für die Ergebnisse und für die Eignung und Vollständigkeit unserer Empfehlungen übernehmen und nicht dafür einstehen können, dass keine Schutzrechte Dritter beeinträchtigt werden. Bei Versuchsprodukten können wir eine spätere Produktionsaufnahme nicht gewährleisten. Zur weiteren Beratung stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.