

FORSCHUNGSBERICHT

Schäumen in der Additiven Fertigung mittels Arburg Kunststoff-Freiformen (AKF) zur Ermittlung der Vergleichbarkeit Additiv gefertigter und spritzgegossener Bauteile

Schäumen in der Additiven Fertigung

Irena Heuzeroth, Anika Fuhrmann, Georg Schwalme, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 21654 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Forschungsstelle SKZ – KFE gGmbH danken dem BMWi und der AiF für die Förderung sowie der Forschungsvereinigung für die Unterstützung bei der Durchführung des Vorhabens.

Darüber hinaus danken die Forschungsstellen den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für ihr Unterstützung bei der Bearbeitung des Projektes und für die konstruktiven Diskussionen bei den unterschiedlichsten Fragestellungen. Die offenen Diskussionen und die Vielfalt der Perspektiven innerhalb des Ausschusses haben uns geholfen, Herausforderungen besser zu verstehen und innovative Lösungen zu finden.

Kurzfassung

Das Thermoplastische Schaumspritzgießen (TSG) hat sich in der Industrie seit langem erfolgreich etabliert. Im Bereich der Additiven Fertigungsverfahren hingegen konnten sich geschäumte Bauteile für technische Anwendungen bisher nicht durchsetzen. Tatsächlich eröffnet das Schäumen in der Additiven Fertigung völlig neue Möglichkeiten und bietet enormes Innovationspotenzial für das Design, die Gestaltung von Bauteilen, die Integration von Funktionen sowie für eine kosteneffiziente Produktion.

Für die Herstellung von additiv gefertigten Schaumstrukturen bietet sich das Arburg Kunststoff-Freiformen (AKF) an. Das Bauteil entsteht durch schichtweises Ablegen von Kunststoffsträngen auf einer Bauplattform und basiert in seiner Funktionsweise auf dem Spritzgießen. Generell haben die Strangablegeverfahren wie auch das Fused Layer Modeling (FLM) die Marktführerschaft mit der Anzahl verkaufter Maschinen eingenommen und stellen sowohl technisch als auch wirtschaftlich die am einfachsten umsetzbare Technologie dar. Des Weiteren ist bereits heute eine sehr große Auswahl an Materialien verfügbar.

Ziel ist es, den Einfluss der Prozessparameter auf die Schaumstruktur in den Bauteilen sowie den Einfluss des Treibmittels hinsichtlich seiner Funktionsweise und Konzentration herauszuarbeiten. Der Fokus soll hierbei auf dem Schäumen Thermoplastischer Elastomere liegen, da diese ein breites Anwendungsspektrum von individuell gestalteten Produkten mit variablen Dämpfungseigenschaften bieten. Neben den mechanischen Eigenschaften spielen die Schaumstruktur sowie Oberfläche eine entscheidende Rolle.

Die Projektergebnisse sowie die entwickelten Methoden sollen genau hier die noch nicht vorhandenen grundlegenden Erkenntnisse zur Herstellung serientauglicher geschäumter Bauteile mit reproduzierbaren Eigenschaften und Bauteilqualität liefern. Hierbei sollen vor allem KMU am Projektende durch neue Erkenntnisse hinsichtlich reproduzierbarer Prüfmethoden, einer optimalen Materialauswahl, Bauteilauslegung und Baustrategie profitieren.

Abstract

Thermoplastic foam injection molding (TSG) has long been successfully established in the industry. In the field of additive manufacturing processes, however, foamed components have not yet been able to establish themselves for technical applications. In fact, foaming in additive manufacturing opens up completely new possibilities and offers enormous innovation potential for the design and construction of components, the integration of functions and cost-efficient production.

Arburg Plastic Freeforming (APF) is ideal for the production of additively manufactured foam structures. The component is created by depositing plastic strands in layers on a building platform and is based on injection molding. In general, the strand deposition process and fused layer modeling (FLM) have become the market leaders in terms of the number of machines sold and represent the easiest technology to implement both technically and economically. Furthermore, a very large selection of materials is already available today.

The aim is to work out the influence of the process parameters on the foam structure in the components as well as the influence of the blowing agent with regard to its functionality and concentration. The focus here will be on the foaming of thermoplastic elastomers, as these offer a wide range of applications for individually designed products with variable damping properties. In addition to the mechanical properties, the foam structure and surface play a decisive role.

The project results and the methods developed are intended to provide the fundamental knowledge not yet available for the production of foamed components suitable for series production with reproducible properties and component quality. At the end of the project, SMEs in particular should benefit from new findings regarding reproducible test methods, optimum material selection, component design and construction strategy.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Projektsteckbrief.....	V
1 Einleitung.....	7
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben.....	7
1.2 Problemstellung	8
1.3 Zielsetzung.....	10
2 Stand der Technik.....	11
2.1 Herstellung von thermoplastischen Schäumen	11
2.1.1 Chemisches Schäumen	13
2.1.2 Mikrosphären.....	14
2.2 Physik des Schäumens	16
2.2.1 Löslichkeits- und Diffusionsprozesse.....	16
2.2.2 Nukleierung	19
2.2.3 Zellwachstum	21
2.2.4 Zellstabilisierung	23
2.3 Extrusionsbasierte Additive Fertigungsverfahren	23
2.3.1 Schäumen in der Additiven Fertigung.....	25
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	29
3.1 Arbeitshypothese	29
4 Durchgeführte Arbeiten	30
4.1 Materialauswahl.....	30
4.1.1 Polymere.....	30
4.1.2 Treibmittel	32
4.2 Materialgrundcharakterisierung.....	33
4.3 Additive Fertigung.....	33
4.3.1 Freeformer der Firma Arburg.....	33
4.3.2 Materialqualifizierung	34

4.3.3	Untersuchungen der Methoden zur Volumenkompensation.....	36
4.3.4	Schäumen der qualifizierten TPU.....	37
4.3.5	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften.....	38
4.3.6	Validierung der Prozessparameter	40
4.3.7	Herstellung von additiv gefertigten Probekörpern zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften	41
4.4	Spritzgießen.....	43
4.4.1	Herstellung von Probekörpern	43
4.4.2	Versuchsplanung.....	45
4.4.3	Probenpräparation	46
4.5	Analytik.....	47
4.5.1	Computertomografie (CT)	47
4.5.2	Rasterelektronen Mikroskop (REM).....	47
4.5.3	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	48
4.5.4	Zugprüfmaschine	50
4.5.5	Prüfkörper	51
5	Diskussion der Ergebnisse.....	53
5.1	Materialqualifizierung M1	53
5.2	Schäumen M1.....	65
5.3	Auswertung der mechanischen Eigenschaften von geschäumten M1	72
5.4	Materialqualifizierung M2	76
5.5	Schäumen M2.....	79
5.6	Auswertung der mechanischen Eigenschaften von geschäumten M2	84
5.7	Einfluss der Materialfeuchte auf Fehlstellen / Defekte.....	89
5.8	Auswertung der mechanischen Eigenschaften von geschäumten M2 nach dem Einbau des Trockners.....	92
5.9	Schäumversuche Spritzgießen.....	95
5.9.1	Allgemein Schäumen von Thermoplastischen Polyurethanen	95
5.9.2	Schäumen mit Physikalischen Treibmitteln.....	96
5.9.3	Schäumen mit Mikrosphären	106

5.9.4	Schäumen mit chemischen Treibmitteln	127
5.9.5	Mechanische Eigenschaften	131
6	Zusammenfassung	133
7	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für kmU und Angaben zur Finanzierbarkeit	135
	Abbildungsverzeichnis	137
	Literaturverzeichnis	144

Abkürzungsverzeichnis

A Fläche, Bewegung der Schnecke, bzw. des Aktors für einen Tropfen bei 100 % Austrag

*A*₀ Blasenoberfläche

ABS Acrylnitril-Butadien-Styrol

ADCA Azodicarbonamid

AKF Arburg Kunststoff-Freiformalen

*b*₁ Breite des engen Teils

*b*₂ Breite an den Enden

c Konzentration, Konzentration des gelösten Gases im Polymer

c(*r,t*) Gaskonzentrationsverlauf

*C*₀ Konzentration der Nukleierungskeime

CAGR Compound Annual Growth Rate

CT Computertomografie

D Diffusionskonstante, Düsendurchmesser

*D*₀ Konstante für das Polymer-Treibfluid-System

DMA Dynamisch-mechanische Analyse

DOE Design of Experiment

DSC Dynamische Differenzkalorimetrie

*E*_S Lösungswärme

*E*_t Zugmodul

*f*₀ Kontaktwahrscheinlichkeit

FF Formfaktor

FLM Fused Layer Modeling

h Dicke

kN Kilonewton

*L*₀ Messlänge

*l*₂ Entfernung zwischen den breiten parallelen Seiten

*l*₃ Gesamtlänge

m Masse des diffundierenden Stoffes

OIT Oxidations-Induktionszeitmessungen

p Partialdruck des Gases, Gasdruck

PE Polyethylen

PP Polypropylen

PS Polystyrol

PVA Polyvinylacetat

PVC Polyvinylchlorid

r Blasenradius

R = allgemeine Gaskonstante

R(*t*) Radius Gasblase

REM 4.5.2 Rasterelektronen Mikroskop, Raster-Elektronenmikroskop

S Löslichkeitskoeffizient

S(*t*) Radius wachsende Polymerhülle

*S*₀ Koeffizient

SD Schichtdicke

t Zeit

T absolute Temperatur

TGA Thermogravimetrische Analyse

TPU thermoplastisches Polyurethan

TSG Thermoplastische Schaumspritzgießen

V Volumen

x Ortskoordinate

γ_s Oberflächenspannung der Schmelze

ΔE_D Aktivierungsenergie der Diffusion

ΔG_{hom}^* Freie Energie der homogenen Nukleierung

ϵ_b Bruchdehnung

ρ Dichte

σ_{max} Zugfestigkeit

Projektsteckbrief

Das Schäumen von Kunststoffen ist in der Industrie etabliert und geschieht beispielsweise durch Zugabe eines Treibmittels. Für die Verarbeitung von additivierten Materialien im 3D-Druck bieten sich insbesondere die Strangablegeverfahren an. Diese Verfahren stellen sowohl technisch als auch wirtschaftlich die am einfachsten umsetzbare Technologie dar und es ist bereits heute eine sehr große Auswahl an Materialien hierfür verfügbar. Dennoch gibt es bisher wenige Erkenntnisse über die Anforderungen an die Materialien, sowie die Bauteil- und Prozessgestaltung für additiv gefertigte Schaumstrukturen.

Das Thermoplastische Schaumspritzgießen (TSG) ist in der Industrie seit Jahren etabliert. In den Additiven Fertigungsverfahren jedoch haben sich geschäumte Bauteile für technische Anwendungen noch nicht durchgesetzt. Tatsächlich eröffnet das Schäumen in der Additiven Fertigung komplett neue Freiheitsgrade und immense Innovationspotentiale im Design, Teilegestaltung, Funktionsintegration und der kosteneffizienten Produktion.

Für die Herstellung von additiv gefertigten Schaumstrukturen bietet sich das Arburg Kunststoff-Freiformen (AKF) an. Das Bauteil entsteht durch schichtweises Ablegen von Kunststoffsträngen auf einer Bauplattform und basiert in seiner Funktionsweise auf dem Spritzgießen. Generell haben die Strangablegeverfahren wie auch das Fused Layer Modeling (FLM) die Marktführerschaft mit der Anzahl verkaufter Maschinen eingenommen und stellen sowohl technisch als auch wirtschaftlich die am einfachsten umsetzbare Technologie dar. Des Weiteren ist bereits heute eine sehr große Auswahl an Materialien verfügbar.

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, das bereits im Spritzguss und der Extrusion etablierte Verfahren des Schäumens auf die Additive Fertigung zu übertragen. Die Herstellung von geschlossenzelligen TPE-Schäumen liegt dabei besonders im Fokus, da diese ein breites Anwendungsspektrum von individuell gestalteten Produkten mit variablen Dämpfungseigenschaften bieten. Darüber hinaus soll überprüft werden inwieweit sich die Vorteile des Schäumens in Bezug auf Gewichtsreduktion sowie die Dämpfungseigenschaften auf die additive Fertigung übertragen lassen. Dazu werden die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Probekörper mit den spritzgegossenen Integralschäumen verglichen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die optische Analyse der TPE-Schaumstrukturen.

AiF/IGF-Projekt *Projektnummer: 21654 N*

„Schäumen in der Additiven Fertigung mittels Arburg Kunststoff-Freiformalen (AKF) zur Ermittlung der Vergleichbarkeit Additiv gefertigter und spritzgegossener Bauteile“

Dauer: *01.06.2021 - 31.08.2023*

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- ARBURG GmbH & Co. KG
- Teufel Prototypenbau GmbH
- Tramaco GmbH
- PSZ electronic GmbH
- SCHMIDT Gesellschaft für Werkzeug- und Formentechnik mbH
- MOCOM Compounds GmbH & Co. KG
- GalloPrint
- Headmade Materials GmbH
- Basell Polyolefine GmbH
- Covestro Deutschland AG
- Chemische Fabrik Budenheim KG
- kcd Kunststoffe, Additive und Beratung GmbH
- Huntsman GmbH
- Trexel Inc.

1 Einleitung

1.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Es besteht ein dringender Handlungsbedarf im Bereich des Schäumens in den Strangablegeverfahren, insbesondere in der Gestaltung der Fertigungsstrategie und Prozessführung sowie der Charakterisierung des Haftungsverhaltens und der resultierenden Bauteileigenschaften. Die Projektergebnisse sowie die entwickelten Methoden sollen genau hier die noch nicht vorhandenen grundlegenden Erkenntnisse zur Herstellung serientauglicher geschäumter Bauteile mit reproduzierbaren Eigenschaften und Qualität liefern. Hierbei sollen insbesondere die in der Additiven Fertigung aktiven KMU am Projektende durch neue Erkenntnisse für eine effiziente Materialauswahl, Bauteilauslegung und Baustrategie profitieren.

Additive Fertigungsverfahren besitzen bereits heute eine hohe Marktrelevanz, die sich in einer erwarteten mittleren Wachstumsrate pro Jahr (Compound Annual Growth Rate, CAGR [1]) von 15 % zwischen 2015 und 2025 widerspiegelt. Im Bereich der Medizin liegt der erwartete CAGR-Wert bei 23 %, in der Automobilindustrie sogar bei 34 %. [2] Entsprechend den hohen Wachstumsprognosen wird das im Jahr 2018 erreichte Marktvolumen von 9,3 Milliarden USD für Produkte und Dienstleistungen im Bereich der Additiven Fertigungsverfahren noch weiter zunehmen und bis 2026 die Grenze von 23 Milliarden USD überschreiten. [1] Die Nachfrage nach technischen Schaumstoffen ist mit einem weltweiten Volumen von 54 Milliarden Euro und einer prognostizierten Zunahme um 8 % jährlich enorm hoch, was insbesondere auf die stark wachsende Luft- und Raumfahrtbranche zurückzuführen ist. Polymere Schäume werden seit vielen Jahren in unterschiedlichen Härten als Schuhsohlen-, Gehörschutz-, oder Kosmetikmaterial eingesetzt. In Europa wurden im Jahr 2017 über 64 Millionen Tonnen Kunststoff eingesetzt, davon hatten geschäumte Kunststoffe mit 3,3 Millionen Tonnen einen gewichtsmäßigen Marktanteil von fast 8 %. Bezogen auf das Volumen liegt der Marktanteil auf Grund der geringeren Dichte geschäumter Produkte sogar bei ca. 50 % [3]. Einer Marktstudie von Reports and Data von 2019 zufolge wächst der Umsatz für Polymerschäume zwischen 2019 und 2026 weltweit jährlich um 4,6 % auf 155 Milliarden Dollar [4]. Markttreiber sind hierbei die sich verschärfenden Umweltauflagen (z.B. Brennstoffverbrauch im Automobilbereich) und steigende Anforderungen im Baubereich (z.B. klimaneutrales Bauen).

Dabei steigt insbesondere der Bedarf für das Schäumen von technisch relevanten Polymeren.

Zwar ist es bereits heute gängig in den Strangablageverfahren Material und dementsprechend Gewicht zu sparen, indem die Bauteile durch Wahl eines prozentualen Infills nicht massiv gedruckt werden, jedoch wirkt sich dies unmittelbar negativ auf die mechanische Festigkeit der Teile aus [5]. Die Integration mikroskopisch kleiner Poren soll den Effekt erzeugen, dass für seriennahe Prototypen Gewicht gespart, Schwindung ausgeglichen und die Dämpfungseigenschaften erhöht werden können. Dies könnte neben dem AKF ebenfalls für andere Drucker wie z.B. von der Firma AIM3D, deren Technologie auf der Granulatdirektextrusion basiert, von Bedeutung sein. Des Weiteren existiert am SKZ ein bereits laufendes ZIM-Projekt, welches sich mit der Entwicklung einer Nadelverschlussgeometrie für das wegen seiner geringeren Anlagenpreise im Vergleich zum AKF-Verfahren häufiger eingesetzte FLM-Verfahren beschäftigt. Beim Einsatz von Treibmitteln in den Filamenten liegt der Fokus hier bisher auf der Möglichkeit einer Volumenkompensation bei der Verarbeitung teilkristalliner Thermoplasten durch Beimischung von Treibmitteln. In den Strangablageverfahren werden aktuell hauptsächlich amorphe Thermoplaste auf Grund ihrer Formbeständigkeit eingesetzt. Die Untersuchung des Schäumens auf dem Freeformer bietet somit gleichzeitig einen weiteren Ansatzpunkt für das FLM-Verfahren und erweitert die Möglichkeiten der Bauteilgestaltung für den Anwender.

1.2 Problemstellung

Aufgrund der stetig wachsenden Komplexität in der industriellen Fertigung, dem internationalen Wettbewerb und der Globalisierung der Märkte besteht oftmals der Bedarf nach höherer Flexibilität und effizienteren Prozessen für kleine bis mittlere Losgrößen, welche traditionelle Fertigungsverfahren häufig nicht mehr abbilden können. Der erreichte technische Fortschritt der Additiven Fertigungsverfahren kann diese Probleme überwinden und ermöglicht eine Fertigung mit relativ hoher Präzision und guter Wiederholgenauigkeit. Daher finden Additive Fertigungsverfahren heute zunehmend Anwendung in der Serienfertigung von Metall-, Keramik- und Kunststoffbauteilen. Gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden zeichnen sie sich durch kurze Umsetzungszeiten, wegfallende Werkzeugkosten sowie hohe konstruktive Freiheitsgrade aus. Zudem entsteht im Anbietermarkt der Verarbeitungsanlagen, insbesondere bei den Strangablageverfahren, zunehmend Wettbewerb durch auslaufende Patente, neue Technologien und steigende

Nachfrage [6]. Gerade für Kunststoffe sind verschiedene Verfahren am Markt verfügbar [2,3]. Neben den Lasersinterverfahren sind besonders die Strangablegeverfahren bzw. extrusionsbasierten Verfahren industriell relevant [4,5,6,7]. Hierzu zählen Fused Layer Modeling (FLM, diverse Firmen) und seit 2013 auch das ARBURG Kunststoff-Freiformen (AKF, Firma Arburg). Trotz der breiten Anwendungsbereiche Additiver Fertigungsverfahren ist die Herstellung von gedruckten, flexiblen Schaumstrukturen bisher wenig erforscht. Geschäumte Kunststoffe besitzen ein einzigartiges Eigenschaftsprofil und sind damit unter anderem für Anwendungen in der Verpackungs- und Automobilindustrie relevant [7]. Neben der Gewichtsreduktion bieten geschäumte Kunststoffe hohes Verbesserungspotential hinsichtlich der Materialermüdung und der Schlagzähigkeit [8, 9]. Auch die Dämpfungseigenschaften lassen sich durch Integration von Poren erhöhen. So bietet beispielsweise die Firma Adidas unter dem Namen „Futurecraft 3D“ individuell gestaltete, gedruckte Schuhsohlen an, deren optimale Dämpfung nicht durch ein Aufschäumen des Vollmaterials, sondern durch eine bionische Gitter-Konstruktion mit unterschiedlichen Härtegraden innerhalb der Sohlen realisiert wird.



a) expandiertes thermoplastische Polyurethan [BASF]



b) 3D-gedruckte Schuhsole des Futurecraft 3D [Adidas]

Abbildung 1: Anwendungsbeispiele für Schaumstrukturen.

Das Schäumen von Kunststoffen ist in der Industrie etabliert und geschieht beispielsweise durch Zugabe eines Treibmittels. Für die Verarbeitung von additiven Materialien im 3D-Druck bieten sich insbesondere die Strangablegeverfahren an. Diese Verfahren stellen sowohl technisch als auch wirtschaftlich die am einfachsten umsetzbare Technologie dar und es ist bereits heute eine sehr große Auswahl an Materialien hierfür verfügbar [10]. Dennoch gibt es bisher wenige Erkenntnisse über die Anforderungen an die Materialien, sowie die Bauteil- und Prozessgestaltung für additiv gefertigte Schaumstrukturen.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, das bewährte Verfahren des Schäumens, das bereits im Spritzguss und der Extrusion Anwendung findet, auf die additive Fertigung zu übertragen. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei der Herstellung von geschlossenzelligen Schaumstoffen aus Thermoplastischen Elastomeren (TPE), da diese eine vielfältige Anwendungspalette für individuell gestaltete Produkte mit variablen Dämpfungseigenschaften bieten. Zusätzlich wird untersucht, inwiefern die positiven Effekte des Schäumens hinsichtlich Gewichtsreduktion und Dämpfungseigenschaften auf die additive Fertigung übertragbar sind. Hierzu erfolgt ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Probenkörper mit den spritzgegossenen Integralschäumen. Es erfolgt ein Abgleich der mechanischen Merkmale der Proben mit den integral geschäumten Spritzgusserzeugnissen. Ein zusätzlicher Fokus liegt auf der visuellen Analyse der Strukturen von TPE-Schäumen.

Die durchgeführten Untersuchungen sind notwendig, um die additive Fertigung gegenüber anderen Herstellungsmethoden konkurrenzfähig zu machen. Durch die gewonnenen Ergebnisse besteht die Möglichkeit, serientauglicher geschäumter Bauteile mit reproduzierbaren Eigenschaften und Qualität zu liefern. Die Integration mikroskopisch kleiner Poren soll den Effekt erzeugen, dass für seriennahe Prototypen Gewicht gespart, Schwingung ausgeglichen und die Dämpfungseigenschaften erhöht werden können.

Die Firma Arburg stellte 2016 einen neuen 3D Drucker, den „freeformer 200-3X“ und deren Technologie vor. Zwei Jahre später folgte der neue große Freeformer „freeformer „300-3X“. Mit diesen Druckern ist es möglich, die Treibmittel Granulat Mischung direkt zu verarbeiten und durch Verändern der Prozessparameter geschäumte Bauteile herzustellen.

2 Stand der Technik

Bei der Herstellung von komplexen Bauteilen stoßen konventionelle Fertigungsmethoden immer häufiger an ihre Grenzen. Fertigungsgerechte Konstruktionen sind daher oft sehr schwierig oder nicht möglich [10]. Einerseits rücken so die Additiven Fertigungsverfahren besonders bei Einzelstücken und Kleinserien immer mehr in den Vordergrund, da die Kosten für Modelle und Werkzeuge maßgebende Faktoren der Produktionskosten darstellen [11]. Andererseits ermöglichen sie die Herstellung funktionsintegrierter Baugruppen und neuartiger, bionischer Strukturen, die den konventionellen Konstruktionen deutlich überlegen sein können [12].

Unter dem Begriff Schaum sind gasförmige Bläschen, welche von festen oder flüssigen Wänden umschlossen sind, zu verstehen. Für den strukturellen Aufbau von Schaumstoffen existieren die drei Kategorien geschlossenzellig, offenzellig und Integralschaum. Geschlossenzellige Schäume besitzen durch Zellwände voneinander getrennte Gaseinschlüsse. Im Gegensatz dazu überlappen sich bei offenzelligen Strukturen die Gaseinschlüsse und bilden ein poröses Netzwerk. Integralschaumstrukturen bestehen aus einer ungeschäumten Deckschicht und einem geschäumten Kern. [3]

2.1 Herstellung von thermoplastischen Schäumen

Bei der Herstellung von geschäumten polymeren Werkstoffen wird prinzipiell zwischen diskontinuierlichen Verfahren wie dem Thermoplastschaumspritzgießen sowie kontinuierlichen Verfahren wie dem Extrusionsschäumen unterschieden. Grundlegend erfolgt die Schaumbildung über einzelne Prozessschritte, die eine massive Auswirkung auf die entstehende Schaumstruktur aufweisen. Aufgrund der zellulären Struktur besitzen Schäume einzigartige Eigenschaften, die von der Polymermatrix, der Zellstruktur und dem Gasanteil bestimmt werden. Wichtige Kenngrößen sind deshalb vor allem die Dichte und die Zellgrößenverteilung. Da diese stark durch verschiedene Parameter bei der Herstellung des Schaums beeinflusst werden, ist es wichtig, die Zusammenhänge bei der Schaumbildung zu verstehen.

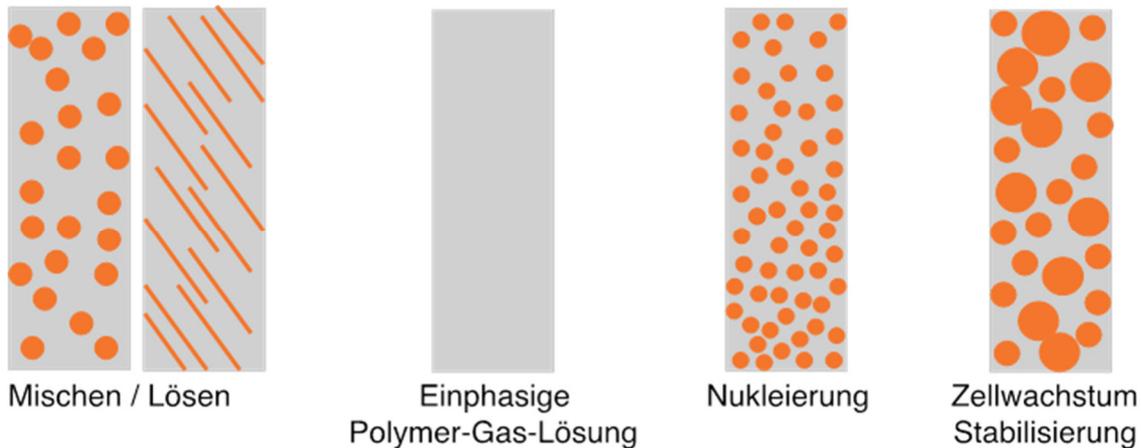


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Schäumen [13].

Der Prozess kann im Wesentlichen in drei Schritte unterteilt werden:

- Bildung einer homogenen Polymer-Gas-Lösung
- Nukleierung
- Zellwachstum und Stabilisierung [8]

Das TSG-Verfahren gehört zu den etablierten Spritzgießsonderverfahren und wird unter anderem in der Automobilindustrie sowie für die Serienproduktion von Gehäusebauteilen verwendet [14]. Um das Gas während des Verarbeitungsprozesses in die Schmelze zu bekommen, existieren chemische und physikalische Ansätze. Das chemische Schäumen basiert auf der Freisetzung gasförmiger Komponenten eines Treibmittels nach dessen thermischer Zersetzung, wohingegen bei den physikalischen Verfahren des Schaumspritzgießens das Treibgas direkt dem Kunststoffgranulat oder der Schmelze beigemischt wird. Das Schäumen kommt zunehmend in der Kunststoffverarbeitenden Industrie nachgefragt mit Blick auf mögliche Gewichtsreduktion, sowie zur Vermeidung von Einfallstellen und Verzug [15]. Für den Einsatz von Treibmitteln im Spritzgießprozess ergeben sich eine Reihe von Vorteilen in Bezug auf die Bauteileigenschaften sowie die Prozessführung, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Tabelle 1: Vorteile des TSG-Verfahrens [15, 16].

Bauteil	Prozess
Gewichtsreduktion	niedrigere Schmelzeviskosität
Materialersparnis	kein Nachdruck
Vermeidung von Einfallstellen	geringerer Forminnendruck
Maßhaltigkeit und Verzug	geringere Schließkraft
erhöhte spezifische Steifigkeit	kürzere Kühlzeit

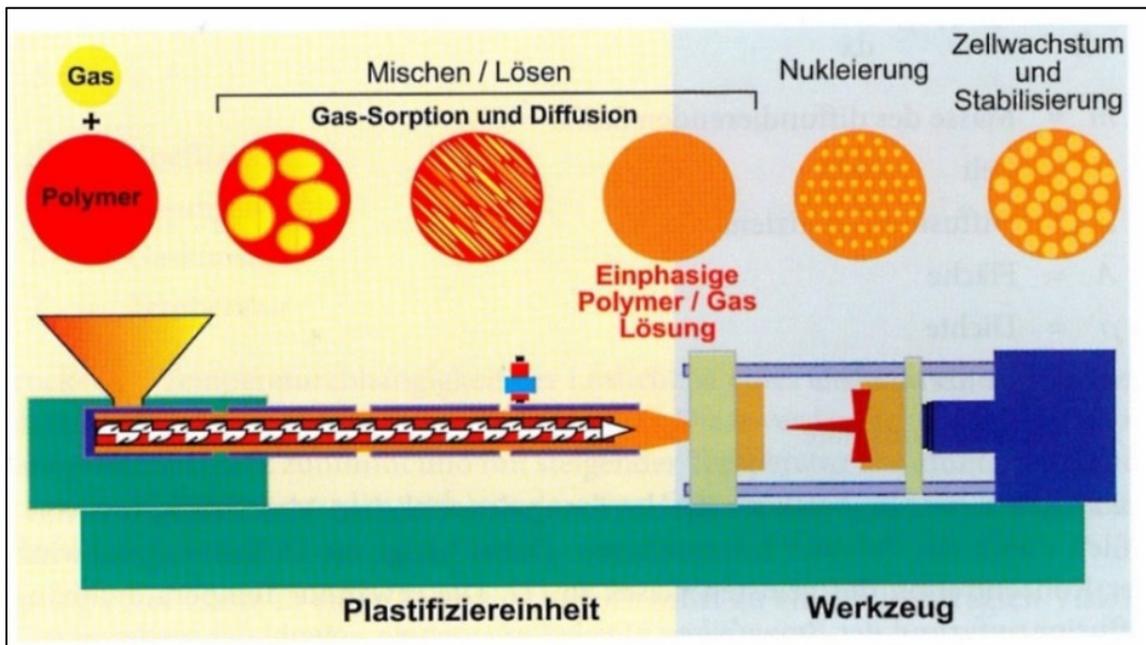


Abbildung 3: Darstellung der Prozessschritte beim Schaumspritzgießen [3].

Abbildung 3 zeigt die einzelnen Prozessschritte des Schaumspritzgießens und die jeweiligen Phasenzustände des Polymer-Gas-Gemisches im physikalischen und chemischen Ansatz. Der Prozess beginnt mit der Plastifizierung des Polymers und der Homogenisierung des Polymer-Gas-Gemisches durch die Schneckenrotation und den Staudruck. In der Schmelze liegt das Treibgas im überkritischen Zustand vor. Die Ausbildung eines einphasigen Systems ist dabei Voraussetzung für eine homogene Verteilung der späteren Schaumstruktur. Während des Einspritzvorgangs in die Kavität kommt es auf Grund des abfallenden Drucks zu einer thermodynamischen Übersättigung der Kunststoffschmelze. In den darauffolgenden Phasen der Nukleierung und des Zellwachstums nimmt das Gasvolumen in der Schmelze zu, bis sich im Abkühlvorgang ein Gleichgewicht zwischen Gasdruck und der Stabilität der Zellwände einstellt.

2.1.1 Chemisches Schäumen

Zu den chemischen Treibmitteln zählen eine Reihe reaktiver organischer und anorganischer Substanzen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung gasförmige Komponenten freisetzen. Sie werden dem Kunststoffgranulat in Form eines Masterbatch mit einer Konzentration von etwa 1 bis 3 Gew.% beigemischt. Als Trägerpolymere für den Masterbatch dient meist Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS). Im Spritzgießpro-

zess führt die während des Plastifiziervorgangs entstehende Wärme zur thermischen Zersetzung des Treibmittels. Die dadurch freigesetzten Gase (z.B. Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff) werden über die Dispergierwirkung der Schnecke und den Staudruck in ein einphasiges System mit der Kunststoffschmelze gebracht.

Chemische Treibmittel lassen sich in die beiden Kategorien exotherme und endotherme Treibmittel einteilen. Exotherme Treibmittel setzen während ihrer Zersetzungsreaktion Energie frei. Deshalb lässt sich nach dem Überschreiten der Zersetzungstemperatur die Reaktion nicht mehr stoppen. Exotherme Treibmittel zeichnen sich durch eine schnelle Freisetzung des Treibgases innerhalb eines engen Temperaturfensters aus. Das am meisten verwendete exotherme Treibmittel mit einem weltweiten Marktanteil von 80 bis 90 % ist Azodicarbonamid (ADCA) [17, 18]. Des Weiteren werden zunehmend endotherme Treibmittel im TSG-Verfahren genutzt und bleiben in dem Forschungsvorhaben nicht unberücksichtigt [19]. Endotherme Treibmittel erlauben eine gute Prozesskontrolle, da eine konstante Wärmezufuhr für die Reaktion notwendig ist. Wichtige Vertreter unter den endothermen Treibmitteln sind Natriumhydrogencarbonat und Zitronensäurederivate. Sie werden ebenfalls in der Polyvinylchlorid (PVC) -Extrusion eingesetzt, sind aber auch für Spritzgussanwendungen geeignet. Unmodifiziertes Natriumhydrogencarbonat bildet sehr grobe Schaumstrukturen, während Zitronensäurederivate hingegen sehr feinzellige Schaumstrukturen bilden und deshalb häufig zur Herstellung von Verpackungsfolien verwendet werden [19].

2.1.2 Mikrosphären

Eine Sonderform des Schäumens sind die sogenannten Mikrosphären, die das chemische und physikalische Schäumen vereinen.

Bei Mikrosphären handelt es sich um gasdichte, thermoplastische Kunststoffhohlkugeln, beispielsweise aus Acrylaten, welche mit einem Treibgas (z.B. CO₂) oder einer leicht siedenden Flüssigkeit (z.B. Isopentan) gefüllt sind. Sie werden wie chemische Treibmittel als Pulver oder Masterbatch dem Polymer beigemischt. Die Expansion erfolgt jedoch physikalisch. Im Verarbeitungsprozess erweicht die thermoplastische Hülle aufgrund der Erwärmung. [20]

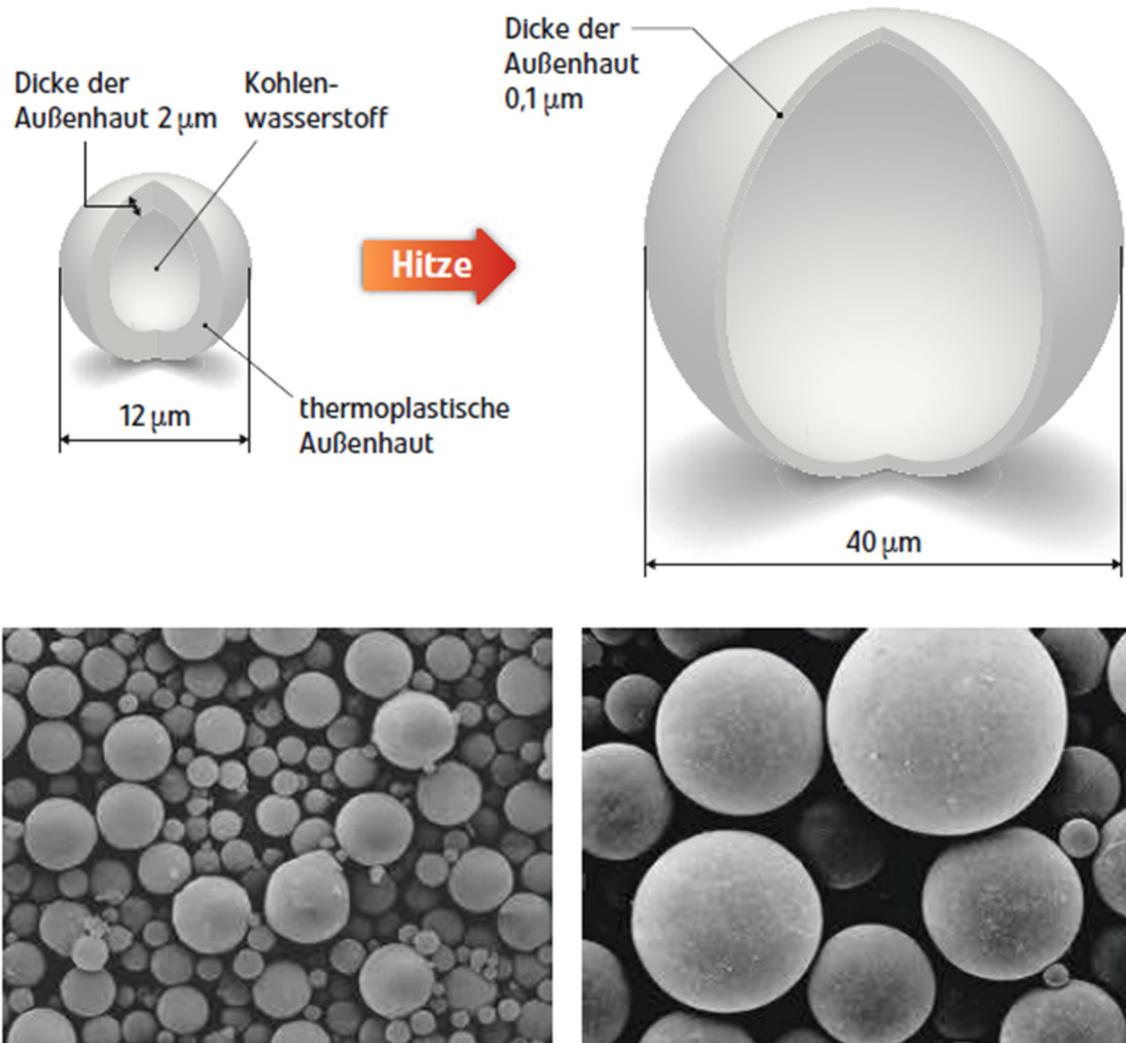


Abbildung 4: Darstellung des Expansionsprinzips von Mikrosphären (oben) und Mikroskop-Aufnahmen, nicht expandiert (links unten), expandiert (rechts unten) [21]

Gleichzeitig dehnt sich das Treibgas im Inneren aus, wodurch der Gasdruck steigt und es zu einer irreversiblen Volumensteigerung der Polymerhülle kommt. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist kann sich die Mikrosphäre je nach Polymermatrix um das 40 - 50-fache der ursprünglichen Größe ausdehnen. Dabei erfolgt eine Dichtereduktion der Hohlkugeln von ca. 1000 kg/m^3 auf ca. $20 - 60 \text{ kg/m}^3$. [20, 21]

Nach dem Verarbeitungsprozess kühlen die Polymerhüllen ab, verfestigen sich wieder und der Gasinnendruck sinkt. Ein in der Mikrosphäre herrschender Gasüberdruck vor der Expansion verhindert einen Unterdruck nach dem Ausdehnen der Kunststoffhülle. Dehnen sich die Mikrosphären während der Verarbeitung zu stark aus, können diese jedoch auch kollabieren. Mit Mikrosphären als Treibmittel lassen sich geschlossene, homogen verteilte, mikrozellige Schaumstrukturen realisieren, was insbesondere für weiche TPE

von Vorteil ist. Außerdem konnte in Untersuchungen im Spritzguss und in der Extrusion gezeigt werden, dass bei einer Zugabe von 1 - 3 % Mikrosphären die Dichte um 20 - 30 % (Spritzgießen) (Abbildung 5), bzw. um 30 - 50 % (Extrudieren) reduziert werden konnte. [20–21]

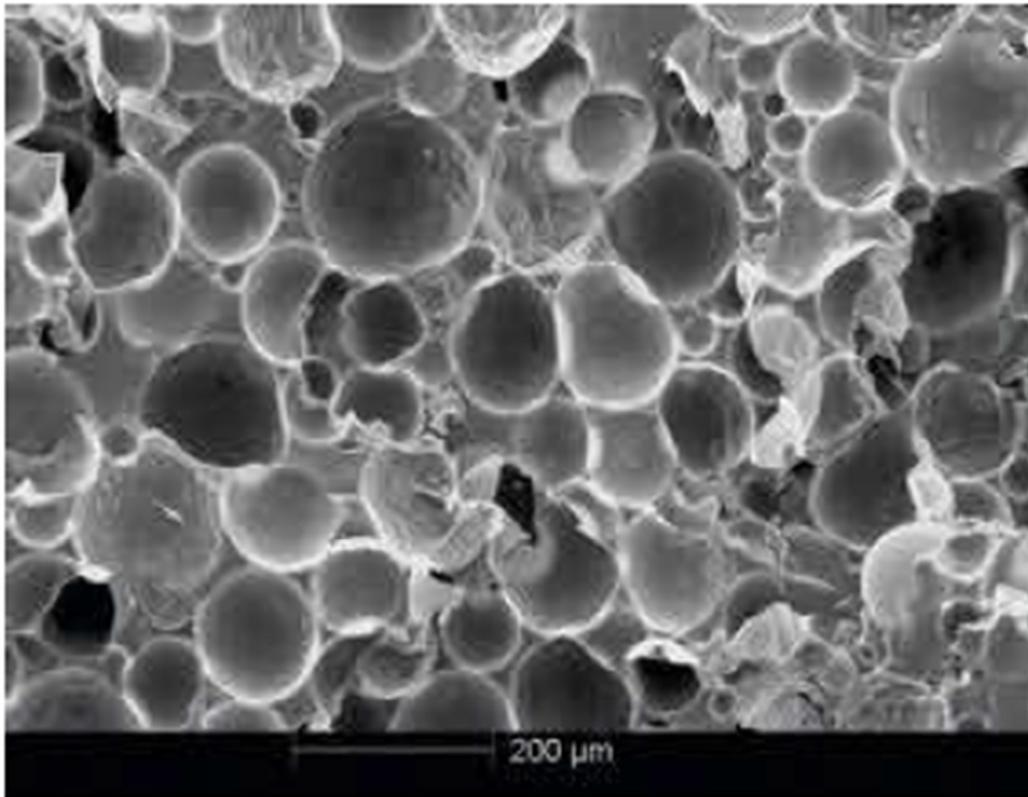


Abbildung 5: Mikroskopie-Aufnahme eines geschäumten spritzgegossenen TPE. [21]

2.2 Physik des Schäumens

Nachfolgend werden die physikalischen Prinzipien und Zusammenhänge von der Bildung einer homogenen Mischung aus Polymerschmelze und Treibgas, bis zur Zellstabilisierung erläutert.

2.2.1 Löslichkeits- und Diffusionsprozesse

Die Ausbildung einer einphasigen Polymer-Gas-Lösung aus Treibmittel und Polymer ist entscheidend für die spätere Qualität der Schaumstruktur. Grundlegend verantwortlich sind hierbei Stofftransportvorgänge und Löslichkeit zwischen Polymer und Treibgas. Dies beginnt mit der Adsorption der Gasmoleküle an der Polymeroberfläche und anschließend der Absorption der Gasmoleküle in das Polymerinnere. Dabei werden die

Transportvorgänge durch die Diffusion beschrieben, welche wiederum abhängig von Konzentrationsunterschieden und der Temperatur sind. [19, 23]

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusionsgeschwindigkeit des Stofftransports in Abhängigkeit des gelösten Gases im Polymer (Gleichung 1): [19, 23]

$$\frac{dm}{dt} = -D * A * \rho * \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

m = Masse des diffundierenden Stoffs ρ = Dichte

t = Zeit c = Konzentration

D = Diffusionskonstante x = Ortskoordinate

A = Fläche

Mit einem Arrhenius-Ansatz für den Diffusionskoeffizienten D kann die Abhängigkeit der Temperatur beschrieben werden (Gleichung 2): [19, 23]

$$D = D_0 * e^{-\frac{\Delta E_D}{R*T}} \quad (2)$$

D_0 = Konstante für das Polymer-Treibfluid-System R = allgemeine Gaskonstante

ΔE_D = Aktivierungsenergie der Diffusion T = absolute Temperatur

Mit steigender Temperatur werden der Diffusionskoeffizient und somit auch die Diffusionsgeschwindigkeit größer. Nähert sich die Polymer-Gas-Lösung der Sättigungsgrenze an, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund des sinkenden Konzentrationsunterschiedes ab. An der Sättigungsgrenze herrscht eine direkte Proportionalität zwischen der Gaskonzentration und dem Druck und wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben (Gleichung 3): [19, 23]

$$c = S * p \quad (3)$$

c = Konzentration des gelösten Gases im Polymer

S = Löslichkeitskoeffizient

p = Partialdruck des Gases

Bei hohen Drücken und hohen Konzentrationen ist der Löslichkeitskoeffizient S eine Funktion der Temperatur und des Drucks (Gleichung 4): [19, 23]

$$S = S_0 * e^{-\frac{E_S}{R*T}} \quad (4)$$

S_0 = Koeffizient R = Gaskonstante

E_S = Lösungswärme T = Temperatur

In experimentellen Untersuchungen zur Gaslöslichkeit von verschiedenen Treibgasen in unterschiedlichen Polymeren in Abhängigkeit von Druck und Temperatur konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Druck die Gaslöslichkeit zunimmt und mit steigender Temperatur abnimmt (Abbildung 6). [19, 24]

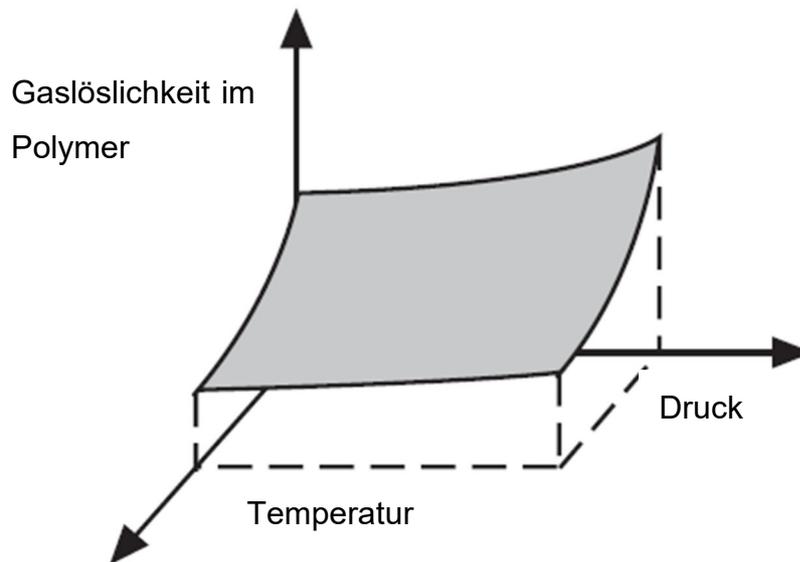


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Löslichkeit eines Gases im Polymer. [24]

Weiterhin sinkt die Viskosität einer Polymerschmelze, wenn ein Gas in ihr gelöst ist, da sich die Gasmoleküle zwischen den Polymerketten anlagern und somit deren Beweglichkeit gesteigert wird. Das bedeutet die Glasübergangstemperatur eines Polymers wird um einen gewissen Betrag ΔT abgesenkt. [19]

2.2.2 Nukleierung

Nukleierung ist die Bildung von Keimen, aus denen anschließend Schaumzellen wachsen. Unterschieden wird die Nukleierung in homogen und heterogen [25]. Bei der homogenen Nukleierung entstehen die Keime aufgrund der Übersättigung der Schmelze. Diese steht zunächst unter Druck und nach Austritt aus der Düse fällt dieser schlagartig ab, es kommt zur Desorption des Gases und damit zur Bildung von Keimen. Eine homogene Nukleierung setzt eine einphasige Polymer-Gas-Lösung ohne Verunreinigungen voraus. Da Verunreinigungen in der Praxis niemals ausgeschlossen oder komplett eliminiert werden können, findet in der Regel gleichzeitig eine homogene und heterogene Nukleierung statt [26]. Bei der heterogenen Nukleierung bilden sich Keime an eine Grenzfläche zu einer zweiten Phase. Dies können beispielsweise Verstärkungs- oder Füllstoffe, Rückstände von chemischen Treibmitteln oder allgemeine Verunreinigungen sein. Nach Colton [27] lässt sich die homogene Nukleierungsrate N_{hom} nach Gleichung 5 bestimmen, wobei eine Zunahme der freien Energie ΔG_{hom}^* entscheidend für die Keimbildung ist: [19, 23]

$$N_{hom} = C_0 * f_0 * e^{-\frac{\Delta G_{hom}^*}{k*T}} \quad (5)$$

C_0 = Konzentration der Nukleierungskeime

f_0 = Kontaktwahrscheinlichkeit

ΔG_{hom}^* = Freie Energie der homogenen Nukleierung

Die freie Energie ΔG_{hom}^* wird wiederum durch Gleichung 6 beschrieben: [19, 23]

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi(\gamma_S)^3}{3(\Delta p)^2} \quad (6)$$

γ_S = Oberflächenspannung der Schmelze

Gleichung 6 zeigt, dass eine niedrige Oberflächenspannung γ_S und ein hoher Druck p die Keimbildung fördern. Durch eine Erweiterung von Gleichung 6 mit der Funktion $S(\theta)$ kann die freie Energie ΔG_{het}^* der heterogenen Nukleierung beschrieben werden (Gleichung 7), welche den Einfluss der Phasengrenze zwischen Polymer-Gas-Lösung und Nukleierungsmittel berücksichtigt: [19, 23]

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi(\gamma_S)^3}{3(\Delta p)^2} S(\theta) \quad (7)$$

Dabei ist $S(\theta)$ vom Kontaktwinkel θ zwischen Zellwand des Keims und Polymerschmelze abhängig (Gleichung 8): [19, 23]

$$S(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (8)$$

Ein kleiner Kontaktwinkel θ bedeutet eine schlechte Benetzung der Oberfläche, was jedoch die Keimbildung fördert. Die heterogene Nukleierungsrate wird dann folgendermaßen bestimmt (Gleichung 9): [19, 23]

$$N_{het} = C_1 * f_1 * e^{-\frac{\Delta G_{het}^*}{k*T}} \quad (9)$$

Abbildung 7 zeigt die Aktivierungsenergien der homogenen und heterogenen Nukleierung in Abhängigkeit des Zellradius.

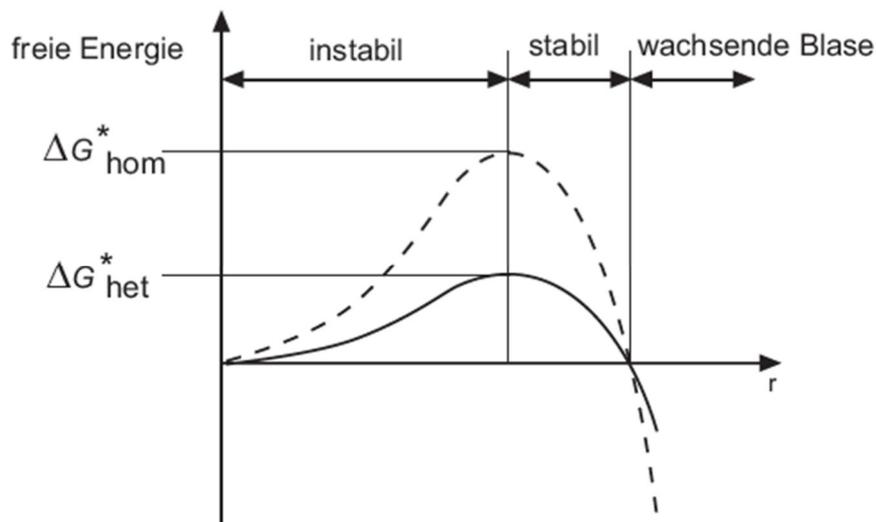


Abbildung 7: Freie Energie von homogener und heterogener Nukleierung in Abhängigkeit vom Zellradius. [26]

Es ist zu erkennen, dass die heterogene Nukleierung, aufgrund der Keimbildner, energetisch günstiger ist und somit vor der homogenen Nukleierung stattfindet. Dabei ist jedoch die Konzentration der Nukleierungsmittel entscheidend. Eine zu geringe Konzentration führt zu wenigen, ungleichmäßig großen Zellen. Eine zu hohe Konzentration, kann zur Agglomeration der Nukleierungspartikel und somit zur Reduzierung ihrer Effektivität führen. [19, 23, 26]

2.2.3 Zellwachstum

Der Prozess des Zellwachstums ist komplex und wird mit einem vereinfachten Modell beschrieben. Es wird zunächst eine einzelne Zelle betrachtet, die von der Polymer-Gas-Lösung umgeben ist und es wird die Annahme getroffen, dass das Wachstum dieser Zelle ebenso für alle anderen Zellen gilt. Zunächst wächst die Blase aufgrund der Druckdifferenz zwischen dem Blaseninneren und dem Medium, das sie umgibt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist dabei von den viskoelastischen Eigenschaften und der Oberflächenspannung der Polymerschmelze abhängig.

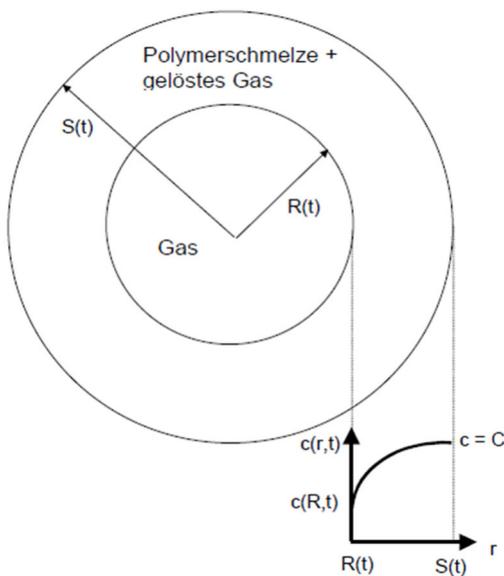


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer wachsenden Gasblase mit Radius $R(t)$ und wachsende Polymerhülle mit Radius $S(t)$. Diagramm mit Gaskonzentrationsverlauf $c(r,t)$. [28]

Wenn die Zelle eine gewisse Größe erreicht hat, kann sie nicht mehr allein aufgrund des Druckunterschiedes wachsen. Der weitere Wachstumsprozess erfolgt durch Gas, das aus der umgebenden Polymer-Gas-Lösung in die Zelle diffundiert (

Abbildung 8). [19, 23]

Abbildung 8 zeigt schematisch das Wachstum einer Zelle. Am Anfang ist die Konzentration von gelöstem Gas in der umgebenden Polymerschmelze überall gleich, also c_0 . Aufgrund der Diffusion des Gases in die Zelle sinkt die Konzentration am Zellenrand stark ab ($c(R,t)$) und steigt mit zunehmendem Abstand vom Zellenrand bis zur Sättigungskon-

zentration $c = C$ an. Durch das Wachstum der Blase, wächst auch gleichzeitig das beeinflusste Volumen an Polymer-Gas-Lösung von dem Gas in die Blase diffundieren kann. [19, 23]

Ab einer gewissen Größe treten Gasblasen, bzw. ihre Polymerhüllen miteinander in Wechselwirkung. Hierbei können zwei Fälle auftreten. Im ersten Fall sind die aufeinandertreffenden Blasen und ihre umgebenden Hüllen in etwa gleich groß. Dadurch breiten sich die Hüllen nicht weiter aus und jede Blase wächst so lange weiter, bis das Gas in der jeweiligen Hülle in die zugehörige Zelle diffundiert ist. Die beiden Blasen sind am Ende also in etwa gleich groß und es entsteht eine homogene Zellstruktur. Begünstigt wird dieser Fall, wenn die Nukleierung gleichzeitig stattfindet und die Nukleierungsstellen gleichmäßig verteilt sind. [19, 23]

Im zweiten Fall treffen Blasen unterschiedlicher Größe aufeinander. Hierbei ist die Diffusion von Gas aus der kleineren Zelle in die größere energetisch günstiger. Beim Wachstum einer Blase stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Oberflächenenergie γ_S , die zum Vergrößern der Blasenoberfläche A_0 nötig ist, und der Volumenarbeit, die durch den Gasdruck p im Inneren erzeugt wird, ein (Gleichung 10): [19, 23]

$$\gamma_S * dA_0 = p * dV \quad (10)$$

γ_S = Oberflächenspannung p = Gasdruck

A_0 = Blasenoberfläche V = Volumen

Für diese Theorie wird die Blase als kugelförmig angenommen und Gleichung 10 kann folgendermaßen formuliert werden (Gleichung 11): [19, 23]

$$\gamma_S * 8\pi * r * dr = p * 4\pi * r^2 * dr \quad (11)$$

r = Blasenradius

Für den Gasdruck p in der Blase ergibt sich dann folgender Zusammenhang (Gleichung 12): [19, 23]

$$p = \frac{2\gamma_S}{r} \quad (12)$$

Anhand von Gleichung 12 lässt sich erkennen, dass bei konstanter Oberflächenspannung γ_s der Gasdruck p in kleineren Schaumzellen höher ist als in großen Schaumzellen. Aus diesem Grund diffundiert Gas beim Aufeinandertreffen von der kleineren Blase in die größere. Dieser Fall ist meist unerwünscht, da eine inhomogene Zellstruktur entsteht.

2.2.4 Zellstabilisierung

Das Schaumzellenwachstum muss rechtzeitig fixiert werden, damit eine feinzellige und homogene Schaumstruktur entsteht. Hierbei überlagern sich stabilisierende und destabilisierende Effekte. Der wichtigste stabilisierende Effekt ist das Abkühlen der Polymer-schmelze, bzw. die Erhöhung der Viskosität. Dabei muss die Schmelze so weit abgekühlt werden, dass der Gasdruck im Zellinneren nicht mehr ausreicht, um ein weiteres Ausdehnen zu bewirken. Außerdem müssen die Zellwände stabil genug sein, sodass Diffusionsvorgänge die Struktur des Schaums nicht mehr verändern. Bei amorphen Thermoplasten erfolgt die Stabilisierung bei Unterschreiten der Glasübergangstemperatur, bei teilkristallinen Thermoplasten erfolgt die Stabilisierung mit dem Einsetzen der Kristallisation. Die Abkühlgeschwindigkeit ist ebenfalls entscheidend für die spätere Schaumstruktur. Wenn die Polymerschmelze nach dem Verlassen der Düse sehr schnell abgekühlt wird, können Keimzellen nur sehr kurz wachsen und die Schaumzellen werden sehr klein. Der Aufschäumgrad ist dann ebenfalls sehr gering. Dauert die Abkühlung hingegen zu lange, kann ein Großteil des Gases in die Umgebung entweichen und die Schaumzellen fallen wieder in sich zusammen. Jedoch senkt ausdiffundiertes Treibgas die Beweglichkeit der Polymerketten und erhöht damit die Schmelzeviskosität und die Glasübergangstemperatur, was zu einer Zellstabilisierung führt. Weiterhin können Zellwände reißen, wenn die Polymerschmelze Inhomogenitäten aufweist, was zu einer Destabilisierung führt. Je nach Material, Verfahren und Treibmittel müssen also die Parameter und Effekte die einen Einfluss auf die Schaumbildung und -stabilisierung haben, genau untersucht werden.

2.3 Extrusionsbasierte Additive Fertigungsverfahren

Im Gegensatz zu den Verfahren der Zerspantechnik (Drehen, Fräsen und Schleifen) wird in der Additiven Fertigung kein überschüssiges Material vom Werkstück abgetragen, sondern das Bauteil Schicht für Schicht erzeugt („addiert“). Die Verfahren der Additiven Fertigung bzw. des 3D-Drucks bieten die Möglichkeit komplexe Bauteile, ohne den Einsatz von Werkzeugen und zu Lasten einer hohen Bauzeit, zu fertigen [29, 30]. Ein 3D-

Drucker besteht für gewöhnlich aus einem im kartesischen Koordinatensystem in X- und Y-Richtung beweglichen Düsenkopf und einer in Z-Richtung beweglichen Bauplattform. Im FLM wird ein Filament über ein Zahnrad eingezogen, aufgeschmolzen und als Kunststoffstrang extrudiert. Zu den extrusionsbasierten Verfahren gehört ebenfalls der AKF. Auch bei diesem Verfahren legt die Düse eine Kunststoffschmelze schichtweise auf einer beweglichen Bauplattform ab. Der AKF weist jedoch eine Reihe von Merkmalen auf, die ihn zum FLM-Verfahren abgrenzen. Zum einen liegt der Kunststoff in Granulatform vor und wird über eine Schnecke plastifiziert, zum anderen tritt die Kunststoffschmelze an einer piezogetakteten Nadelverschlussdüse aus, siehe Abbildung 9. Es entsteht kein kontinuierlicher Strang, stattdessen werden Bauteile im AKF-Verfahren tropfenweise erzeugt. Die Austragszahl wird über das Verhältnis von Massedruck, Schneckenweg und der Frequenz des Piezoaktors geregelt.

Das TSG-Verfahren mit chemischen Treibmitteln bringt den großen Vorteil einer einfachen Maschinenteknik mit sich. Eine konventionelle Spritzgießmaschine mit Drei-Zonen- bzw. Universalschnecke ist ausreichend. Lediglich eine Nadelverschlussdüse ist notwendig, um die Schmelze unter Druck zu halten und ein vorzeitiges Aufschäumen zu unterbinden. Für die präzise Prozessführung muss eine Schneckenpositionsregelung vorhanden sein, dass die Schnecke am Ende des Dosierens durch den Gasdruck nicht nach hinten gedrückt wird [13]. Der AKF besitzt einen getakteten Düsenverschluss sowie eine Universalschnecke. Auf Grund dessen besteht nicht wie beim Spritzgießen die Möglichkeit der Variation der Mischelemente der Schnecke. Eine Homogenisierung der Komponenten kann jedoch mit Hilfe von Nukleierungsmitteln gefördert werden.

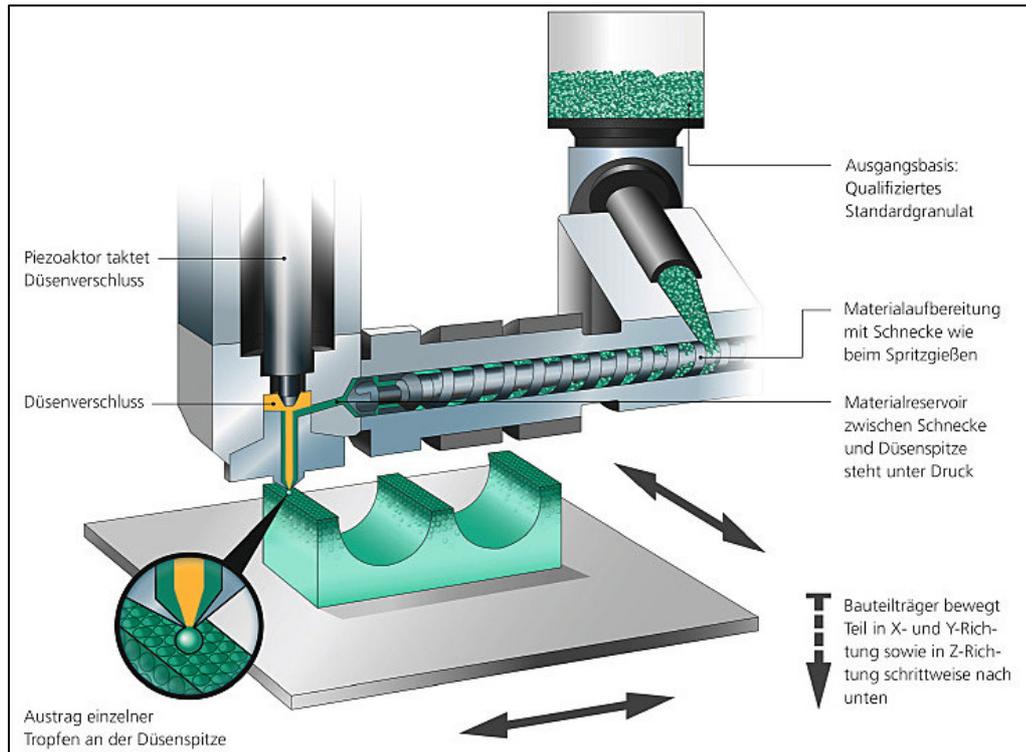


Abbildung 9: Funktionsweise und Aufbau des ARBURG Kunststoff Freeformers. [31]

2.3.1 Schäumen in der Additiven Fertigung

Mit dem FLM-Verfahren ist es möglich, poröse Strukturen mit Hilfe von speziellen Filamenten zu erzeugen. So handelt es sich beispielsweise bei LAY-FOMM um ein experimentelles Filament des Erfinders Kai Parthy. Das Filament besteht aus einer Elastomer- und einer Polyvinylacetat Komponente (PVA). In einem Nachbehandlungsschritt wird die wasserlösliche PVA-Komponente entfernt und es bleibt eine flexible und poröse Elastomer-Struktur zurück (Abbildung 10) [32].

Jianlei Wang *et al.* erzeugten schaumähnliche Strukturen mit einem im FLM-Verfahren verarbeiteten Polyethylenwachses. Dazu wurden dem Wachs-Filament sogenannte Mikrosphären mit einer Schäumungstemperatur von 120 °C beigemischt. Bei Mikrosphären handelt es sich um mit Kohlenwasserstoffverbindungen gefüllte thermoplastische Hohlkugeln.

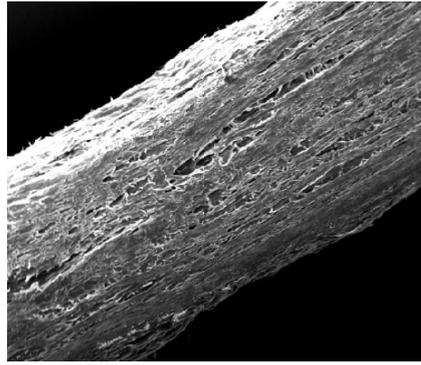


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme Lay-Fomm 60.

Oberhalb der Schäumungstemperatur erweichte die thermoplastische Hülle und es kam durch den Gasdruck im Inneren zur Expansion. Die hergestellten Probekörper temperten nachträglich in einer Presse. Durch diese Nachbehandlung wurde das fertigungsbedingte Hohlraumvolumen an der Grenzfläche zwischen den Schichten durch die Expansion der Mikrosphären geschlossen und es entstand eine schaumartige Struktur (Abbildung 11) (Wang, Xie, ZixiangWeng, Senthil, & Wu, 2016).

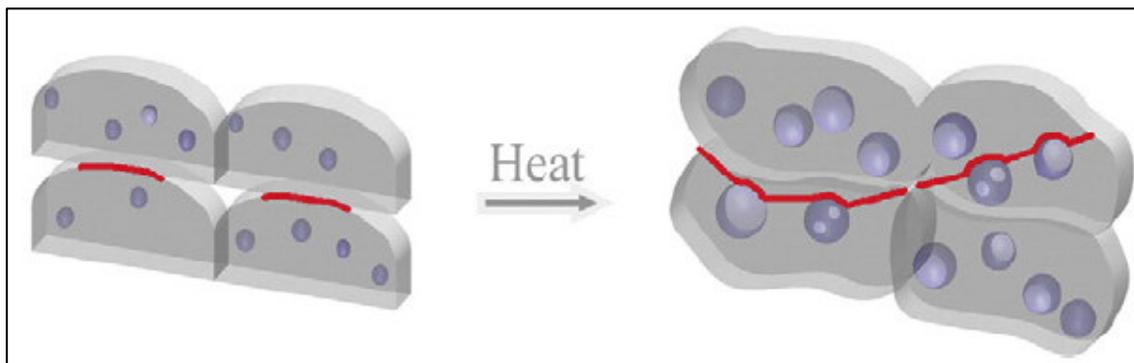


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Expansion → lila: von Mikrosphären; grau: in der Kunststoffmatrix; rot: Grenzfläche (Wang, Xie, ZixiangWeng, Senthil, & Wu, 2016).

Im Gegensatz zu den oben aufgeführten Ansätzen, die eine Nachbehandlung bedingen, arbeitet das FLM-Filament Varioshore TPU der Firma colorFABB mit integrierten Treibmitteln, deren Aufschäumverhalten durch Anpassung der Verarbeitungstemperatur maßgeblich beeinflusst wird (3djake, kein Datum).

Erste Vorversuche mit Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) zeigten, dass durch die Verwendung von treibmittelbeladenen Schmelzen mit dem AKF eine maximale Gewichtsreduktion von etwa 37 % im Vergleich zum spritzgegossenen Vollmaterial und eine Gewichtsreduktion von 28 % im Vergleich zu ungeschäumten AKF-Probekörpern erreichen

lässt. Abbildung 12 A zeigt die Computertomografie (CT) Aufnahme einer im AKF-Verfahren geschäumten ABS-Schicht innerhalb eines Bauteils. Eine gleichmäßige Verteilung der Poren ist erkennbar, was den Prozess deutlich von spritzgegossenen Schaumstrukturen abgrenzt. Diese zeichnen sich gewöhnlich durch eine kompakte Außenhaut mit zunehmender Porengröße im Bauteilinneren aus. Somit ist beim AKF-Verfahren eine Expansion über das gesamte Bauteil möglich und das Material liegt ebenmäßig zellulär vor. In Abbildung 12 B ist ein einzelner aufgeschäumter ABS-Strang mit der erhaltenen geschlossenzelligen Schaumstruktur und homogenem Porendurchmesser zu sehen. Abbildung 12 C zeigt zum Vergleich eine ungeschäumte ABS-Schicht mit gleichmäßiger Struktur, in Abbildung 12 D ist die fehlende Stranghaftung durch Vergrößerung des Formfaktors für ungeschäumtes ABS erkennbar.

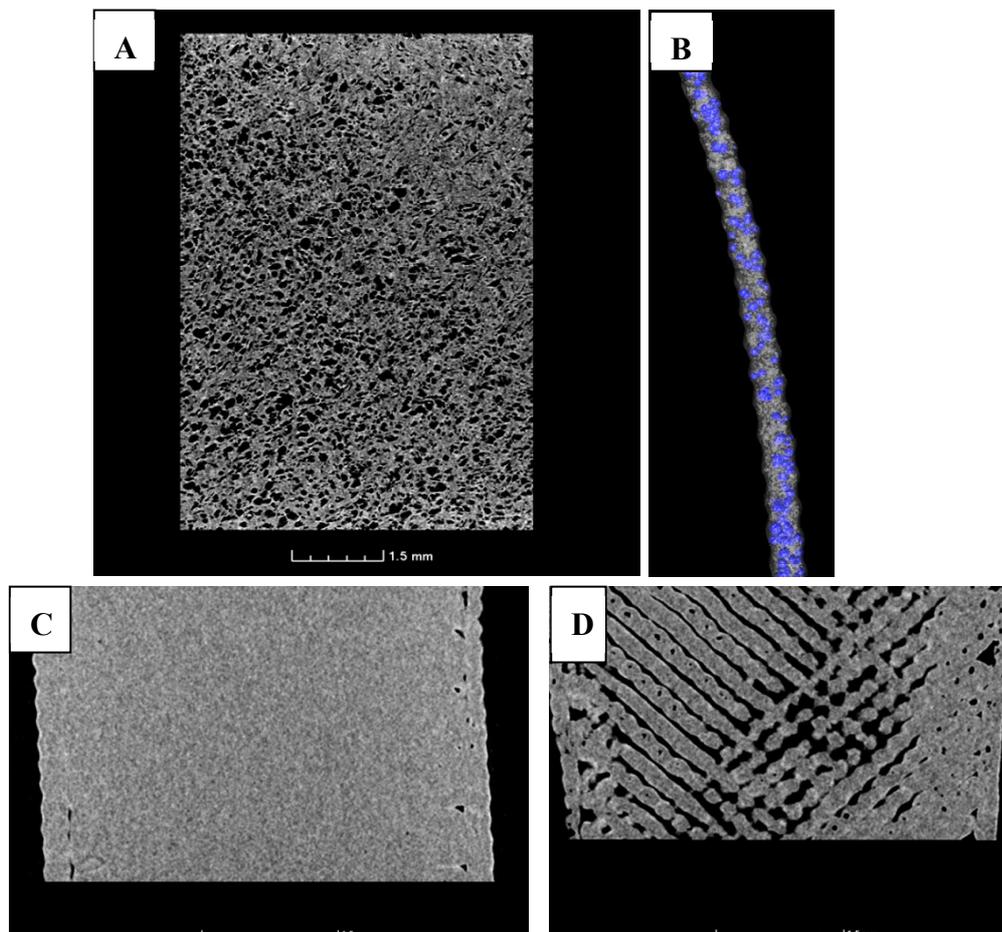


Abbildung 12: CT-Aufnahme einer geschäumten ABS-Schicht (A), Strang mit farblich markierten Poren (B), ungeschäumte dichte Schicht (C) und Unterfüllung durch Formfaktor-Änderung (D).

3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

3.1 Arbeitshypothese

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, das bereits im Spritzguss und der Extrusion etablierte Verfahren des Schäumens auf die Additive Fertigung zu übertragen. Die Herstellung von geschlossenzelligen TPE-Schäumen liegt dabei besonders im Fokus, da diese ein breites Anwendungsspektrum von individuell gestalteten Produkten mit variablen Dämpfungseigenschaften bieten. Darüber hinaus soll überprüft werden inwieweit sich die Vorteile des Schäumens in Bezug auf Gewichtsreduktion sowie die Dämpfungseigenschaften auf die additive Fertigung übertragen lassen. Dazu werden die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Probekörper mit den spritzgegossenen Integralschäumen verglichen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die optische Analyse der TPE-Schaumstrukturen. Des Weiteren lässt sich mittels Thermografie die Wärmeverteilung innerhalb des Bauteiles während des Druck- und Schäumprozesses aufnehmen. Die Kernpunkte der geplanten Arbeiten lassen sich daher wie folgt zusammenfassen:

1. Eine optimale Schaumstruktur ist durch gezielte Variation der Herstellparameter, einer angepassten Prozessführung und der anschließenden experimentellen mechanischen Charakterisierung zugänglich.
2. Des Weiteren ist die Gewichtsreduzierung sowie die Dämpfungseigenschaften des TPE ein wichtiges Kriterium, das es zu untersuchen gilt.
3. Aus den gewonnenen Ergebnissen der Zug- und Druckprüfung resultieren Kennwerte, die zur Ausarbeitung und Formulierung von Konstruktionsrichtlinien sowie Empfehlungen zur Auslegung und Herstellung von geschäumten additiv gefertigten Bauteilen herangezogen werden.
4. Zur Sicherung der Bauteilqualität und Überwachung des Aufschäumverhaltens können sowohl eine Thermografie- als auch eine Highspeedkamera in den Prozess integriert werden.
5. Der bisher sehr geringe Wissensstand im Bereich TPE-Schäumen in der Additiven Fertigung wird durch das Vorhaben signifikant erweitert und das aufgebaute Know-How in Vorlesungen und Schulungen implementiert.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Materialauswahl

4.1.1 Polymere

Die Bezeichnung TPE-U oder auch TPU steht für thermoplastische Elastomere auf Urethanbasis oder thermoplastisches Polyurethan. Allgemein bestehen TPE aus weichen, elastischen Anteilen und harten, thermoplastischen Segmenten. TPE zeigen während des Gebrauchs das gummielastische Verhalten von Elastomeren und in der Verarbeitung das Aufschmelzverhalten von Thermoplasten. Sie werden in zwei Gruppen unterteilt, die Polymerblends und die Blockcopolymere (Abbildung 13). Bei Polymerblends sind Elastomerpartikel in der thermoplastischen Polymermatrix verteilt. Blockcopolymere bestehen aus harten, thermoplastischen Segmenten A, welche die physikalischen Vernetzungspunkte bilden, und weichen, elastischen Segmenten B, welche die Matrix bilden. [33–35]

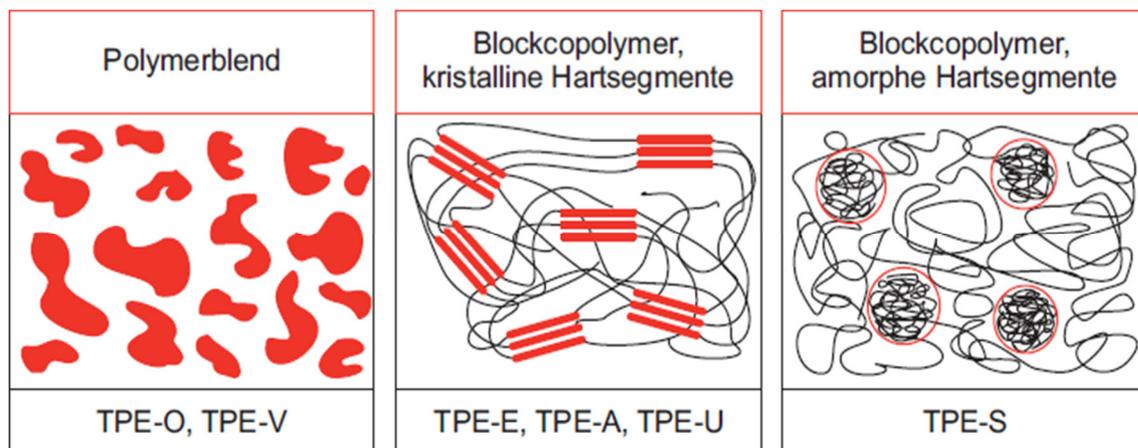


Abbildung 13: Darstellung der verschiedenen Gruppen von thermoplastischen Elastomeren. [34]

TPE-U werden in einer Polyaddition aus Diisocyanaten und Diolen hergestellt. Das Hartsegment besteht aus dem Diisocyanat und einem kurzkettigen Diol, meist 1,4-Butandiol. Das Weichsegment besteht aus einem langkettigen Diol, meist ein Polyether- oder Polyesterdiol. [33–35]

In dem Forschungsvorhaben werden in Summe sechs verschiedene TPU-Typen auf ihre Verarbeitung unter Zugabe von Treibmitteln untersucht.

Für die Verarbeitung mittels AKF werden vorrangig zwei TPU-Typen tiefergehend bewertet.

In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind die wichtigsten Kennwerte der verwendeten TPE-U gelistet.

Tabelle 2: Wichtigste Materialdaten von M1 – Ether-basiert

Eigenschaft	Wert	Prüfverfahren
Dichte	1120 kg/m ³	ISO 1183-1
Glasübergangstemperatur	-	ISO 6721-1
Shore Härte A	86	DIN ISO 7619-1 (1s)
Zugmodul xy-Richtung	-	ISO 527-2 (1 mm/min)
Zugfestigkeit xy-Richtung	39,1 MPa	ISO 527-2 (200 mm/min)
Bruchdehnung xy-Richtung	597 %	ISO 527-2 (200 mm/min)
Spritzgießen - Massetemperatur	205 °C - 225 °C	-
Extrudieren - Massetemperatur	195 °C - 205 °C	-
Maximale Trocknungstemperatur	80 °C	-

Tabelle 3: Wichtigste Materialdaten von M2 – Ether-basiert

Eigenschaft	Wert	Prüfverfahren
Dichte	1060 kg/m ³	ISO 1183-1
Glasübergangstemperatur	-68 °C	ISO 6721-1
Shore Härte A	65 - 79	DIN ISO 7619-1 (1s)
Zugmodul xy-Richtung	3 MPa	ISO 527-2 (1 mm/min)
Zugfestigkeit xy-Richtung	14 MPa	ISO 527-2 (200 mm/min)
Bruchdehnung xy-Richtung	1038 %	ISO 527-2 (200 mm/min)
Additive Fertigung - Massetemperatur	190 °C - 220 °C	-
Trocknungstemperatur	80 °C - 100 °C	-

Zusätzlich wurden für die Versuche beim Spritzgießen vier weitere TPU-Typen für die detaillierte Betrachtung des Schäumverhaltens herangezogen, siehe Tabelle 4 .

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten TPU-Typen beim Spritzgießen.

	M3 Ester-basiert	M4 Ester-basiert	M5 Ether-basiert	M6 Ester-basiert	
Eigenschaft	Wert	Wert	Wert	Wert	Prüfverfahren

Dichte	1,18	1,18	1,07 g/cm ³	1,18	ISO 1183-1
Shore Härte A	65	67	70	60	DIN ISO 7619-1 (1s)
Zugfestigkeit xy-Richtung	25 MPa	30 MPa	25 MPa	28 MPa	DIN 53504
Bruchdehnung xy-Richtung	800 %	800 %	900 %	630 %	DIN 53504
Massetemperatur	165 - 185	165 - 185	180 - 205	175 - 200	-
Trocknungstemperatur	3 h bei 80-90 °C	3 h bei 80-90 °C	3 h bei 80-90 °C	3 h bei 80-90 °C	-

4.1.2 Treibmittel

Bei den verwendeten Treibmitteln für das Projekt handelt es sich um zwei Mikrosphären (MS1, MS2) und drei endotherme Treibmittel (EN1, EN2, EN3). Die expandierenden Gase bei MS1 sind Kohlenwasserstoffe. Bei MS2 handelt es sich um eine Kombination aus Mikrosphären mit einem endothermen Treibmittel – wirksame Treibgase sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffdioxid. Die endothermen Treibmittel setzen Kohlenstoffdioxid und Wasser frei.

In Tabelle 5 und Tabelle 6 sind die wichtigsten technischen Daten der Treibmittel gelistet.

Tabelle 5: Technische Daten der Mikrosphären Treibmittel MS1 und MS2

	MS1	MS2
Beginn der Expansion	ca. 140 °C	ca. 140 °C
Maximale Verarbeitungstemperatur	ca. 200 °C	ca. 200 °C
Treibmittelgehalt	ca. 65 %	ca. 65 %
Schüttdichte	ca. 400 kg/m ³	ca. 260 kg/m ³
Dosierung	1,0 – 5,0 %	1,0 – 5,0 %

Tabelle 6: Technische Daten der endothermen Treibmittel EN1 und EN2

	EN1	EN2
Beginn der Expansion	ca. 135 °C	ca. 135 °C
Maximale Verarbeitungstemperatur	ca. 220 °C	ca. 220 °C
Treibmittelgehalt	ca. 40 %	ca. 70 %
Schüttdichte	ca. 500 kg/m ³	ca. 600 kg/m ³
Dosierung	1,0 – 3,0 %	0,5 – 1,5 %

Tabelle 7: Technische Daten des endothermen Treibmittel EN3

	EN3
Beginn der Expansion	ca. 180 °C
Schüttdichte	ca. 640 kg/m ³
Dosierung	1,0 – 3,0 %

4.2 Materialgrundcharakterisierung

Die Materialgrundcharakterisierung mit Hilfe von verschiedenen thermischen Analysemethoden, wie Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Oxidations-Induktionszeitmessungen (OIT), ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der thermischen Eigenschaften der ausgewählten TPEs und der eingesetzten Treibmittel. Diese Analyseverfahren dienen dazu, wichtige Informationen über das Verhalten der Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen zu gewinnen.

Durch die Kombination der Methoden wird ein umfassendes Verständnis der thermischen Eigenschaften der TPEs und der Treibmittel geschaffen. Dies ist entscheidend für die Optimierung der Verarbeitungsparameter, die Materialauswahl und die Entwicklung von schaumgefüllten Strukturen in der additiven Fertigung.

4.3 Additive Fertigung

4.3.1 Freeformer der Firma Arburg

Alle Versuche werden auf einer AKF-Anlage Freeformer 200-3X der Firma Arburg Holding GmbH und Co. KG (Loßburg, Deutschland) (Abbildung 14) durchgeführt. Sie besitzt zwei kurze Drei-Zonen-Schnecken, jeweils mit Rückstromsperre und piezogetaktem Düsenverschluss (Abbildung 15). Es können somit Mehrkomponenten-Bauteile aus zwei Materialien hergestellt werden. Weiterhin verfügt die Maschine über einen geschlossenen und beheizbaren Bauraum. Der Bauteilträger im Inneren ist über drei Achsen beweglich und besitzt eine Vakuumeinrichtung für die Trägerplatte. Die Bedienung erfolgt über ein Panel mit Multi-Touchscreen.



Abbildung 14: AKF-Anlage Freeformer 200-3X von Arburg. [31]

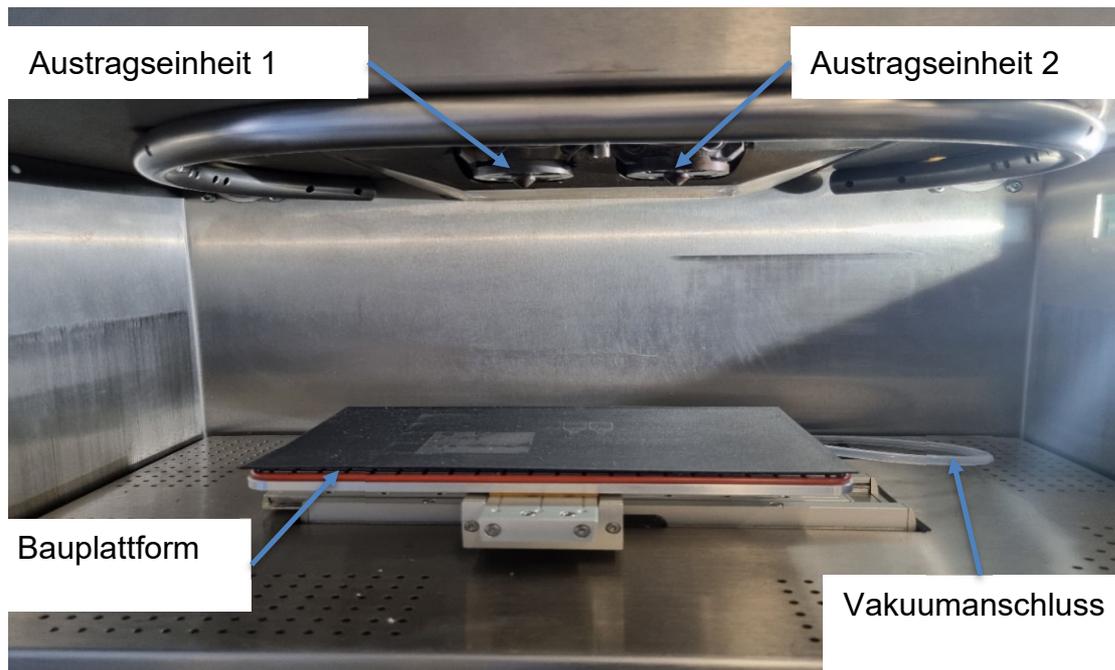


Abbildung 15: Bauraum des Freeformer 200-3X am SKZ.

4.3.2 Materialqualifizierung

Zunächst erfolgt die Qualifizierung der ungeschäumten TPE-U auf dem Freeformer. Für die Maschinenparameter werden Angaben aus den Materialdatenblättern und Erfahrungen mit ähnlichen Materialtypen verwendet (Tabelle 5 und Tabelle 6). Zunächst wird die

Temperaturführung und die Materialaufbereitung so eingestellt, dass ein gleichmäßiger Masseaustrag und ein durchgehender Materialstrang gewährleistet ist. Die Verarbeitungstemperaturen der TPE-U werden von der oberen Einsatzgrenze nach unten hin variiert. Gleichzeitig sollte der Massedruck zwischen 200 - 400 bar liegen [38]. Überschreitet dieser 500 bar muss die Temperaturführung nach oben angepasst werden. Die Bewertung erfolgt visuell.

Mit der bestimmten Temperaturführung werden Kunststoffstränge bei Austragsmengen von 50 % - 100 %, in 10 %-Schritten erzeugt. Diese Stränge werden mittels Auflichtmikroskopie auf Brand- oder Verfärbungsflecken sowie Bläschenbildung untersucht. Des Weiteren kann aus dem Breiten / Höhen Verhältnis der Perlenketten ein vorläufiger Formfaktor bestimmt werden.

Bei weichen Materialien kann es aufgrund der Viskosität vorkommen, dass diese beim Austrag in die Länge gezogen werden und eine Bestimmung des Formfaktors aus dem Breiten / Höhen Verhältnis schwer bis gar nicht möglich ist. In diesem Fall können einfache Quader bei verschiedenen Kombinationen von Austrag, Formfaktor und Schichtdicke gedruckt und untersucht werden.

Mit Hilfe einer Formel (Gleichung 13) wird der theoretische Füllgrad berechnet, welcher in etwa 100 % betragen sollte, um eine gute Bauteilqualität zu gewährleisten. Dabei sind die Parameter Austrag, Formfaktor und Schichtdicke entscheidend.

$$\textit{Theoretischer Füllgrad} = \frac{\textit{Tropfenvolumen} [\textit{mm}^3]}{\textit{Slicervolumen} [\textit{mm}^3]} * 100 \quad (13)$$

Der theoretische Füllgrad ergibt sich aus dem Quotienten aus Tropfenvolumen und Slicervolumen. Das Tropfenvolumen kann durch Gleichung 14 beschrieben werden.

$$\textit{Tropfenvolumen} = \left(\pi * D^2 * \frac{A}{4} \right) * \frac{\textit{Austrag}}{100} \quad (14)$$

D: Düsendurchmesser

A: Bewegung der Schnecke, bzw. des Aktors für einen Tropfen bei 100 % Austrag

Das Slicervolumen ergibt sich aus Gleichung 15.

$$\textit{Slicervolumen} = (SD * FF)^2 * SD \quad (15)$$

SD: Schichtdicke

FF: Formfaktor

Bei den Versuchen wird nur der Austrag und der Formfaktor variiert, während die Schichtdicke gleichbleibend auf 0,2 mm eingestellt ist. Die erzeugten Quader werden optisch auf Über- bzw. Unterfüllung untersucht. Mit Hilfe der Mikroskopie kann die Schichtdicke kontrolliert werden. Über Gewicht und Abmaße der Quader wird die Dichte bestimmt und mit der Literatur verglichen. Weiterhin werden mit CT-Messungen die Probekörper auf Fehlstellen und Poren untersucht. Nach Auswertung der Ergebnisse wird ein Austrag und Formfaktor für das Material festgelegt. Um eine optimale Bauteilqualität zu erhalten, erfolgt anschließend noch die Feineinstellung des Formfaktors in 0,005 Schritten. Ziel der Materialqualifizierung ist es, Bauteile mit einer glatten Oberfläche und minimalen Lücken zwischen den Kunststoffbahnen, sowie einer möglichst hohen Bauteildichte zu erhalten.

4.3.3 Untersuchungen der Methoden zur Volumenkompensation

Der Einsatz von chemischen Treibmitteln wirkt sich auf das Volumen der extrudierten Kunststoffschmelze aus. Beim Austritt aus der Düse kommt es, in Abhängigkeit vom Anteil des Treibmittels, zu einer Vergrößerung des Volumens und zusätzlich zu einer veränderten Geometrie der extrudierten Kunststofftropfen. Der Volumenzuwachs der extrudierten Schmelze muss durch eine Anpassung der Prozessparameter kompensiert werden, um eine Überfüllung des Bauteils zu vermeiden. Für die Korrektur stehen verschiedene Maschinen- (Bauraum-, Verarbeitungstemperatur, Staudruck und Einspritzgeschwindigkeit) und Slicer-Parameter (Formfaktor, Füllgrad und Austrag) zur Verfügung. Der Austrag definiert sich über das Höhen-Breiten-Verhältnis des Tropfens, dargestellt in Abbildung 16. Dabei soll die Tropfenhöhe ca. 25 bis 30 % höher als die Soll-Schichtdicke sein. Diese wird konstant bei 0,2 mm gehalten, dies entspricht einer Tropfenhöhe von 0,25 bis 0,26 mm.

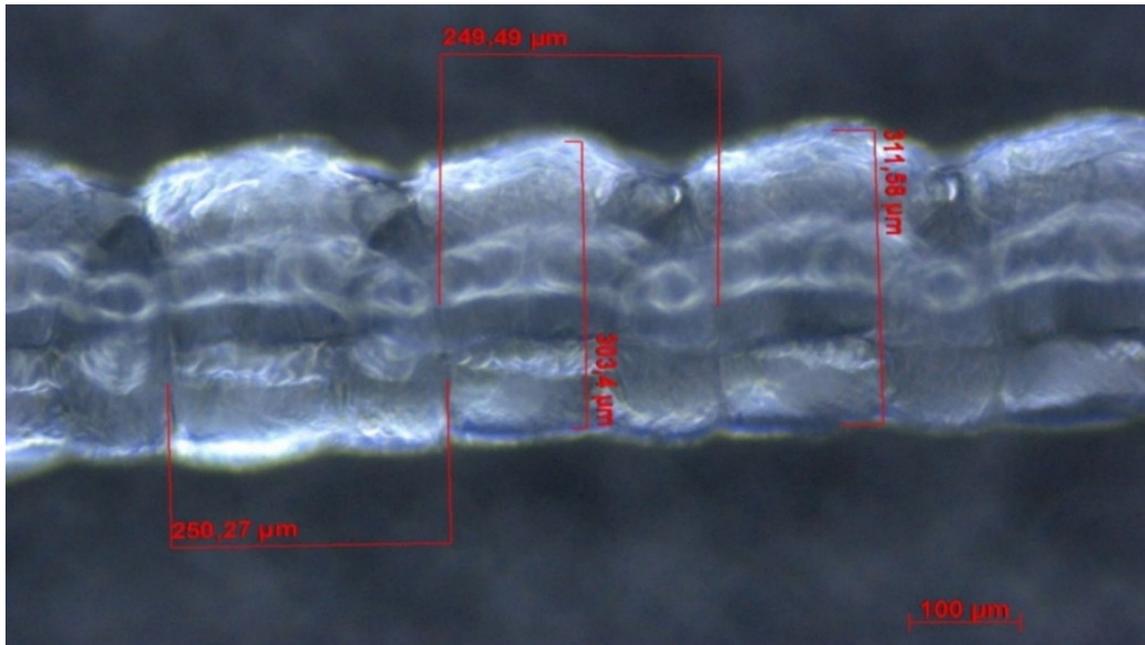


Abbildung 16: Höhen-Breiten-Verhältnis des Tropfens.

4.3.4 Schäumen der qualifizierten TPU

In Vorversuchen wird einem der qualifizierten Materialien zuerst 1 %, dann 3 % und zum Schluss 5 % eines Mikrosphären Treibmittels beigemischt und mit den zuvor bestimmten Parametern Quader gedruckt. Durch optische Begutachtung kann somit eine erste Einschätzung zum Schäumungsverhalten gewonnen werden. Gleichzeitig werden Kunststoffstränge extrudiert und unter dem Mikroskop betrachtet.

Abhängig von den Ergebnissen der Vorversuche erfolgt eine erneute Untersuchung der Temperaturführung. Dabei wird ausgehend von den Parametern der Materialqualifizierung die Temperaturführung der Zonen nach oben und unten variiert. Ziel hierbei ist es die Temperaturführung zu finden, bei der der Schäumungsgrad am höchsten ist, also das Bauteil überfüllt und eine Volumenkompensation notwendig ist.

Mit der neu festgelegten Temperaturführung erfolgt anschließend die Volumenkompensation durch schrittweises Reduzieren des Austrags. Hierfür wird der Austrag in 1 %-Schritten abgesenkt und so lange Quader gedruckt, bis keine Überfüllung der Bauteile mehr zu erkennen ist. Es wird wiederum die Dichte und mit Hilfe von CT-Messungen die Porosität bestimmt. Weiterhin kann mit den CT-Messungen die Verteilung der Porengröße analysiert werden.

Das oben beschriebene Vorgehen wird für zwei TPU mit jeweils zwei Mikrosphären Treibmitteln und zwei Endothermen Treibmitteln durchgeführt.

4.3.5 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Mit den im vorherigen Kapitel bestimmten Parametern für die geschäumten TPE-U werden Probekörper für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften gedruckt. Es erfolgt der Druck von jeweils fünf Zugprobekörpern, bei denen der Zugmodul (E_t), die Zugfestigkeit (σ_{max}) und die Bruchdehnung (ϵ_b) betrachtet werden. Bei der Zugprüfung erfolgt die Bestimmung des E-Moduls mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min. Anschließend wird auf eine Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min umgeschaltet.

Die Bewertung von Bauteileigenschaften erfolgte anhand von Zug- und Druckbeanspruchungen. Die Geometrie der Zugprüfkörper orientiert sich an der DIN EN ISO 527. Dazu wurden Zugstäbe Typ 1A (verkürzt) zur Charakterisierung der Festigkeit auf dem AKF gedruckt.

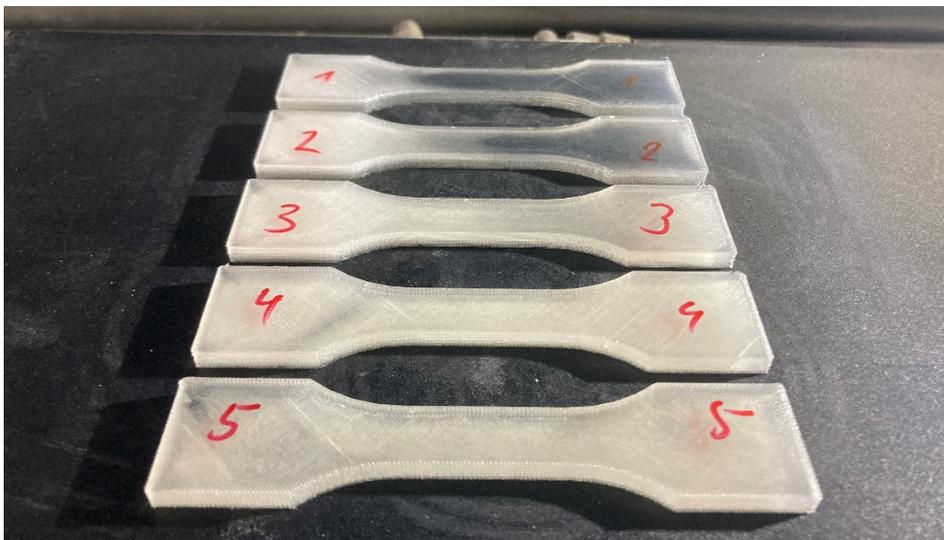


Abbildung 17: Zugstäbe Typ 1A verkürzt im AKF.

Die Bestimmung der Zugeigenschaften erfolgen auf der „Zwick Z020“ Zugprüfmaschine von der Firma Zwick GmbH & Co. KG. Die Zugstäbe werden mittels der pneumatischen Spannbacken eingespannt und in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2 geprüft. Aufgrund der Elastizität des TPE hat schnell gezeigt, dass die zur Verfügung stehenden Einspannbacken auf Grund ihrer „glatten“ Oberfläche ungeeignet sind und die Probekörper aus der

Einspannung rutschen. Dazu wurde ein Wechseleinsatz mit Wellenstruktur konstruiert und mittels Laser Sintern gefertigt.



Abbildung 18: Zugprüfung links: "glatter" Einsatz rechts: Wellenstruktur.

Die Bestimmung der Dämpfungseigenschaften erfolgen ebenfalls auf der „Zwick Z020“. Weiterhin werden jeweils fünf Druckprobekörper hergestellt, bei denen die Druckspannung bei 90 % Stauchung (σ_{\max}) untersucht wird. Die Geometrie der Druckprobekörper orientiert sich an DIN EN ISO 604. Dazu wurden Würfel mit den Maßen 10x10x10 mm für die Druckprüfung zur Bestimmung der Dämpfungseigenschaften auf dem AKF gedruckt.

Zusätzlich zu den geschäumten Probekörpern werden Probekörper aus den qualifizierten Ausgangsmaterialien, aber mit einem reduzierten Füllgrad gedruckt. Der Füllgrad wird dabei so eingestellt, dass die Bauteile eine ähnliche Dichte wie die geschäumten Probekörper haben. Weiterhin werden Prüfkörper aus den qualifizierten Ausgangsmaterialien mit einem 100 % Füllgrad hergestellt.

Zur Untersuchung der Dämpfungseigenschaften werden Probekörper für die Dynamischmechanische Analyse (DMA) hergestellt.

Die mechanischen Eigenschaften werden sowohl untereinander als auch, soweit vorhanden, mit Literaturwerten verglichen.

4.3.6 Validierung der Prozessparameter

Zur Herstellung der Probekörper wird der ARBURG Kunststoff Freeformer verwendet. Im Gegensatz zu anderen extrusionsbasierten Verfahren besitzt der AKF eine Nadelverschlussdüse. Die Kunststoffschmelze zwischen der Düsenspitze und der Rückstromsperre steht dabei unter Druck. Der Systemdruck ist entscheidend für die Ausbildung eines einphasigen Systems und damit eine Voraussetzung für den Schäumprozess. Diese Besonderheit ermöglicht die Verarbeitung von treibmittelbeladenen Kunststoffschmelzen in einem Additiven Fertigungsprozess.

Im Vorfeld der Versuche werden eine Reihe von Prozessparametern zur Herstellung der Probekörper festgelegt. Dazu gehören die Maschineneinstellung des AKF, die Slicerparameter und die Skalierungsfaktoren der Schwindungskompensation. Darüber hinaus sind die Auswirkungen des Treibmittels auf die Schaumstruktur relevant. Für die Untersuchungen der Verarbeitungs- als auch Slicingparameter werden jeweils 5 Quader mit einer Grundfläche von 17,5 x 17,5 x 3 mm, analog der Vorgaben der Präsentation „ARBURG Kunststoff Freiformen Materialqualifizierung“ hergestellt (Arburg, 2019). Die Quadergeometrie hat den Vorteil, dass die Druckzeit deutlich reduziert ist.

Tabelle 8: Sternversuchsplan Slicingparameter.

Einflussgrößen	Quader
Slicingparameter	1. Formfaktor 2. Füllgrad 3. Austrag
Versuchsreihen bei 3 Stufen	27
Probekörperanzahl	5
Probekörper pro Sternversuch	27 x 5 = 135
Treibmittelkombinationen	6
Probekörper insgesamt	135 x 6 + 135 = 945

Wie in Tabelle 8 zu sehen werden zunächst Formfaktor, Füllgrad und Austrag des ungeschäumten sowie des geschäumten Materials variiert. Für die Slicingparameter ist die Ausarbeitung eines Sternversuchs mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiment - DOE) notwendig. Mittels Modifikation der einzelnen Faktoren, ausgehend von der Mittelstellung, dem sogenannten center point entsteht ein „Stern“. Durch das Variieren der Parameter, beginnend von der Mitte, jeweils nach oben und unten ergibt sich ein zweistufiger Versuchsplan. Bei 3 Parametern, 3 Variationsstufen in Kombination mit

2 verschiedenen Treibmitteln in jeweils 3 Konzentrationen ergeben sich 189 Versuchsreihen und damit 945 Probekörper.

Basierend auf den Versuchen zu den Slicingparametern erfolgt die Optimierung der Verarbeitungsparameter hinsichtlich Fließfähigkeit der Schmelze und Abkühlverhalten des Bauteils wie in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Sternversuchsplan Verarbeitungsparameter.

Einflussgrößen	Quader
Verarbeitungsparameter	<ol style="list-style-type: none"> 1. Bauraumtemperatur 2. Verarbeitungstemperatur 3. Staudruck 4. Einspritzgeschwindigkeit
Versuchsreihen bei 3 Stufen	12
Probekörperanzahl	5
Probekörper insgesamt	12 x 5 = 60

4.3.7 Herstellung von additiv gefertigten Probekörpern zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Die Bewertung von Bauteileigenschaften soll grundsätzlich anhand von Zug- und Druckbeanspruchungen erfolgen. Die Geometrie der Zugprüfkörper soll sich an der DIN EN ISO 527, der Druckprobekörper an DIN EN ISO 604 orientieren. Untersuchungen der Hochschule Trier sowie Dortmund haben bei Festigkeitsuntersuchungen von additiv gefertigten Zugstäben auf die Norm DIN EN ISO 527 verwiesen [39]. Demnach erweist sich die Norm als nützlicher und praxistauglicher Maßstab zur Bestimmung der Zugeigenschaften. Im Spritzgießprozess findet üblicherweise der Zugprobekörper Typ 1A Anwendung. Um die Druckzeit zu reduzieren sowie eine komplette Serie an Probekörpern in einem Baujob drucken zu können, wurde ein Zugstab entworfen, bei dem die Maße, wie zum Beispiel der Radius ($24\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$), die Breite an den Enden ($10,0\text{ mm} \pm 0,2\text{ mm}$), die Breite des engen Teils ($20,0\text{ mm} \pm 0,2\text{ mm}$) und die bevorzugte Dicke von $4,0\text{ mm} \pm 0,2\text{ mm}$, aus der DIN EN ISO 527-2 nach Typ 1A berücksichtigt werden [54]. Allerdings beträgt die Messlänge des parallelen Teiles nur noch $25,0\text{ mm} \pm 0,5\text{ mm}$. Untersuchungen ergaben, dass kein Unterschied der Zugeigenschaften zwischen dem Typ 1A und Typ 1A verkürzt ersichtlich ist (Baumeister, 2017). Die Probekörpergeometrie für die Druckprüfung nach DIN EN ISO 604 ist $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$.

Aus den resultierenden Ergebnissen des Versuchsplans der Quader setzen sich die optimalen Verarbeitungs- und Slicingparameter für den Versuchsplan der Zug- und Druckprüfung zusammen. Für die Prüfung der mechanischen Eigenschaften druckt der AKF jeweils 5 Zugprobekörper liegend und stehend sowie 5 Druckprobekörper für die geschäumten sowie ungeschäumten TPE mit 2 Treibmitteln in jeweils 3 Konzentrationen. Daraus ergibt sich eine Gesamtprobekörperanzahl von 90 geschäumten und 15 ungeschäumten Probekörpern pro Kunststoff. Die Nutzung einer Highspeedkamera ermöglicht die optische Betrachtung von Strangform und Entstehung der geschäumten Struktur. Zudem soll der Prozess thermisch mittels Thermographiekamera erfasst werden, um die Wärmeverteilung innerhalb des Bauteiles während des Druck- und Schäumprozesses aufnehmen. Die gewonnenen Kenntnisse dienen zur Regulierung der optimalen Temperaturverhältnisse während des Prozesses, da zu erwarten ist, dass eine gasbeladene Schmelze wegen der geringeren spezifischen Wärmekapazität schneller abkühlt als ein unbeladener Schmelzestrang.

4.4 Spritzgießen

4.4.1 Herstellung von Probekörpern

4.4.1.1 Spritzgießmaschine

Hersteller der verwendeten Spritzgießmaschine ist WITTMANN BATTENFELD. Die Maschine gehört der SmartPower-Reihe an und ist mit dem Maschinentyp 240/750 sowie dem Steuerungstyp UNILOG B8 ausgestattet. Sie besitzt eine Schließkraft von 2400 kN. Weiterhin ist die Spritzgießmaschine mit der CELLMOULD[®] Technologie ausgerüstet, womit das physikalische Schäumen möglich ist. Abbildung 19 zeigt ein Bild der eingesetzten Spritzgießmaschine.



Abbildung 19: Darstellung der während der Versuchsdurchführung verwendeten TSG-Anlage
Anlagenbedingt wird mit einer von Wittmann Battenfeld auf die CELLMOULD Technik spezialisierten 25D langen Schnecke, dargestellt in Abbildung 20, gearbeitet.

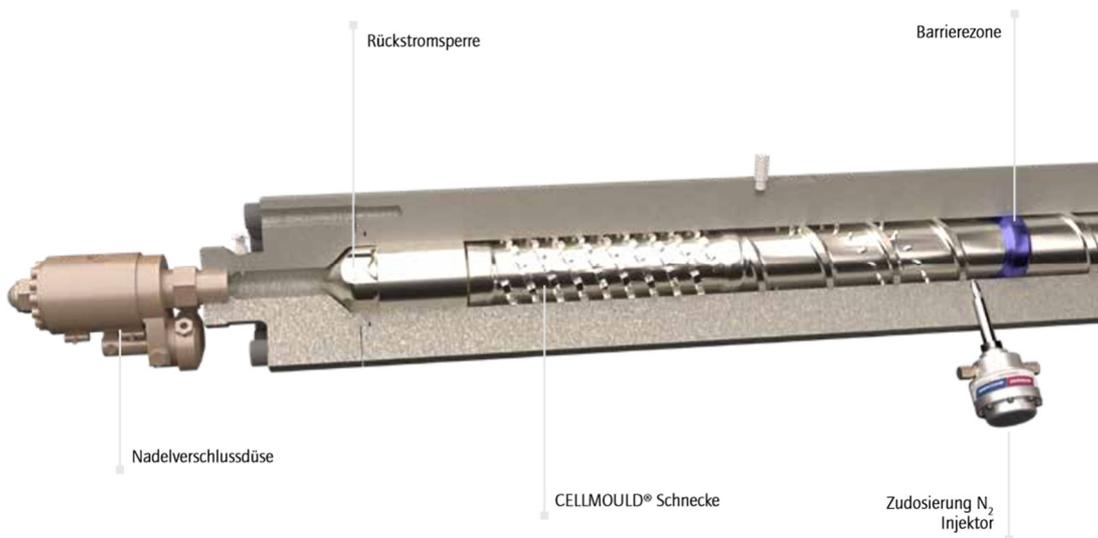


Abbildung 20: Abbildung der in den Versuchen verwendeten Schnecke von Wittmann Battenfeld [Quelle: Wittmann-Battenfeld].

4.4.1.2 Werkzeuge

Für die Versuche kamen zwei unterschiedliche Werkzeuge zum Einsatz.

Für die Schäumversuche mit dem TPU M2, wurde eine Platte mit den Maßen 450 x 110 x 4 mm genommen. Diese Abmessungen ermöglichten eine optimale Entnahme der Probekörper für die mechanische Charakterisierung. Darüber hinaus konnten Einflussfaktoren über die Fließweglänge bestmöglich evaluiert werden. Für die Schäumversuche mit vier alternativen TPU-Typen (M3 – M6) wurde eine Platte mit den Maßen 310 x 280 x 3 mm genutzt, da von diesen Materialien jeweils nur geringe Mengen für die Versuchsreihen seitens des Industrieunternehmens gestellt wurden. Beide Werkzeuge besitzen einen Kaltkanal.

4.4.1.3 Weitere Anlagentechnik

Trockner

Für die Trocknung des Granulats im Vorfeld der Spritzgießuntersuchungen wurde der Drymax E60 der Firma Wittmann Battenfeld verwendet.

Feuchtigkeitsmessung

Für die Feuchtigkeitsmessung wird das Messgerät der Sartorius AG Germany mit der Bezeichnung MA100C-000230V1 verwendet. Für die Messung werden 20 g Granulat eingewogen, welches 25 min bei einer Temperatur von 110 °C temperiert werden.

4.4.2 Versuchsplanung

Zur Bewertung von Prozessparametern auf die Ausbildung der Schaumstruktur wurde im Spritzgießen ein Stern-Versuchsplan in drei Levelstufen mit Zentralpunkt gefahren.

Tabelle 10: Versuchsplan Spritzgießen

	Staudruck [bar]	Einspritzge- schwindigkeit [ccm/s]	Treibmittelgeh- alt	Werkzeugtem- peratur [°C]
V0	120	150	Null	30
V1 - ZP	<i>120</i>	<i>150</i>	<i>Niedrig</i>	<i>30</i>
V2	150	150	Niedrig	30
V3	180	150	Niedrig	30
V4	120	180	Niedrig	30
V5	120	220	Niedrig	30
V6	120	150	Hoch	30
V7	180	220	Niedrig	30
V8	120	150	Niedrig	40

Dieser grundlegende Versuchsplan wurde für das TPU M2 mit in Summe fünf verschiedenen Treibmitteln abgefahren. Die Treibmittel umfassten ein physikalisches Treibgas N₂; zwei endotherme Treibmittel von unterschiedlichen Herstellern, welche CO₂ freisetzen und zwei Typen Mikrosphären, wobei ein Material zusätzlich mit einem endothermen Treibmittel additiviert ist. Treibmittelgehalt beim physikalischen Schäumen: niedrig – 0,14 l/Zyklus, hoch – 0,3 l/Zyklus; Treibmittelgehalt beim chemischen Schäumen bzw. Schäumen mit Mikrosphären: niedrig – 1 Gew%; hoch – 3 Gew%.

Somit ergaben sich im grundlegenden Versuchsplan 45 Versuchsreihen über alle Treibmittelvariationen hinweg.

In Abhängigkeit der Ergebnisse und der aufkommenden Fragestellungen wurde der Versuchsplan individuell erweitert. Dies schließt zum einen Versuche mit ein, bei dem chemische und physikalische Treibmittel in einem Prozess kombiniert wurden, aber auch die sehr umfangreichen Versuche, welche sich auf Grund der Gelbfärbung der mittels Mikrosphären geschäumten Platte ergaben. Die zusätzlichen Versuchsreihen umfassten: höhere Werkzeugtemperaturen (50 bzw. 70 °C), Variation der Dosiergeschwindigkeit in fünf Stufen, drei zusätzliche Variationen im eingestellten Staudruck, Untersuchungen mit einer Standardschnecke, Verifikation von Versuchsergebnissen mit vier weiteren TPU-Typen, sowie Kombination aus oben benannten Prozessparametern.

4.4.3 Probenpräparation

Für jede der untersuchten Versuchsreihen wurden jeweils vier Probekörper – Zugstab 1 BA - aus den gefertigten Platten entnommen, und für die spätere mechanische Prüfung zur Seite gelegt, siehe Abbildung 21.



Abbildung 21: Probenentnahme und -bezeichnung der Zugstäbe.

Die Probenentnahme für die Bewertung der Schaumstruktur mittels Computertomografie erfolgte entsprechend der in Abbildung 22 dargestellten Vorgehensweise. Die Proben wurden mittig zur Fließweglänge herausgetrennt. Eine größere Probe bietet hierbei eine gute Bewertung der ausgebildeten Schaumstruktur über die Bauteilbreite. Eine kleinere Probe wurde für hochauflösende CT-Aufnahmen genutzt, wenn die Schaumstruktur sehr feinporig war, bzw. eine hohe Porendichte vorlag.

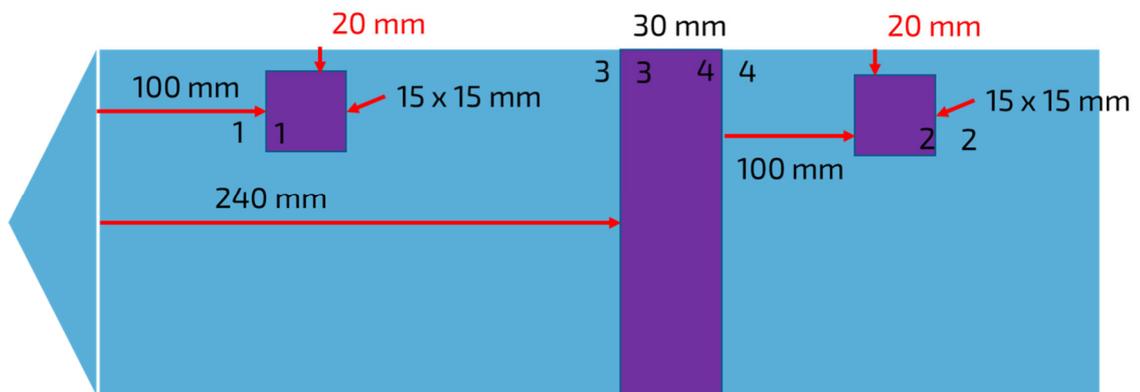


Abbildung 22: Probenentnahme der CT-Proben.

4.5 Analytik

4.5.1 Computertomografie (CT)

Für die CT-Messungen werden zwei Geräte der Firma Wenzel Volumetrik GmbH genutzt.

Tabelle 11: Computertomograph 1

Eigenschaft	Name / Wert
Hersteller	WENZEL Group GmbH & Co. KG
Bezeichnung	CT-Workstation exaCT S60
Auflösung	5 μm bis 40 μm

Tabelle 12: Computertomograph 2

Eigenschaft	Name / Wert
Hersteller	WENZEL Group GmbH & Co. KG
Bezeichnung	CT-Workstation exaCT M150
Auflösung	40 μm bis 125 μm

4.5.2 Rasterelektronen Mikroskop (REM)

Das Rasterelektronen Mikroskop (REM) ist ein leistungsstarkes Mikroskop, das Elektronenstrahlen verwendet, um hochauflösende Bilder von Proben zu erzeugen. Im Gegensatz zum Lichtmikroskop nutzt das REM-Elektronen anstelle von Licht, was es ermöglicht,

Strukturen mit viel höherer Auflösung zu visualisieren. Das REM funktioniert, indem es einen Elektronenstrahl auf die Oberfläche einer Probe fokussiert. Dieser Strahl wechselt in einem rasterartigen Muster über die Oberfläche der Probe. Wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, interagieren die Elektronen mit der Oberfläche und erzeugen verschiedene Signale, darunter sekundäre Elektronen, rückgestreute Elektronen und Röntgenstrahlen. Die Detektoren im REM erfassen diese Signale, und durch die Analyse derer kann das Gerät hochauflösende Bilder erzeugen, die feinste Details der Probe zeigen können. Die Auflösung des REM kann im Bereich von Nanometern liegen, was es möglich macht, sogar Strukturen auf atomarer Ebene sichtbar zu machen.

Im Forschungsvorhaben wurde die REM-Analyse genutzt, um die Verteilung der Mikrosphären im TPE zu verdeutlichen. In Abbildung 23 ist die REM-Aufnahme zu sehen. Durch den Wärmeeintrag während der Verarbeitung erweicht die thermoplastische Hülle und das Treibgas im Inneren dehnt sich aus. Dadurch steigt der Gasdruck und es kommt zu einer Volumensteigerung der Polymerhülle.

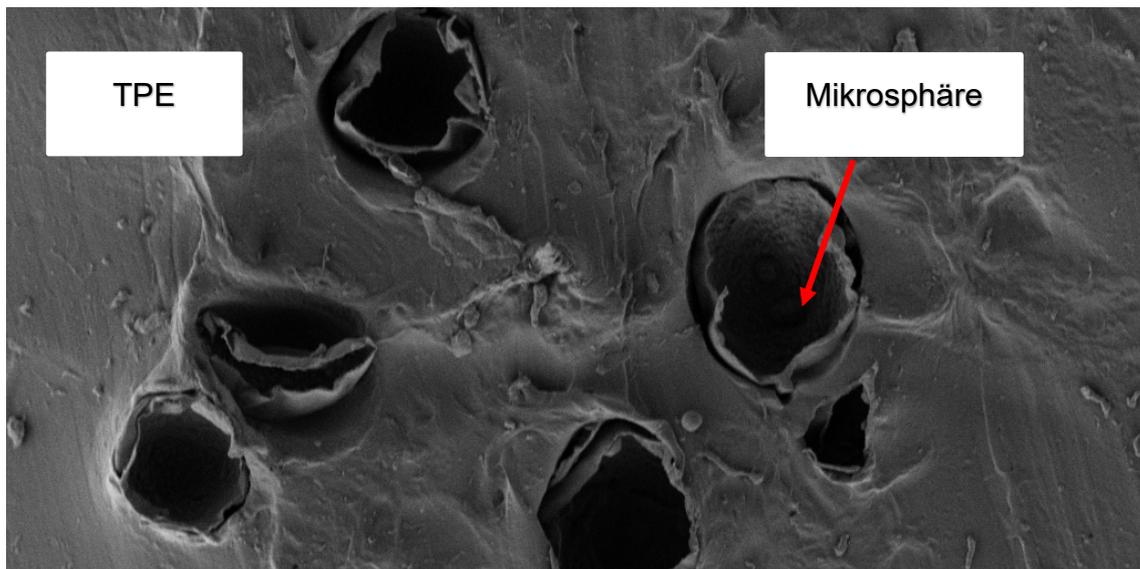


Abbildung 23: REM Aufnahme TPE mit Mikrosphären.

4.5.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC misst die Wärmeflussänderungen in einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit. Die Probe wird zusammen mit einer Referenz in zwei getrennten

Kammern platziert, und jede Kammer wird beheizt oder gekühlt. Während des Temperaturzyklus wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge gemessen, wodurch verschiedene thermische Ereignisse der Probe identifiziert werden können.

Zunächst wurde die DSC-Messung am M2 durchgeführt, siehe Abbildung 24. Im Materialdatenblatt des Herstellers ist eine Verarbeitungstemperatur für den FLM-Prozess von 175 °C – 210 °C angegeben. Die DSC-Messung zeigt, einen wenig ausgeprägten Peak bei ca. 175 °C. Das spricht dafür, dass es sich um ein amorphes TPE handelt.

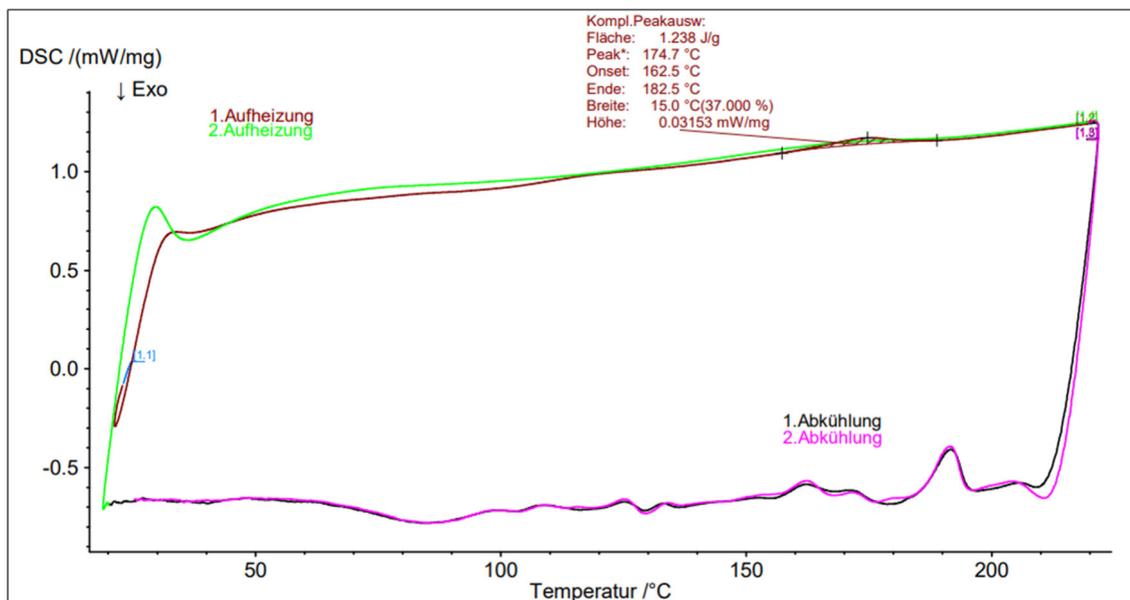


Abbildung 24: DSC M2.

Die zweite DSC-Messung wurde an dem Treibmittel MS1 durchgeführt, siehe Abbildung 25. Bei der ersten Aufheizung (dunkelblaue Kurve) ist bei ca. 150 °C ein ausgeprägter Peak zu sehen, der die Ausgasung des Treibmittels zeigt. Laut Materialdatenblatt startet die Expansion bei ca. 140°C.

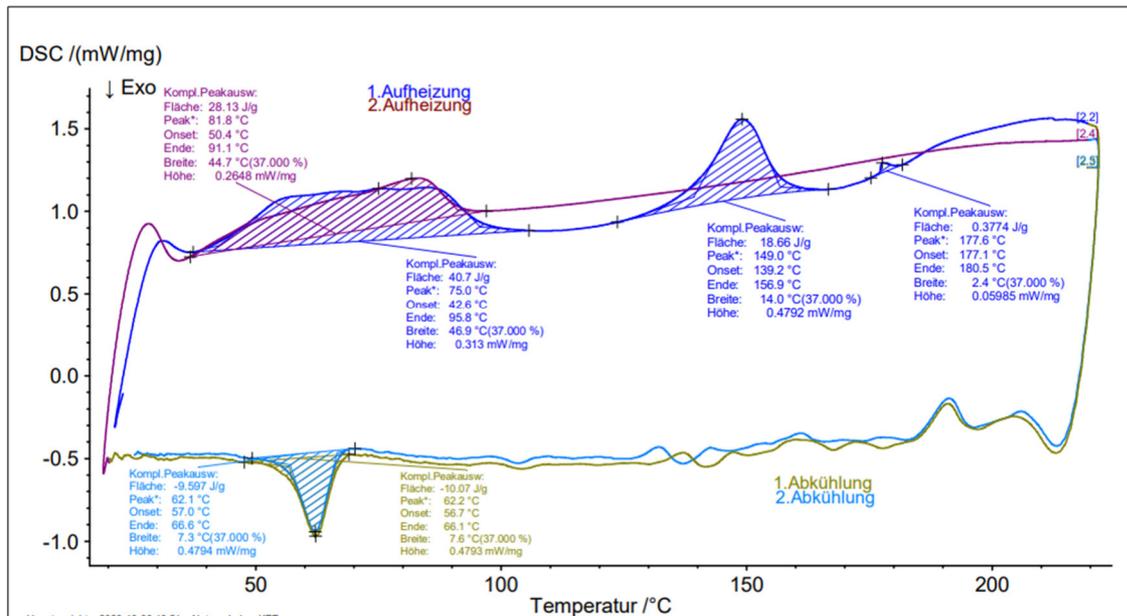


Abbildung 25: DSC MS1.

4.5.4 Zugprüfmaschine

Die Prüfung der Zug- und Druckprobekörper erfolgt auf der „Zwick Z020“ Zugprüfmaschine der Firma Zwick GmbH & Co. KG (Ulm, Deutschland) (Abbildung 26). Die Maschine ist geeignet für Zug-, Druck-, Biegeversuche, etc. und besitzt eine Kraftmessdose mit einer maximalen Last von 20 kN.

Die Zugstäbe werden mittels der mechanischen Spannklemmen „8253“ (F_{\max} : 2,5 kN) und Backen mit Wellenschliff eingespannt. Die Proben werden vor der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften für mindestens 16 Stunden bei Normklima ($23 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ bei 50 % Luftfeuchte) gelagert und anschließend bei dieser Umgebungstemperatur geprüft. Die Geschwindigkeit der Zugprüfung beträgt dabei 200 mm/min. Das Elastizitätsmodul wird über den Traversenweg ermittelt, da ein mechanischer Messaufnehmer aufgrund des schichtweisen Aufbaus der Prüfkörper und der dadurch entstehenden Vertiefungen nicht verwendet werden kann. Die Messung erfolgt innerhalb der ersten 0,05 % - 0,25 % und wird über eine Sekante zwischen den beiden Punkten ermittelt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 1 mm/min, die Vorspannkraft 2 N. Zur genaueren Bestimmung empfiehlt sich die Verwendung eines optischen Messaufnehmers, der trotz der vorhandenen Rillen genauere Ergebnisse erzielen kann. Bei den Druckprobekörpern wird die Druckspannung bei 90 % Stauchung bestimmt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 10 mm/min.



Abbildung 26: Material-Prüfmaschine Z020 von Zwick/Roell.

4.5.5 Prüfkörper

4.5.5.1 Zugstab 1A verkürzt

Im Spritzguss findet vorwiegend der Zugprobekörper Typ 1A nach der DIN EN ISO 527 Anwendung. Dieser wird in seinen Maßen angepasst, um im Freeformer jeweils eine komplette Serie an Zugprobekörpern herstellen zu können und die Druckzeit zu reduzieren (Abbildung 27). In Untersuchungen wurden die Zugeigenschaften des Typ 1A mit denen des Typ 1A verkürzt verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese sich in ihren Eigenschaften nicht unterscheiden [39]. In Tabelle 13 sind die Parameter des verkürzten und des originalen Zugstabs dargestellt.

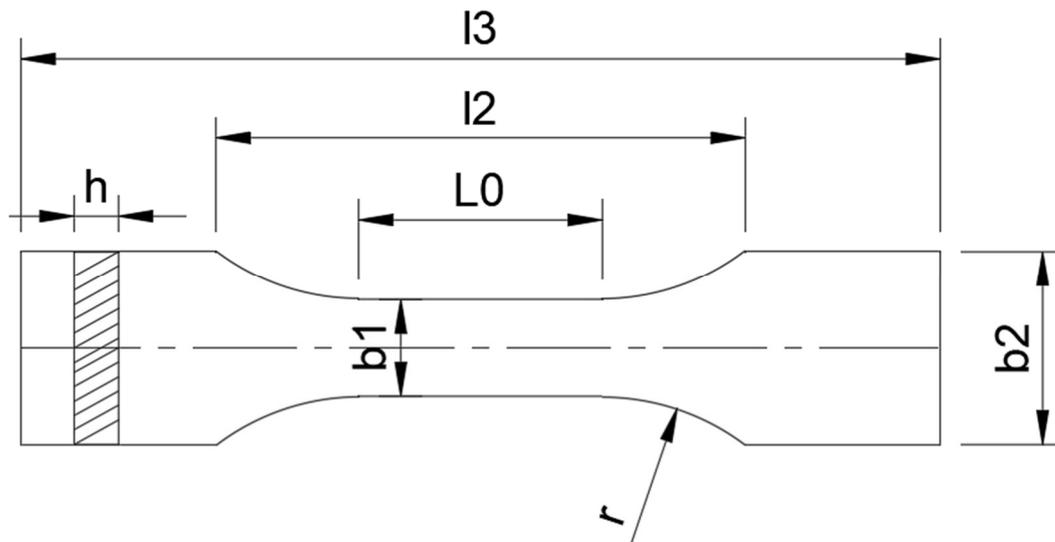


Abbildung 27: Darstellung des verkürzten Zugstabtyps 1A nach DIN EN ISO 527-2. [40]

Tabelle 13: Maße des verkürzten Zugstabtyps 1A [40]

	Probekörpertyp	1A verkürzt	1A
l_3	Gesamtlänge	94 mm	170 mm
r	Radius	24 mm ± 1 mm	24 mm ± 1 mm
l_2	Entfernung zwischen den breiten parallelen Seiten	54 mm ± 2 mm	109,3 mm ± 3,2 mm
b_2	Breite an den Enden	20 mm ± 0,2 mm	20 mm ± 0,2 mm
b_1	Breite des engen Teils	10,0 mm ± 0,2 mm	10,0 mm ± 0,2 mm
h	Dicke	4,0 mm ± 0,2 mm	4,0 mm ± 0,2 mm
L_0	Messlänge	25 mm ± 0,5 mm	50 mm ± 0,5 mm

4.5.5.2 Druckprobekörper

Für die Druckprüfung wird der Druckprobekörper (10 mm x 10 mm x 10 mm) in Anlehnung an DIN EN ISO 604 verwendet. Die Dicke des Probekörpers wird aufgrund der Weichheit der TPE-U von 4 mm auf 10 mm erhöht.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Materialqualifizierung M1

Das erste TPU (M1) wird vor der Verarbeitung für 3 – 4 Stunden bei 70 °C getrocknet. Eine anschließende Feuchtemessung ergibt eine Restfeuchte von 0,079 %. Für die Bestimmung der Verarbeitungstemperatur wird ein Versuchsplan anhand des Materialdatenblatts und Erfahrungen mit ähnlichen Materialien erstellt (Tabelle 14). Für die unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen wird anschließend Material ausgetragen. Dabei wird kontrolliert das der Masseaustrag gleichmäßig ist, dass ein durchgehender Strang extrudiert wird und der Prozessdruck zwischen 200 – 400 bar liegt.

Tabelle 14: Versuchsplan zur Ermittlung der Verarbeitungstemperatur von M1

Versuchsnummer	Zone 3 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 1 [°C]
1	220	180	160
2	210	180	160
3	210	160	140
4	200	160	140
5	190	140	120
6	180	140	120

Allgemein lässt sich feststellen, je niedriger die Verarbeitungstemperaturen werden, desto höher ist der benötigte Prozessdruck, da die Viskosität des Materials steigt. Für Versuch 1 – 5 zeigt sich ein gleichmäßiger Dosiervorgang, Masseaustrag und ein durchgehender Strang. Der benötigte Prozessdruck ist für Versuch 1 am niedrigsten und steigert sich bis zu Versuch 5, liegt jedoch für die ersten fünf Versuche im Bereich zwischen 200 – 400 bar. In Versuch 6, also ab einer Temperatur von 180 °C, für die Austragseinheit, liegt der Prozessdruck über 400 bar. Im Dosiervorgang von neuem Material zeigen sich keine Probleme, jedoch reißt beim Austrag des aufgeschmolzenen Materials der extrudierte Strang immer wieder ab. Die Verarbeitungstemperaturen von Versuch 6 werden deshalb als zu niedrig eingestuft. Im Allgemeinen werden in der additiven Fertigung und im speziellen in den FLM-Verfahren, wenn möglich, hohe Verarbeitungstemperaturen eingestellt, um die Schichthaftung in z-Richtung zu erhöhen [41]. Mit Hinblick auf das Schäumen werden aber nicht die maximalen Verarbeitungstemperaturen gewählt, da die verwendeten Treibmittel bereits bei ca. 135 – 140 °C beginnen zu expandieren und die maximalen Einsatztemperaturen der Treibmittel zwischen 200 – 220 °C liegen. Für die weitere Qualifizierung werden die Verarbeitungstemperaturen von Versuch 3 festgelegt.

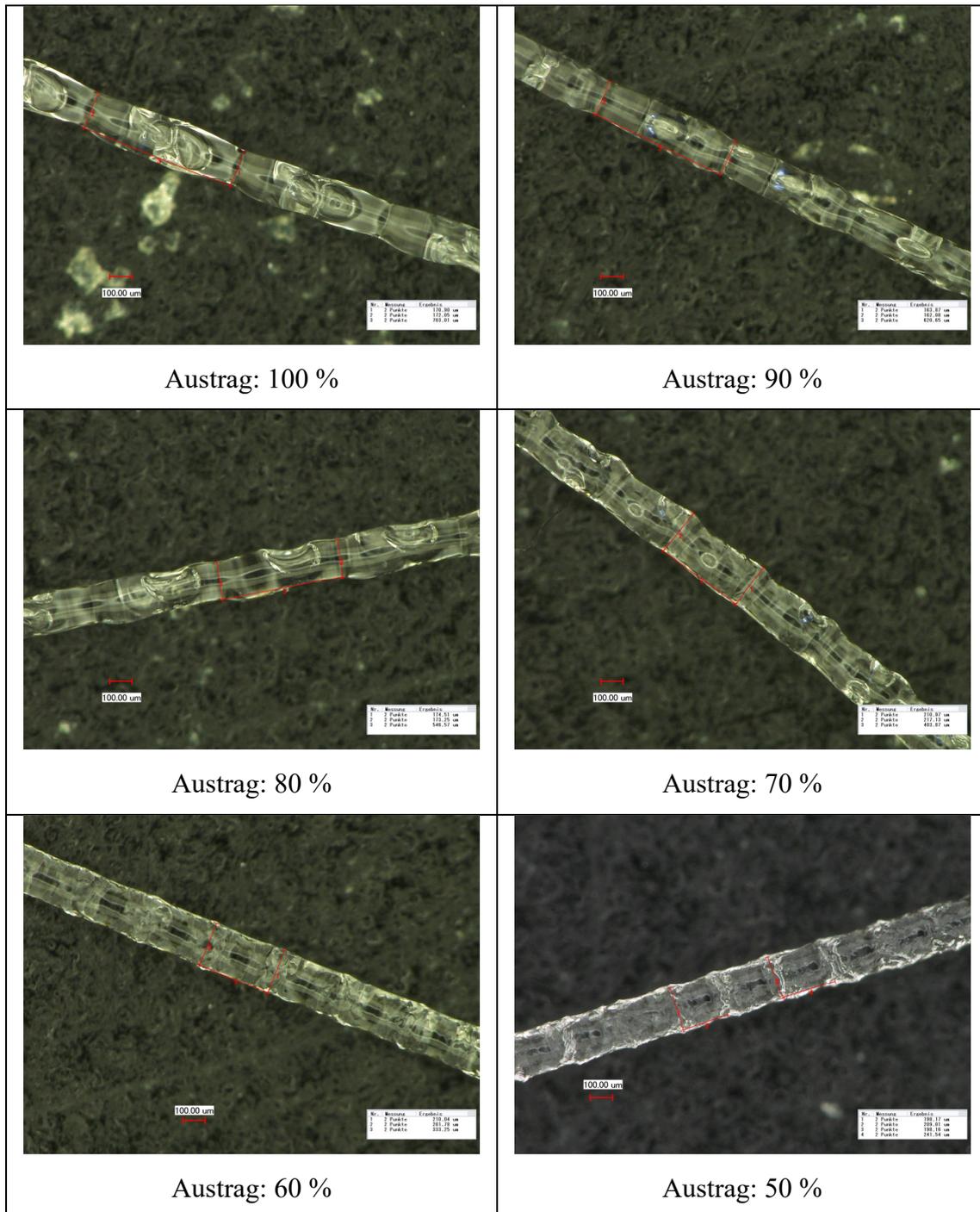


Abbildung 28: Mikroskopieaufnahmen von Kunststoffsträngen bei verschiedenen Austrägen von M1.

Im nächsten Schritt werden Kunststoffstränge bei Austrägen von 50 – 100 %, in 10 %-Schritten extrudiert und unter dem Auflichtmikroskop betrachtet (Abbildung 28).

Abbildung 28 zeigt Mikroskopieaufnahmen von Kunststoffsträngen bei unterschiedlichen Austragsmengen. Brand- oder Verfärbungsflecken sowie Bläschenbildung durch Restfeuchte sind nicht zu erkennen. Bei den Flecken, beispielsweise bei Austrag 100 %

oder 80 %, handelt es sich um Lichtspiegelungen durch das Mikroskop. Es ist zu erkennen, je höher der Austrag ist, umso mehr werden die Kunststofftropfen in die Länge gezogen. Aus den Breiten / Höhen Verhältnissen werden die Formfaktoren für die unterschiedlichen Austräge bestimmt. Diese sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Berechnete Formfaktoren für verschiedene Kunststoffstränge von M1

Austrag 100	Austrag 90	Austrag 80	Austrag 70	Austrag 60	Austrag 50
Formfaktor 0,3	Formfaktor 0,33	Formfaktor 0,33	Formfaktor 0,53	Formfaktor 0,64	Formfaktor 0,8

Bei der Berechnung der Formfaktoren zeigt sich, dass diese sehr klein sind, da die Kunststofftropfen des TPE-U stark in die Länge gezogen werden. Um mit solch kleinen Formfaktoren drucken zu können, müssten gleichzeitig sehr niedrige Austräge eingestellt werden. Bei Austrägen unterhalb 45 % funktioniert jedoch die Regelung des Massedrucks nicht mehr zuverlässig.

Aufgrund dessen, dass die Bestimmung des Formfaktors über die Vermessung von Kunststoffsträngen nicht effektiv durchgeführt werden kann, wird ein Versuchsplan erstellt, um den Formfaktor und Austrag gleichzeitig über den Druck von Quadern zu ermitteln (Tabelle 16).

Tabelle 16: Versuchsplan zur gleichzeitigen Ermittlung des Formfaktors und des Austrags von M1.

Austrag [%]	Formfaktor [-]	Schichtdicke [mm]	Berechneter Füllgrad [%]
46	1,10	0,2	96,04
48	1,10	0,2	100,77
50	1,15	0,2	96,04
52	1,15	0,2	99,88
55	1,20	0,2	97,02
57	1,20	0,2	100,55
60	1,25	0,2	97,55
62	1,25	0,2	100,80
64	1,30	0,2	96,20
67	1,30	0,2	100,71

Wie in Abbildung 29 dargestellt, werden Quader aus verschiedenen Kombinationen von Austrägen und Formfaktoren gedruckt, bei denen der theoretisch berechnete Füllgrad, durch Gleichung 13, in etwa 100 % beträgt. Zu jedem Formfaktor werden zwei Austräge

in Bezug auf den berechneten Füllgrad gewählt. Bei dem höheren Austrag liegt der berechnete Füllgrad bei ca. 100 %, bei dem niedrigeren Austrag liegt der berechnete Füllgrad bei ca. 96 – 97 %. Die Schichtdicke wird einheitlich auf 0,2 mm festgelegt, um die Anzahl an Versuchen zu reduzieren.

Festzuhalten ist zunächst, dass sich alle Parameterkombinationen drucken lassen und kein Bauauftrag abgebrochen werden muss. Bei den berechneten Füllgraden um ca. 100 % zeigt sich eine leichte Überfüllung der Bauteile in Form von Rillen auf der Oberfläche (Abbildung 29).



Abbildung 29: Darstellung von leicht überfüllten Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Austrägen und Formfaktoren.

Die Betrachtung der Schichtdicken unter dem Mikroskop, zeigt dass diese in allen Versuchen in etwa bei 0,2 mm liegt (Abbildung 30). Da die Bestimmung am Computer, aber per Hand erfolgt und die Schichten über ein Bauteil hinweg immer leicht variieren, können die gemessenen Werte nicht als absolut, sondern nur als Tendenz angenommen werden.

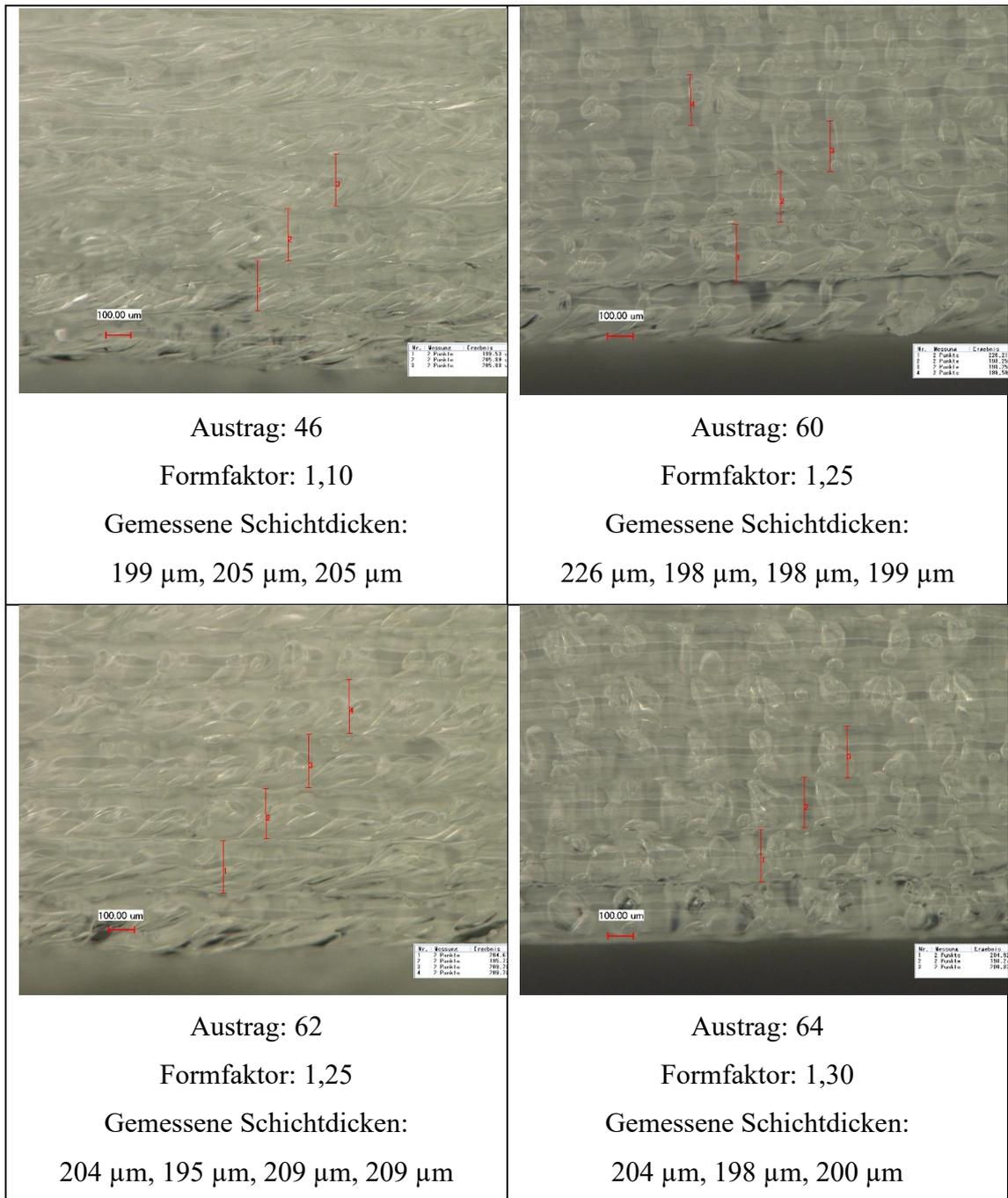


Abbildung 30: Mikroskopieaufnahmen der Schichtdicken von Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Austrägen und Formfaktoren.

Die Bestimmung der Bauteildichten erfolgt mittels Messschieber und Waage und ist dementsprechend nicht exakt. Bei den Versuchen aus Tabelle 16 liegt diese bei allen in etwa bei $1,0 \text{ g/cm}^3$ und somit deutlich unter dem Literaturwert von $1,12 \text{ g/cm}^3$. Bestätigt wird die geringere Dichte auch durch CT-Aufnahmen der Prüfkörper (Abbildung 31).

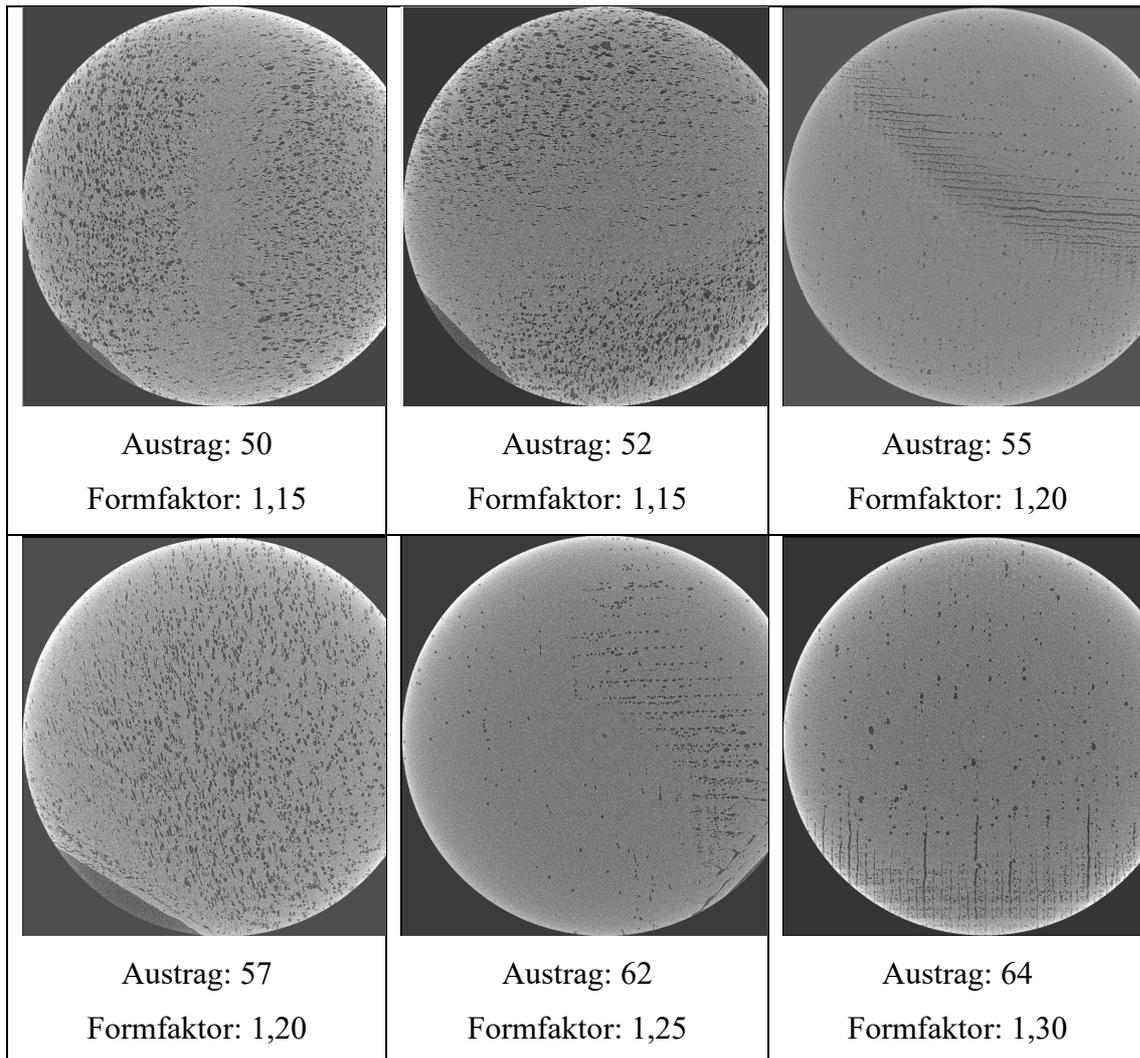


Abbildung 31: CT-Aufnahmen von Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Austrägen und Formfaktoren.

Aus Abbildung 31 lässt sich erkennen, dass die Probekörper erhebliche Fehlstellen aufweisen. Laut der Arburg GmbH sind solche Fehlstellen unüblich für richtig qualifizierte TPE-U. In Abbildung 32 ist beispielhaft eine CT-Aufnahmen von einem alternativen TPU, welches sehr ähnliche Eigenschaften wie M1 aufweist, dargestellt. Der wesentliche Unterschied ist die Shore Härte A von 70 statt 86.

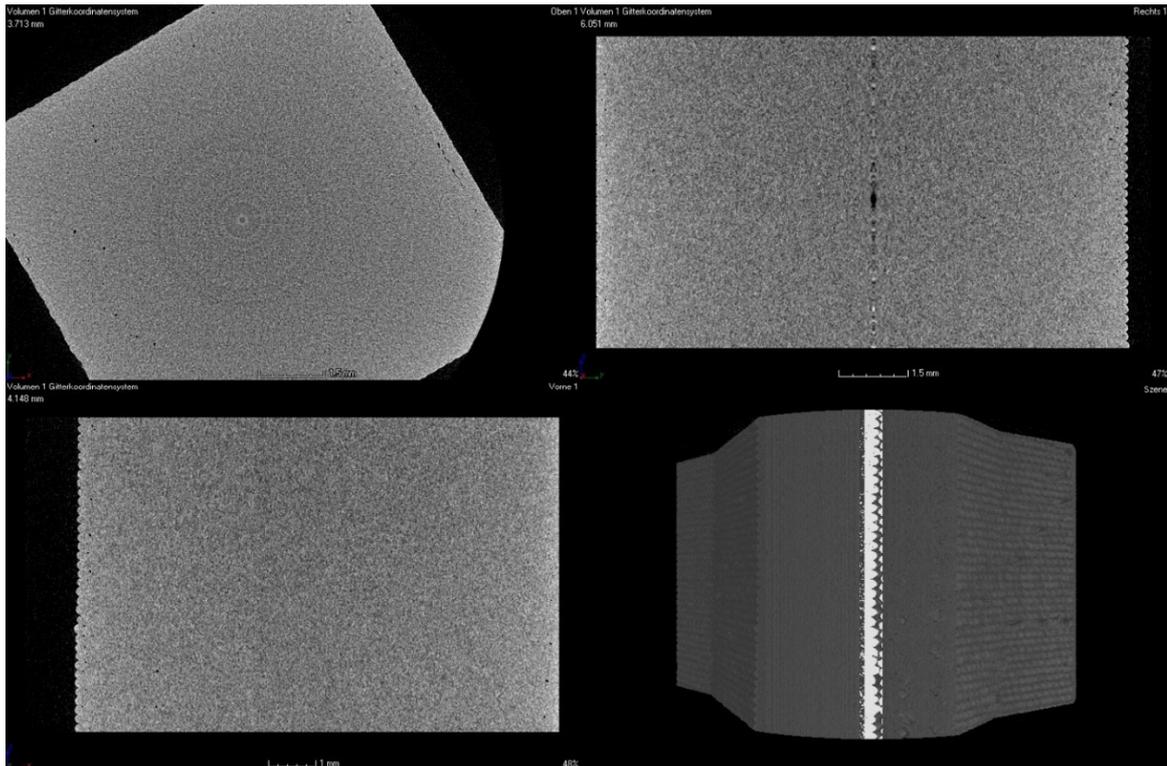


Abbildung 32: CT-Aufnahme von alternativem TPU, Probekörper hergestellt von der Firma Teufel Prototypen GmbH.

Das Material wurde auf einer AKF-Anlage, wie sie auch am SKZ vorhanden ist, von der Firma Teufel Prototypen GmbH verarbeitet. Die CT-Aufnahme zeigt ein vollgefülltes Bauteil mit minimalen Fehlstellen. Die Parameter, mit denen das Material verarbeitet wurde, sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Parameter für alternativem TPU von der Firma Teufel Prototypen GmbH

Austrag	60 %	Staudruck	40 bar
Formfaktor	1,20	Dosierweg	6 mm
Schichtdicke	0,2 mm	Überlappungsgrad	50 %
Offset	-0,96 mm	Randschichten	1
Dekompressionsweg	5 mm	Fülldichte	100 %
Dekompressionsgeschwindigkeit	2 mm/s	Bauraumtemperatur	80 °C
Druckgeschwindigkeit Füllung	65 mm/s	Temperaturen	Mat.Einzug: 45 °C Zone 1: 140 °C Zone 2: 170 °C Zone 3: 205 °C
Druckgeschwindigkeit Randkonturen	20 mm/s	Trocknung	80 °C / 5 h

Die Arburg GmbH verwendet zum Drucken, bis auf den Formfaktor, die gleichen Parameter wie in Tabelle 17. Für den Formfaktor stellen sie einen Wert von 1,215 ein. Weiterhin verwendet die Arburg GmbH für das alternative TPU die gleichen Parameter wie für M1.

Sowohl mit den Parametereinstellungen der Teufel Prototypen GmbH als auch mit den Einstellungen der Arburg GmbH werden Quader gedruckt und unter dem CT untersucht. Beim Drucken zeigt sich eine deutliche Überfüllung der Bauteile (Abbildung 33), gleichzeitig weisen die Probekörper wieder erhebliche Fehlstellen im Inneren auf (Abbildung 34).



Abbildung 33: Überfüllter Quader von M1 mit Parametereinstellungen der Arburg GmbH.

Auch Versuche bei denen die Verarbeitungstemperaturen nochmals nach oben, bzw. nach unten verändert werden und Versuche, bei denen die Schichtdicke verändert wird, führen zu keiner Verbesserung der Fülldichte.

Weiterhin werden Versuche mit einer gewechselten Austragsdüse und auch auf der zweiten Austragseinheit (Abbildung 35) durchgeführt, dabei zeigen sich jedoch ebenfalls Fehlstellen wie bei den Versuchen zuvor.

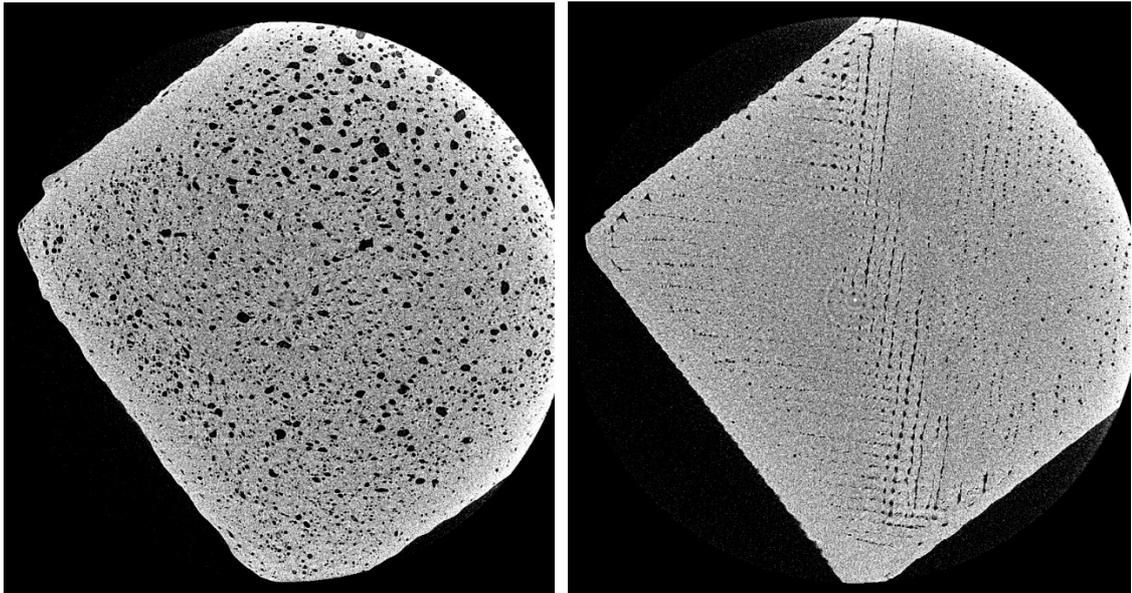


Abbildung 34: CT-Aufnahmen von M1 mit Parametereinstellungen der Arburg GmbH.

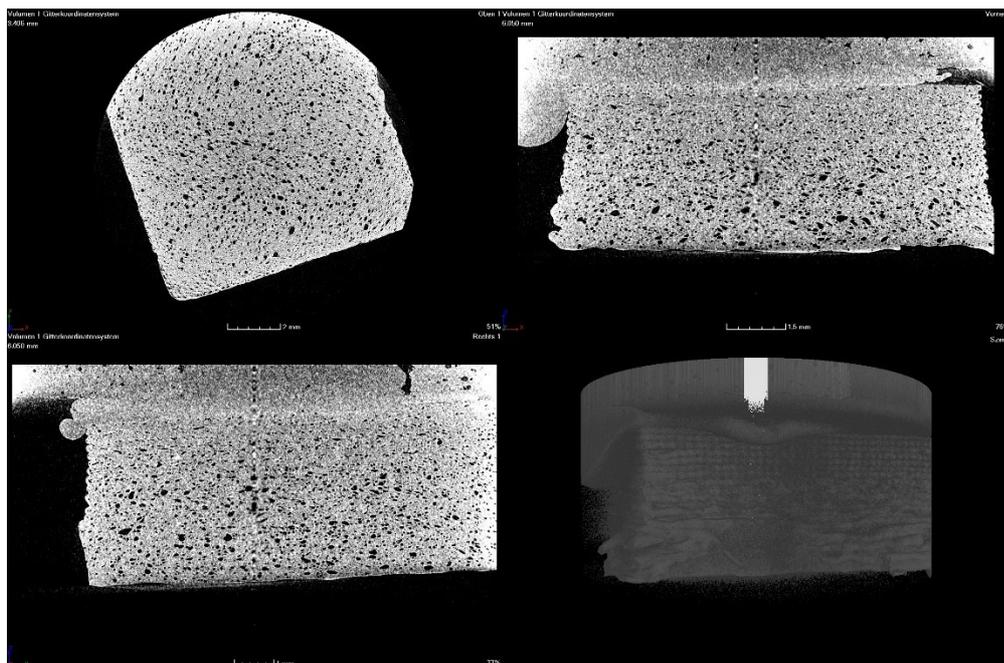


Abbildung 35: CT-Aufnahmen von M1 auf zweiter Austragseinheit hergestellt.

Weitere mögliche Fehlerquellen könnten, laut der Arburg GmbH, die Rückstromsperre, die Schneckenspitze oder der Schneckenzyylinder sein. Beim Zerlegen der Maschine lassen sich an diesen Maschinenteilen jedoch keine Verschleißspuren feststellen. Neben der Hardware könnte auch die Software der AKF-Anlage eine Quelle für Fehlstellen in gedruckten Bauteilen sein. Da die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche zur Eliminierung von Fehlstellen in ungeschäumten Bauteilen, hin zu vollgefüllten, nicht funktioniert

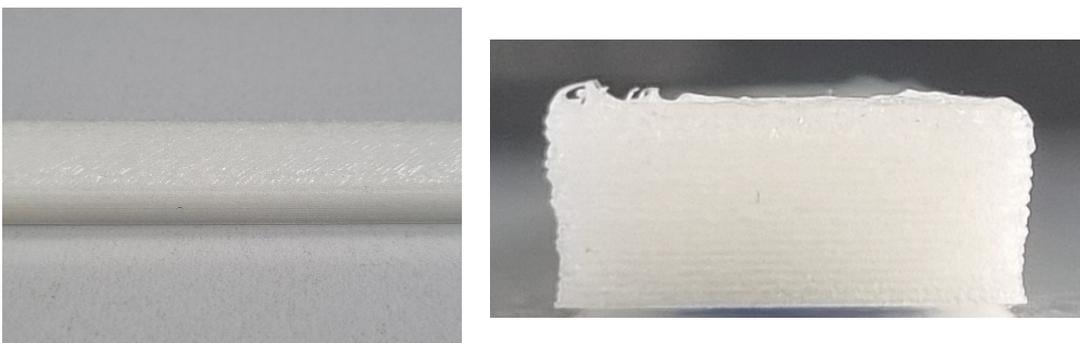
haben, wird aus zeitlichen Gründen für das weitere Vorgehen mit diesen Fehlstellen gearbeitet.

Anhand der Versuche und Ergebnisse aus Tabelle 18 wird für die Feineinstellung des Formfaktors ein Austrag von 60 % festgelegt. Im Vergleich zu höheren Austrägen wird bei einem Austrag von 60 % der Kunststoffstrang weniger stark in die Länge gezogen und es muss ein kleinerer Formfaktor eingestellt werden, um theoretisch ein vollgefülltes Bauteil zu erhalten. Weiterhin kann der Austrag von 60 % in den späteren Schäumungsversuchen noch ausreichend für die Volumenkompensation reduziert werden. Der Versuchsplan für die Feineinstellung des Formfaktors ist in Tabelle 18 dargestellt.

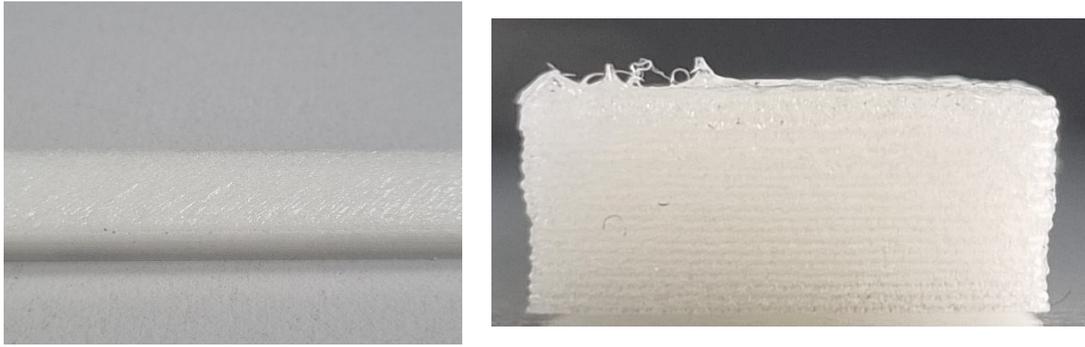
Tabelle 18: Versuchsplan zur Feineinstellung des Formfaktors von M1

Austrag [%]	Formfaktor [-]	Schichtdicke [mm]	Berechneter Füllgrad [%]
60	1,240	0,2	99,13
60	1,245	0,2	98,33
60	1,250	0,2	97,55
60	1,255	0,2	96,77
60	1,260	0,2	96,00
60	1,265	0,2	95,25
60	1,270	0,2	94,50
60	1,275	0,2	93,76

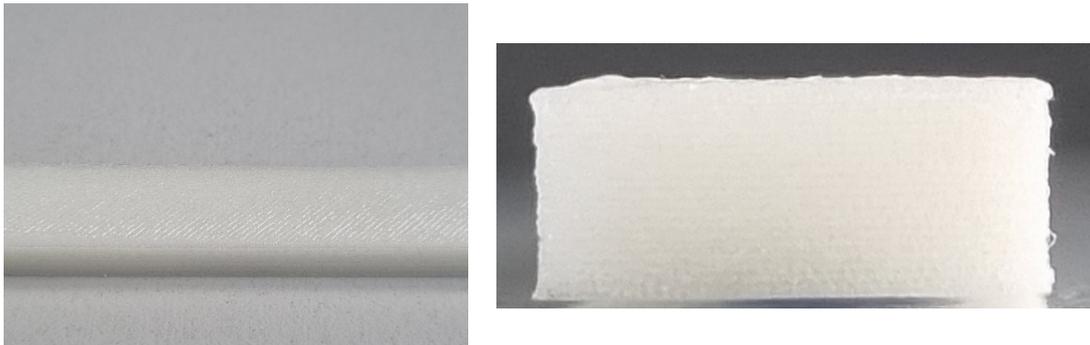
Für die Formfaktoren 1,240 bis 1,250 zeigt sich eine Überfüllung der Bauteile. Es sind deutliche Rillen auf der Oberfläche zu erkennen und in den höheren Schichten wird das Material zunehmend nach außen gedrückt. Bei einem Formfaktor von 1,26 zeigen sich noch minimale Rillen auf der Oberfläche, aber keine Überfüllung in den Randbereichen, weshalb dieser Formfaktor für die weiteren Schäumungsversuche verwendet wird (Abbildung 36).



Formfaktor: 1,240



Formfaktor: 1,250



Formfaktor: 1,260

Abbildung 36: Darstellung von Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Formfaktoren.

In Tabelle 19 sind die wichtigsten Parameter für das qualifizierte M1 gelistet. In Abbildung 37 ist die zugehörige CT-Aufnahme mit Angabe der Porosität und Dichte dargestellt.

Tabelle 19: Parameter für qualifiziertes M1

Austrag	60 %	Staudruck	100 bar
Formfaktor	1,26	Dosierweg	10 mm
Schichtdicke	0,2 mm	Überlappungsgrad	40 %
Offset	-0,95 mm	Randschichten	1
Dekompressionsweg	2 mm	Fülldichte	100 %
Dekompressionsgeschwindigkeit	2 mm/s	Bauraumtemperatur	80 °C
Druckgeschwindigkeit Füllung	30 mm/s	Temperaturen	Mat.Einzug: 45 °C Zone 1: 140 °C Zone 2: 160 °C Zone 3: 210 °C
Druckgeschwindigkeit Randkonturen	20 mm/s		Trocknung
		Restfeuchte	0,056 %

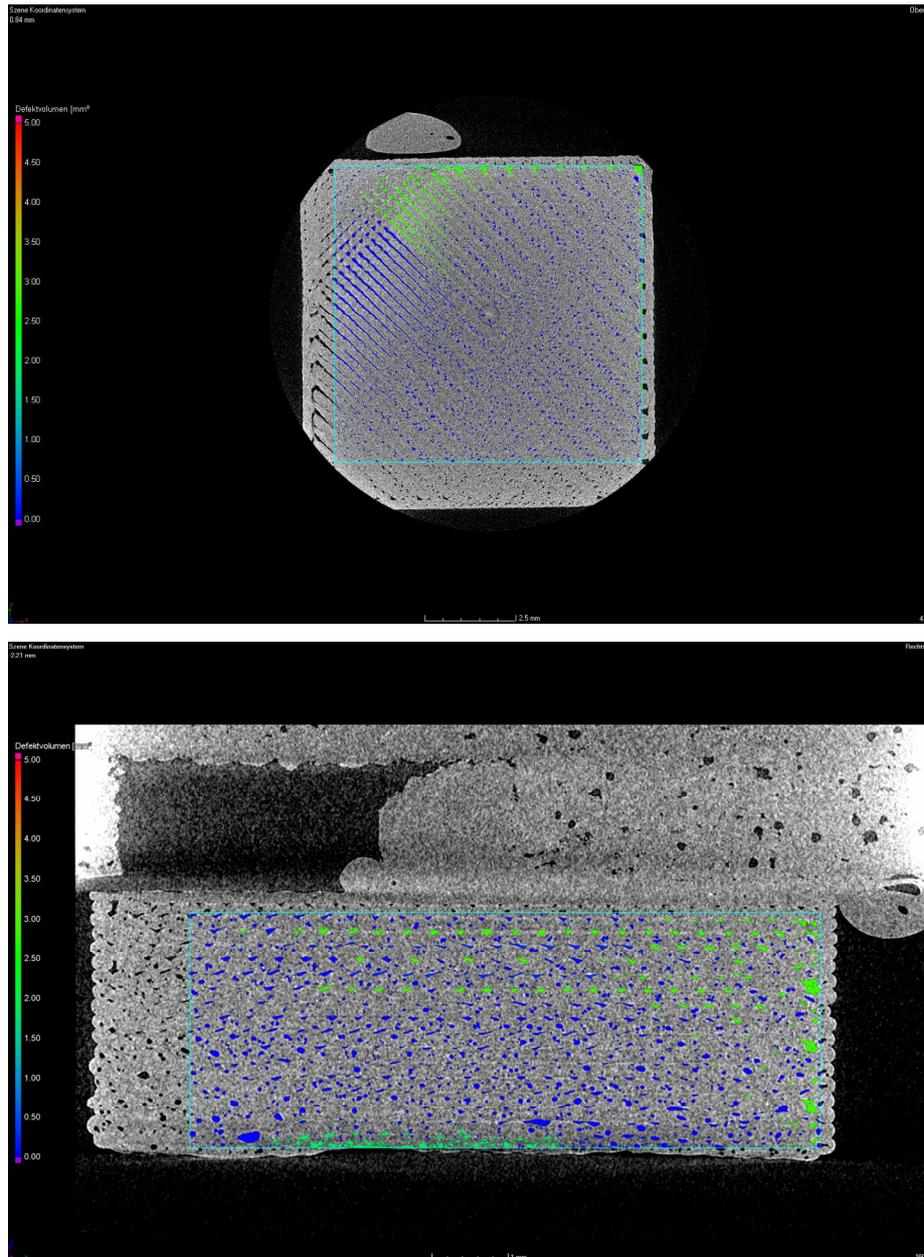


Abbildung 37: CT-Aufnahme eines Probekörpers mit den Parametern für das qualifizierte M1,
Porosität / Defektvolumen: 9 %, Dichte 1,0 g/cm³

Der farbig eingerahmte Bereich in Abbildung 37 zeigt den Bereich in dem die Porosität, bzw. das Defektvolumen bestimmt wird. Bei den blau markierten Stellen liegt das Defektvolumen ca. zwischen 0 – 1,5 mm³, bei grünen und gelben Flächen liegt es ca. zwischen 1,5 – 3,5 mm³. Größere Poren wären mit einer roten Färbung gekennzeichnet.

5.2 Schäumen M1

Dem M1 wird Treibmittel in verschiedenen Konzentrationen beigemischt und mit den zuvor bestimmten Parametern für das qualifizierte Material Quader gedruckt. Es wird zunächst das Mikrosphären Treibmittel MS1 verwendet. In Abbildung 38 sind die Quader mit den verschiedenen Treibmittelkonzentrationen dargestellt.

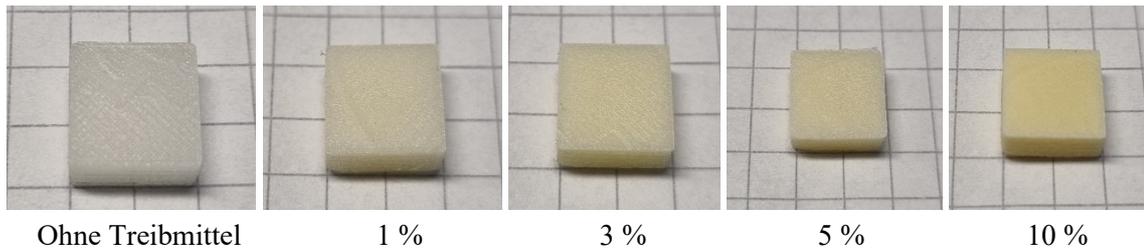
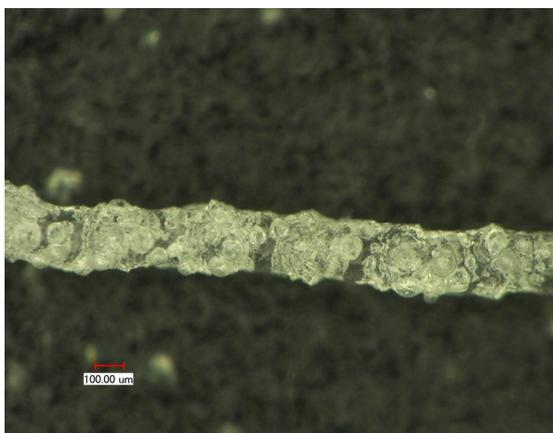


Abbildung 38: Quader aus M1 mit verschiedenen Konzentrationen des Mikrosphären Treibmittels MS1.

Aus Abbildung 39 ist zu erkennen, dass es durch die Treibmittelzugabe zu einer gelben Färbung der Bauteile kommt, welche mit zunehmender Treibmittelkonzentration stärker wird. Gleichzeitig lassen sich alle Quader drucken, ohne dass diese überfüllt sind. Eine Volumenkompensation ist demnach nicht nötig.

Der Vergleich von Kunststoffsträngen mit und ohne Mikrosphären Treibmittel zeigt jedoch, dass es zu einer Nukleierung kommt (Abbildung 39).

Austrag 60 %, Treibmittel 5 %



Austrag 60 %, Ohne Treibmittel

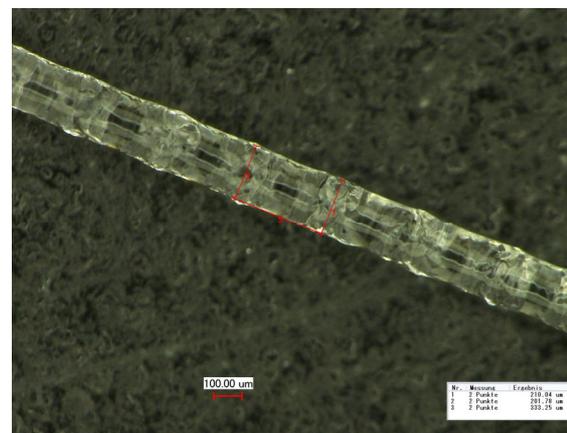


Abbildung 39: Kunststoffstränge aus M1 mit und ohne Mikrosphären Treibmittel MS1.

Zunächst wird das Temperaturprofil nach oben variiert, um zu überprüfen, ob es zu einer Verbesserung des Schäumungsverhaltens kommt (Tabelle 20). Als Treibmittel wird wiederum MS1 verwendet. Dieses wird mit der maximalen Konzentration, laut dem Materialdatenblatt, von 5 % zugegeben.

Tabelle 20: Schäumungsversuche von M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 und angepasster Temperaturführung nach oben

Versuchsnummer	Zone 3 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 1 [°C]	Treibmittelkonzentration [%]
1	215	170	150	5
2	220	180	160	5

Es zeigt sich bei den Versuchen, dass die gelbe Verfärbung stärker wird. Eine Überfüllung der Bauteile ist weiterhin nicht zu erkennen und eine Volumenkompensation ist nicht nötig. Die gelbe Verfärbung könnte durch eine Zersetzung des Treibmittels entstehen. Um dies zu überprüfen, werden Thermogravimetrische Analyse (TGA) Messungen von den Treibmitteln gemacht (Abbildung 40 / Abbildung 41).

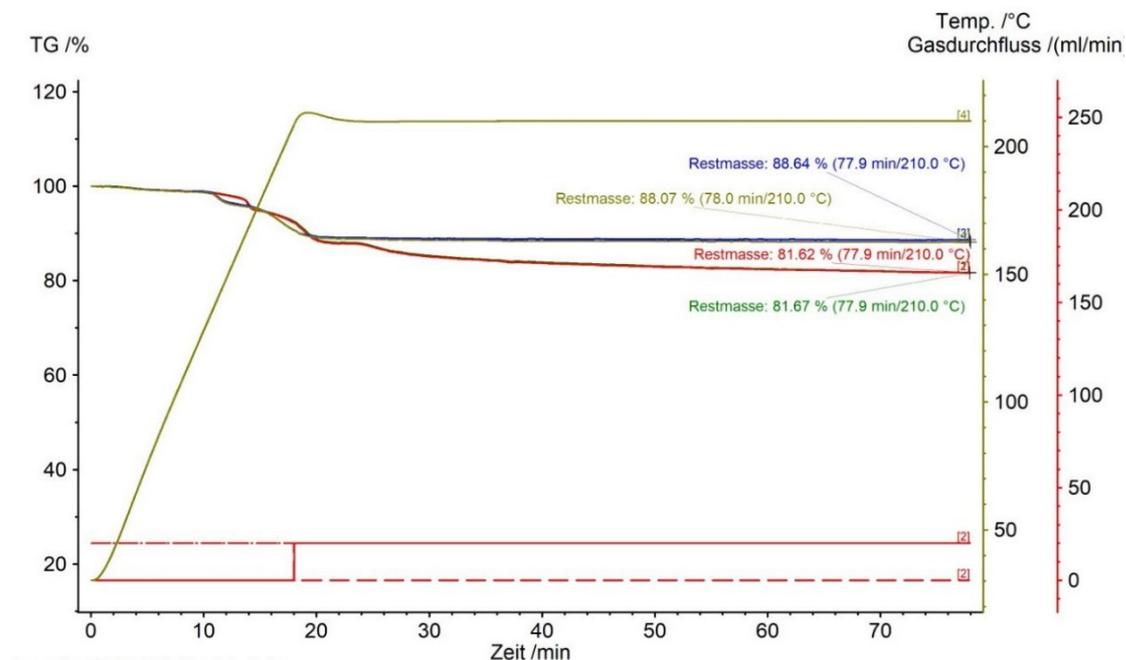


Abbildung 40: TGA-Messungen der Mikrosphären Treibmittel MS1 (blaue und gelbe Linie) und MS2 (grüne und rote Linie).

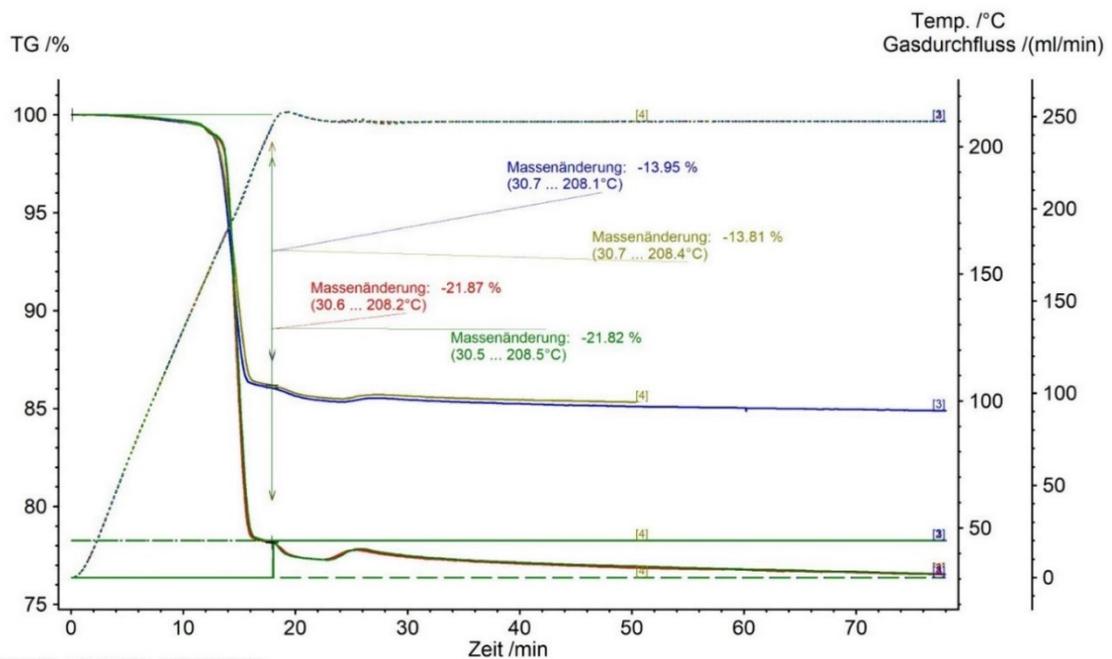


Abbildung 41: TGA-Messungen der Endothermen Treibmittel EN2 (grüne und rote Linie) und EN1 (blaue und gelbe Linie)

Die TGA-Messungen der Mikrosphären werden bei einer Aufheizrate von 20 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Ab 210 °C wird auf Sauerstoff umgestellt und für eine Stunde konstant gehalten.

Die TGA-Messungen zeigen bei MS1 einen Beginn des Masseverlustes ab ca. 140 °C, welcher bis ca. 190 °C anhält und dann nochmals stärker wird. Anschließend stellt sich ein Plateau ein. Bei MS2 beginnt der Masseverlust ab ca. 150 °C und wird ab ca. 210 °C nochmals stärker. Anschließend kommt es zu einem konstanten Abfall des Gewichts.

Die TGA-Messungen der Endothermen Treibmittel werden ebenfalls bei einer Aufheizrate von 20 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und anschließend wird die Temperatur für eine Stunde bei 210 °C unter Sauerstoffatmosphäre gehalten.

Bei beiden Endothermen Treibmitteln zeigt sich ein Beginn des Masseverlustes ab ca. 140 °C. Bis ca. 190 °C sinkt bei beiden Treibmitteln die Masse stark. Anschließend fällt das Gewicht weiter konstant ab. Aufgrund der TGA-Messungen wird ein weiterer Versuchsplan erstellt, bei dem das Temperaturprofil nach unten variiert wird (Tabelle 21). Zunächst wird wieder MS1 in maximaler Konzentration verwendet.

Tabelle 21: Schäumungsversuche von M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 und angepasster Temperaturführung nach unten

Versuchsnummer	Zone 3 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 1 [°C]	Treibmittelkonzentration [%]
1	210	160	140	5
2	200	160	140	5
3	195	160	140	5
4	195	140	120	5
5	190	140	120	5
6	180	140	120	5

Mit sinkender Temperatur zeigt sich, dass die gelbe Verfärbung der Bauteile geringer wird. Gleichzeitig ist eine steigende Überfüllung der Bauteile zu erkennen, was eine Volumenkompensation nötig macht (Abbildung 42). Ab Versuch 5 liegt der Massedruck etwa bei 450 bar und der Kunststoffstrang reißt während des Drucks immer wieder ab. Mit der Temperaturführung von Versuch 6 lassen sich keine Probekörper mehr effektiv drucken. Aufgrund dessen wird die Temperaturführung von Versuch 4 als neues Temperaturprofil für die Schäumungsversuche verwendet.

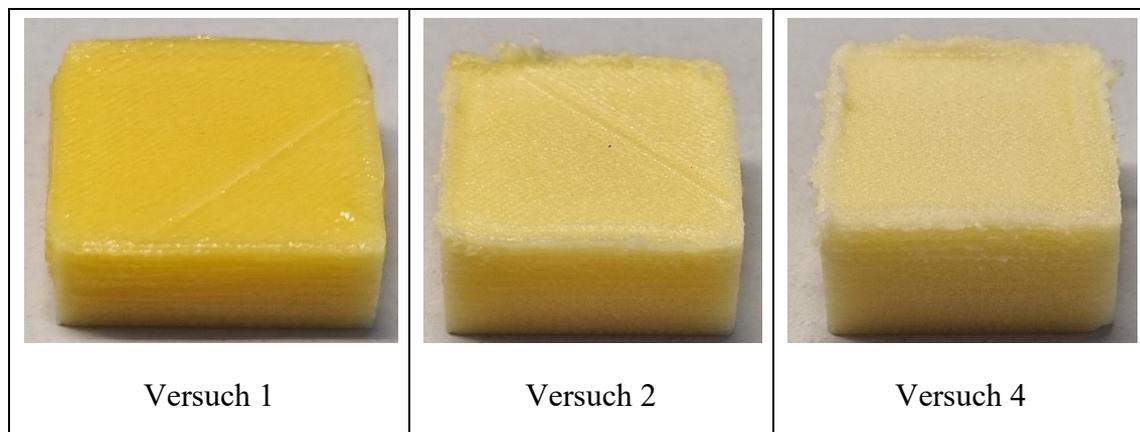


Abbildung 42: Quader aus M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Temperaturprofilen

Für die Volumenkompensation wird ein Versuchsplan mit der neuen Temperaturführung erstellt, bei dem der Austrag, ausgehend von 60 % in 1 %-Schritten gesenkt wird (Tabelle 22). Alle anderen Parameter bleiben unverändert. Als Treibmittel wird wiederum MS1 mit einer maximalen Konzentration von 5 % eingesetzt.

Tabelle 22: Versuchsplan zur Volumenkompensation von M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1

Versuchsnummer	Austrag [%]	Formfaktor [-]	Schichtdicke [mm]	Berechneter Füllgrad [%]
----------------	-------------	----------------	-------------------	--------------------------

1	60	1,26	0,2	96,00
2	59	1,26	0,2	94,40
3	58	1,26	0,2	92,80
4	57	1,26	0,2	91,20

Mit einem Austrag von 57 % zeigt sich bei den Schäumungsversuchen von M1 mit MS1 keine Überfüllung der Bauteile mehr (Abbildung 43). Von dem gedruckten Quader aus Versuch 4 wird anschließend die Dichte bestimmt und eine CT-Messung gemacht, um die Porosität, bzw. das Defektvolumen zu bestimmen (Abbildung 44).

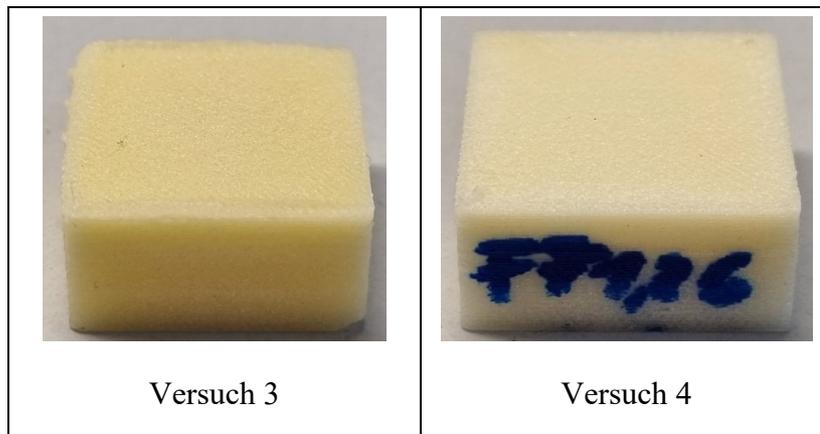


Abbildung 43: Quader aus M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Austrägen zur Volumenkompensation

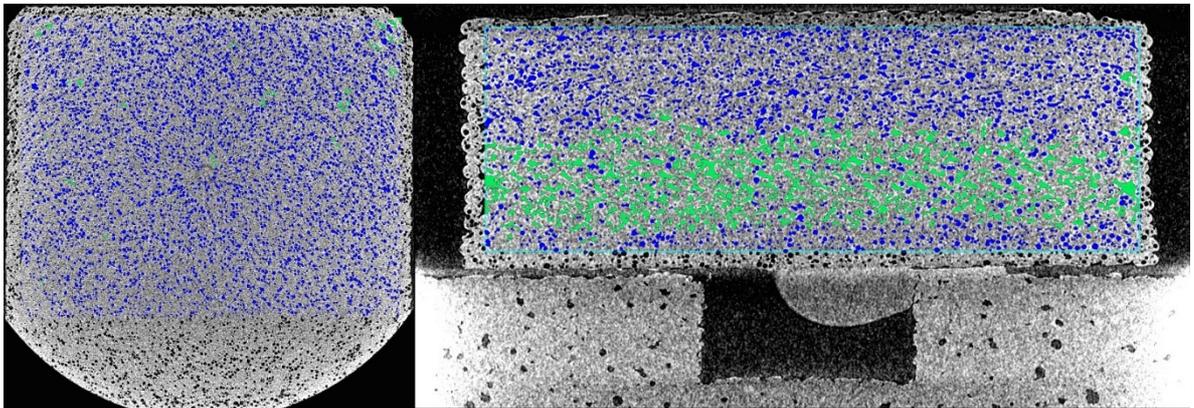


Abbildung 44: CT-Aufnahme von M1 geschäumt mit MS1, Porosität/Defektvolumen: 20,2 %, Dichte: 0,86 g/cm³

Anhand der Schäumungsversuche von M1 mit MS1 zeigt sich, dass das Schäumen auf dem AKF generell funktioniert. Der Schäumungsgrad ist aber trotz der hohen Konzentration an Treibmittel relativ gering, wenn der Vergleich mit dem Spritzguss oder der Extrusion herangezogen wird. Laut Literatur sind Gewichtsreduktionen von 20 – 50 % möglich.

Aufgrund der TGA-Messungen wird für die anderen Treibmittel die gleiche Temperaturführung von Versuch 4 aus Tabelle 21 verwendet. Ebenso wird die Volumenkompensation für die anderen Treibmittel analog zum Versuchsplan aus Tabelle 22 durchgeführt. Weiterhin werden auch die anderen Treibmittel in ihren maximalen Konzentrationen laut Materialdatenblättern zugegeben. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse aller Schäumungsversuche von M1 mit den verschiedenen Treibmitteln dargestellt. Die Dichtereduktionen beziehen sich dabei auf das ungeschäumte Material. Die Defektvolumina werden anhand von CT-Messungen bestimmt. Zusätzlich zu den Schäumungsversuchen werden Probekörper aus M1 mit einem reduzierten Füllgrad gedruckt, um diese mit den geschäumten Probekörpern zu vergleichen.

Tabelle 23: Darstellung der Ergebnisse der Schäumungsversuche von M1 mit den verschiedenen Treibmitteln

Treibmittel	Treibmittelkonzentration [%]	Austrag [%]	Dichte [g/cm ³]	Dichtereduktion [%]	Porosität / Defektvolumen [%]
Ohne Treibmittel	-	60	≈ 1,0	-	8,2
MS1	5	57	≈ 0,86	≈ 14	20,2
MS2	5	56	≈ 0,87	≈ 13	20,4
EN1	3	58	≈ 0,96	≈ 4	13,3
EN2	1,5	58	≈ 0,95	≈ 5	13,4
Ohne Treibmittel, Füllgrad 90 %	-	60	≈ 0,91	≈ 9	9,6

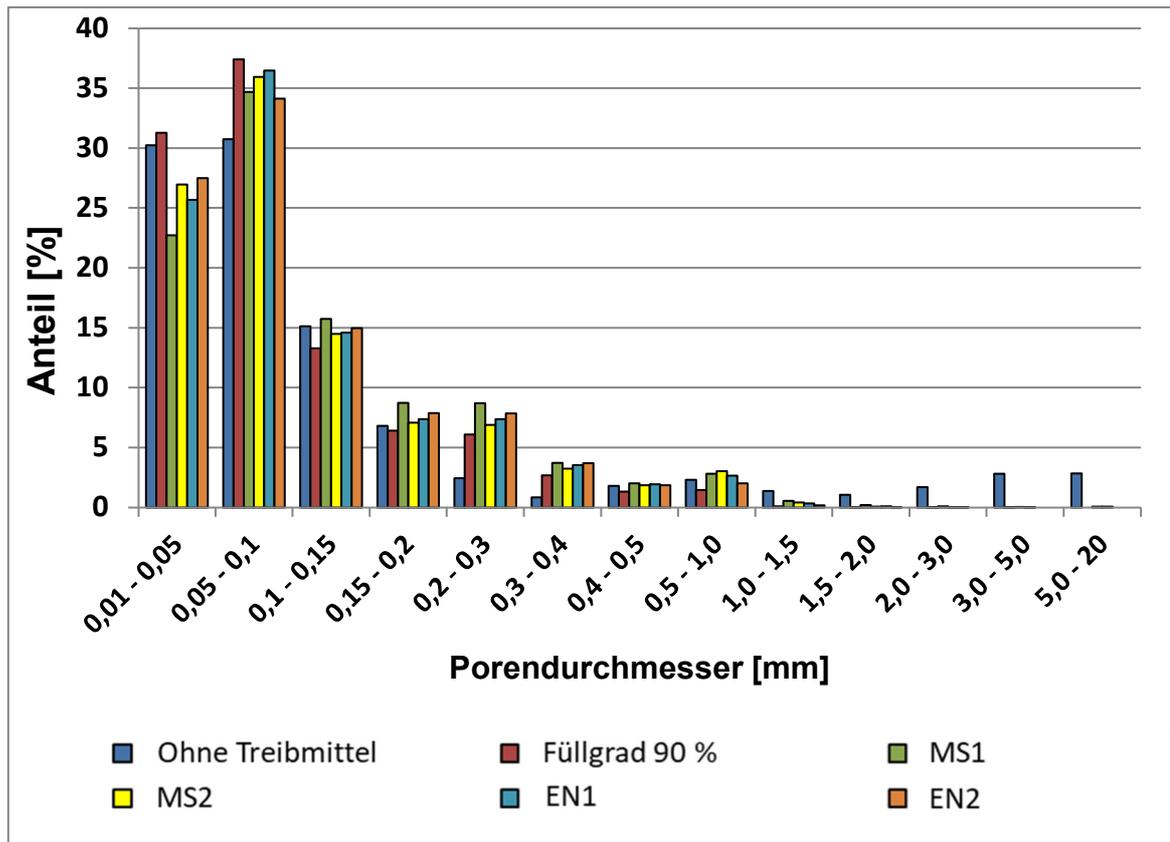


Abbildung 45: Darstellung der Verteilung der Porengrößen von M1, ohne Treibmittel, mit Füllgrad 90 % und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Mit Hilfe der CT-Messungen wird weiterhin die Verteilung der Porengröße, der verschiedenen Versuche, bestimmt und verglichen. Abbildung 45 zeigt den prozentualen Anteil an verschiedenen Porengrößen bezogen auf den gesamten Messbereich für die verschiedenen Schäumungsversuche von M1 sowie für das ungeschäumte Material und mit reduziertem Füllgrad.

Es lässt sich erkennen, dass bei allen Versuchen kleinere Poren im Bereich von 0,01 – 0,3 mm den größten Anteil einnehmen, was einer mikrozelligen Schaumstruktur entspricht. Beim ungeschäumten Material nehmen Poren, die auch einige Millimeter groß sind, etwa 8 – 9% ein. Bei den Versuchen mit Treibmitteln ist der Anteil dieser großen Poren gering bis nicht vorhanden. Gleichzeitig steigt bei den Versuchen mit Treibmittel der Anteil an Poren mit einer Größe zwischen 0,05 – 0,1 mm. Dies gilt jedoch auch für die Versuche mit Füllgrad 90 %.

Beim Vergleich der geschäumten Probekörper untereinander ist nicht festzustellen, dass eines der Treibmittel mehr Poren der gleichen Größe erzeugt als ein anderes. Da aber bereits im ungeschäumten Material Fehlstellen beim Druck entstehen und dies vermutlich auch bei den geschäumten Probekörpern auftritt, ist davon auszugehen, dass sich Defekte

durch den fehlerhaften Druck und Poren, die durch Treibmittel entstehen überlagern. Eine sichere Aussage über die Porengrößen, die durch das Schäumen entstehen, kann erst getroffen werden, wenn das Problem, mit dem nicht vollgefüllten Bauteil gelöst wurde.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Berechnung der Porengrößenverteilung in diesen Versuchen immer nur für eine Schicht gilt und nicht für das gesamte Bauteil. Für eine genauere Aussage müssten mehr Schichten pro Bauteil analysiert werden.

5.3 Auswertung der mechanischen Eigenschaften von geschäumten M1

Für die mechanische Untersuchung werden Zug- und Druckprobekörper gedruckt. Diese werden aus dem qualifizierten M1 vollgefüllt, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln hergestellt. Die Lagerung der Probekörper erfolgt für mindestens 24 h bei 23 °C. In Abbildung 47 sowie Abbildung 47 und Abbildung 48 ist der Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Zugprüfung dargestellt, in Abbildung 49 der Vergleich der Druckprüfung.

Abbildung 46 zeigt den Mittelwert des E-Moduls in Z-Richtung für die Zugversuche von M1 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Ein Literaturwert für den E-Modul ist im Materialdatenblatt nicht angegeben, weshalb die Werte nur untereinander verglichen werden können.

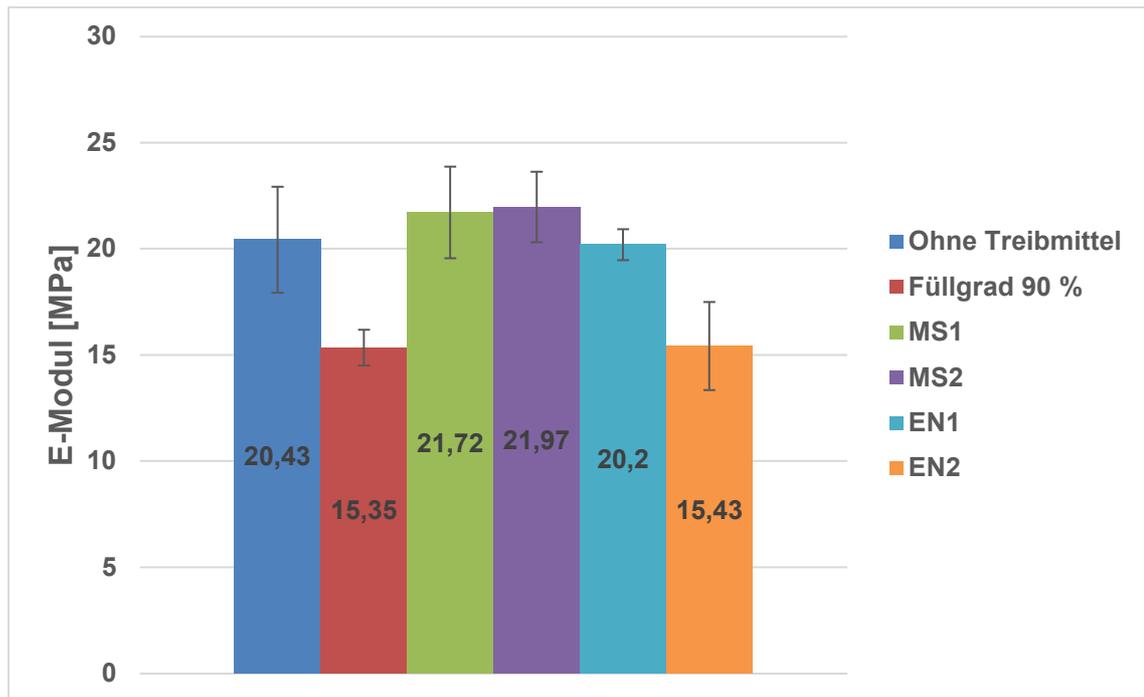


Abbildung 46: Vergleich der E-Module von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Das ungeschäumte Material, die Schäumungsversuche mit MS1, MS2 und EN1 zeigen ähnliche Werte von ca. 20 MPa. Die Zugstäbe mit Füllgrad 90 % und die Zugstäbe mit EN2 zeigen beide Werte für den E-Modul die etwa 5 MPa unter den anderen Versuchen liegen und haben somit, im Vergleich zum ungeschäumten Material, einen negativen Einfluss auf den E-Modul. Die anderen Treibmittel haben, trotz der geringeren Dichte und höheren Porenanzahl, keinen negativen Einfluss auf den E-Modul.

Abbildung 47 zeigt den Mittelwert der Zugfestigkeit in Z-Richtung für die Zugversuche von M1 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Im Materialdatenblatt wird für die Zugfestigkeit 39,1 MPa angegeben, welcher für spritzgegossene Zugstäbe gilt. Die Zugfestigkeiten der additiv gefertigten Zugstäbe liegen alle deutlich unter dem Literaturwert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Probekörper aus dem ungeschäumten Material, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, Fehlstellen und Defekte im Inneren aufweist.

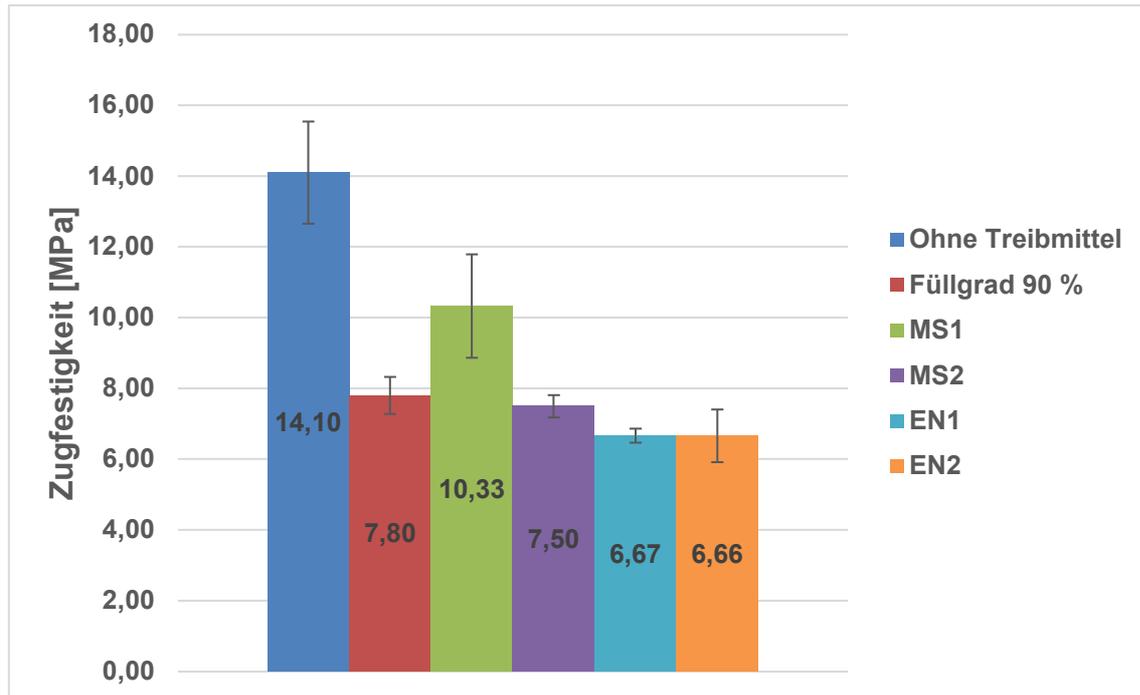


Abbildung 47: Vergleich der Zugfestigkeiten von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Der Zugversuch mit Füllgrad 90 % zeigt deutliche geringe Zugfestigkeitswerte von etwa 7,5 MPa. Ähnliche Werte zeigt auch der Schäumungsversuch mit dem Mikrosphären Treibmittel MS2. Die Schäumungsversuche mit den Endothermen Treibmitteln zeigen nochmals niedrigere Festigkeitswerte von etwa 6,5 MPa. Im Vergleich der Treibmittel untereinander, mit Hinsicht auf die Gewichtsreduktion, zeigt sich, dass die Mikrosphären Treibmittel zu höheren Dichtereduktion führen, gleichzeitig die Zugfestigkeiten aber nicht so stark abnehmen, wie bei den Endothermen Treibmitteln, bei denen die Dichtereduktion nicht so hoch ist. Auch im Vergleich zu dem Versuch mit Füllgrad 90 %, liefern die Versuche mit Mikrosphären Treibmittel ähnliche oder höhere Zugfestigkeitswerte, bei gleichzeitig niedrigerer Dichte.

Abbildung 48 zeigt den Mittelwert der Bruchdehnung in Z-Richtung für die Zugversuche von M1 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Für spritzgegossene Zugstäbe liegt die Bruchdehnung laut Materialdatenblatt bei 597 % und somit deutlich höher als bei den additiv gefertigten Zugstäben. Wie auch bei der Zugfestigkeit, zeigen das ungeschäumte Material zusammen mit dem Schäumungsversuch mit MS1 die höchsten Bruchdehnungen. Auch hier gilt, dass Zugstäbe aus

vollgefülltem M1, welche keine Defekte aufweisen, höher liegen könnten. Die Bruchdehnungen des anderen Mikrosphären Treibmittel MS2 sowie den Endothermen Treibmitteln liegen deutlich niedriger als die Versuche mit dem ungeschäumten Material, als auch mit Füllgrad 90 %.

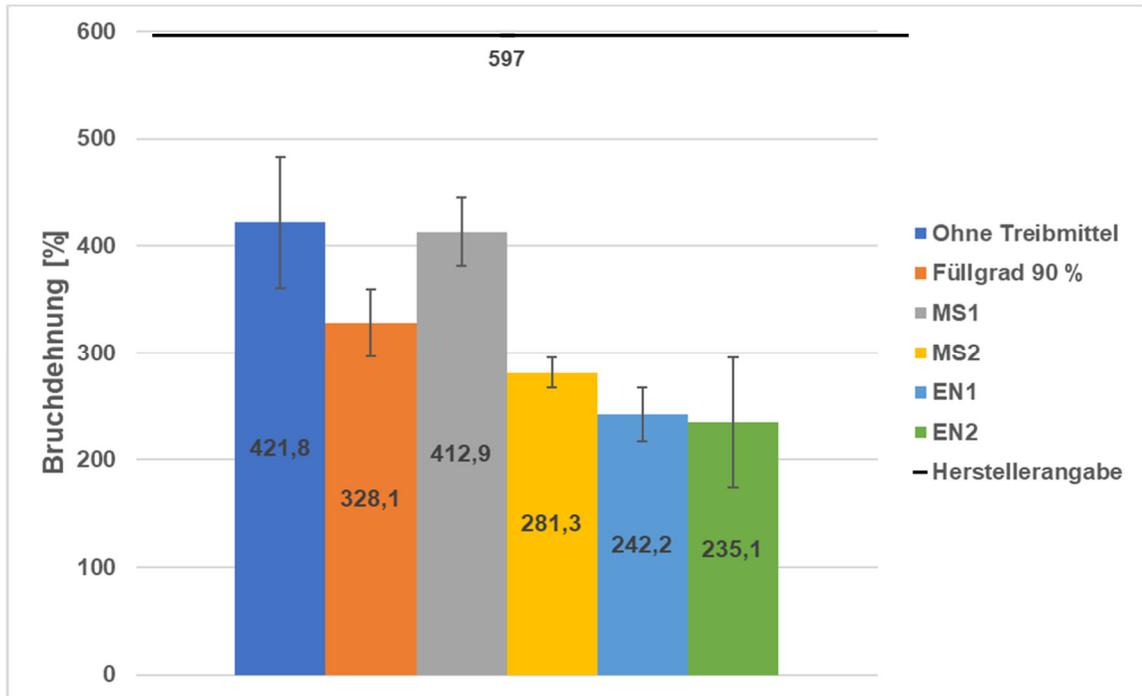


Abbildung 48: Vergleich der Bruchdehnungen von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

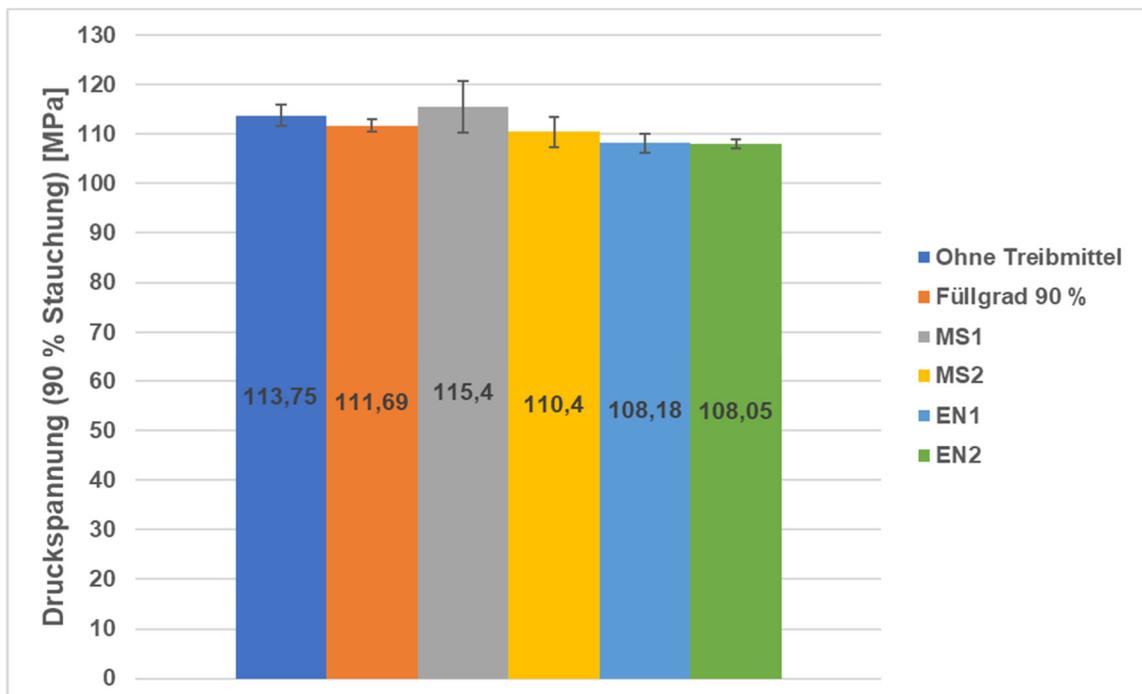


Abbildung 49: Vergleich der Druckfestigkeiten bei 90 % Stauchung von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Beim Vergleich der Treibmittel, mit Hinsicht auf die Gewichtsreduktion, zeigt sich wie schon bei der Zugfestigkeit, dass die Versuche mit den Mikrosphären Treibmitteln höhere Bruchdehnungen liefern, bei gleichzeitig niedrigerer Dichte als bei den Versuchen mit den Endothermen Treibmitteln.

Abbildung 49 zeigt den Mittelwert der Druckfestigkeiten bei 90 % Stauchung für die Druckversuche von M1 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Für die Druckspannung ist im Materialdatenblatt kein Wert angegeben, weshalb die Ergebnisse nur untereinander verglichen werden können. Bei allen Versuchen wurde kein Probekörper zerstört, sie wurden jedoch dauerhaft deformiert. Beim Vergleich der Druckspannungen zeigen sich nur geringe bis keine Unterschiede. Die Druckfestigkeit wird durch das Schäumen, bzw. den reduzierten Füllgrad nur wenig beeinflusst, was auf eine stabile innere Struktur der geschäumten Proben rückschließen lässt. Es könnte aber auch an dem geringen Schäumungsgrad der Proben und der damit verbundenen geringen Porenanzahl liegen. Weiterhin ist auch bei der Druckprüfung zu beachten, dass die Probekörper aus dem ungeschäumten Material Defekte im Inneren aufweisen und deswegen eventuell niedrigere Druckspannungen liefern als Probekörper, die vollgefüllt sind.

5.4 Materialqualifizierung M2

Das zweite TPE-U (M2) wird nach dem gleichen Prinzip, wie das erste TPE-U (M1), qualifiziert. Vor der Verarbeitung wird das Material für 3 – 5 Stunden bei 80 °C getrocknet. Die Restfeuchte beträgt 0,0268 %. Anhand des Materialdatenblatts werden Verarbeitungstemperaturen für das Material gewählt, ein Versuchsplan erstellt (Tabelle 24) und Kunststoffstränge ausgetragen. Dabei wird der Prozessdruck kontrolliert und auf einen gleichmäßigen Strang geachtet.

Tabelle 24: Versuchsplan zur Ermittlung der Verarbeitungstemperatur von M2

Versuchsnummer	Zone 3 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 1 [°C]
1	220	180	160
2	210	180	160
3	210	160	140

4	200	160	140
5	190	160	140
6	190	140	120
7	180	140	120

Wie bei der Materialqualifizierung zuvor steigt der Prozessdruck mit sinkender Verarbeitungstemperatur. Bei Versuch 6 liegt dieser bei etwa 380 bar. Wieder mit Hinblick auf das spätere Schäumen werden nicht die höchsten Verarbeitungstemperaturen gewählt, sondern die etwas geringeren Verarbeitungstemperaturen von Versuch 3.

Da M2 im Vergleich zum ersten TPE-U weicher ist, und bei diesem die Stränge schon sehr in die Länge gezogen wurden, wird bei der Qualifizierung des zweiten TPE-U darauf verzichtet den Formfaktor über die Vermessung der Kunststoffstränge zu bestimmen, sondern es wird ein Versuchsplan erstellt, um den Formfaktor über den Druck von Quadraten zu ermitteln (Tabelle 25). Dabei wird der Austrag, bei dem das Material qualifiziert werden soll auf 60 % festgelegt, um diesen bei den späteren Schäumungsversuchen noch senken zu können.

Tabelle 25: Versuchsplan zur Ermittlung des Formfaktors von M2

Austrag [%]	Formfaktor [-]	Schichtdicke [mm]	Berechneter Füllgrad [%]
60	1,230	0,2	100,74
60	1,235	0,2	99,93
60	1,240	0,2	99,13
60	1,245	0,2	98,33
60	1,250	0,2	97,55
60	1,255	0,2	96,77
60	1,260	0,2	96,00

Für die Formfaktoren 1,30 und 1,35 zeigt sich eine leichte Überfüllung der Bauteile. Bei einem Formfaktor von 1,240 sind noch minimale Rillen auf der Oberfläche, aber keine Überfüllung mehr erkennbar (Abbildung 50). Aufgrund dessen wird dieser Formfaktor für die weiteren Versuche verwendet.

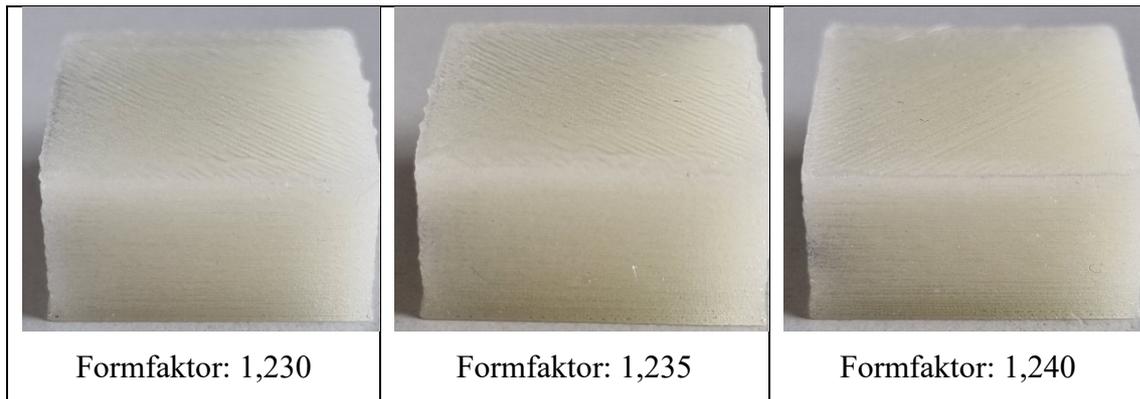


Abbildung 50: Darstellung von Probekörpern aus M2 mit unterschiedlichen Formfaktoren.

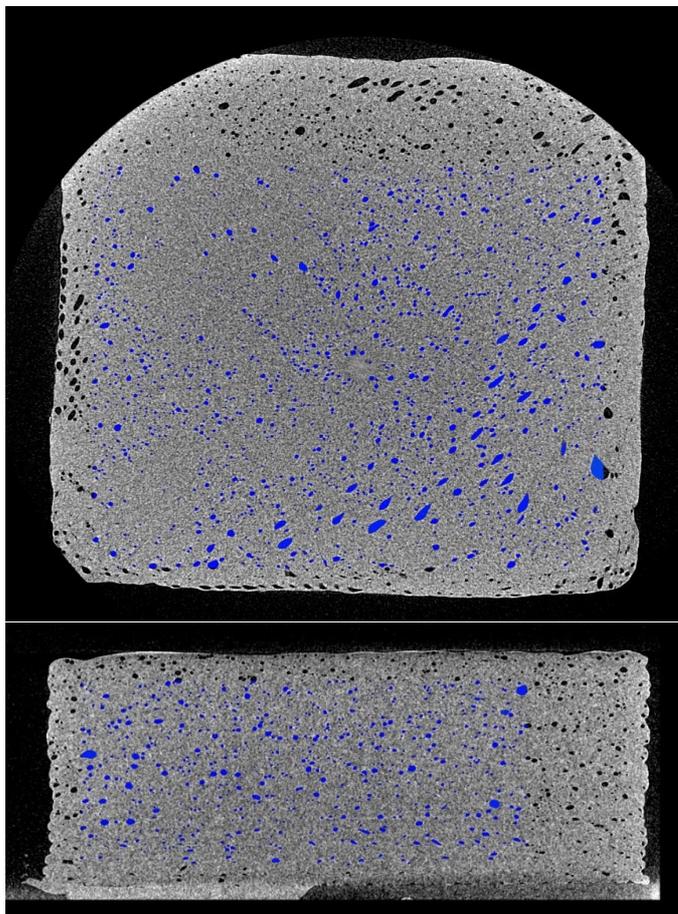


Abbildung 51: CT-Aufnahme von M2 mit Austrag 60 %, Formfaktor 1,240 und Schichtdicke 0,2 mm.

Die Bestimmung der Bauteildichte mittels Messschieber und Waage ergibt einen Wert von etwa $0,97 \text{ g/cm}^3$. Die Bauteildichte liegt somit unter dem Literaturwert von $1,06 \text{ g/cm}^3$. Bestätigt wird die geringere Dichte der Bauteile wiederum durch CT-Aufnahmen, bei denen wie beim ersten TPE-U Fehlstellen und Defekte auftreten (Abbildung 51).

Die Porenanalyse ergibt ein Defektvolumen von 4,8 %. Für die weiteren Schäumungsversuche werden auch bei diesem Material die Fehlstellen hingenommen. Das Problem muss jedoch weiter untersucht werden. In Tabelle 26 sind die Parameter für das qualifizierte M2 dargestellt.

Tabelle 26: Parameter für qualifiziertes M2

Austrag	60 %	Staudruck	100 bar
Formfaktor	1,24	Dosierweg	10 mm
Schichtdicke	0,2 mm	Überlappungsgrad	50 %
Offset	-0,95 mm	Randschichten	1
Dekompressionsweg	2 mm	Fülldichte	100 %
Dekompressionsgeschwindigkeit	2 mm/s	Bauraumtemperatur	90 °C
Druckgeschwindigkeit Füllung	30 mm/s	Temperaturen	Mat.Einzug: 45 °C Zone 1: 140 °C Zone 2: 160 °C Zone 3: 210 °C
Druckgeschwindigkeit Randkonturen	20 mm/s	Trocknung	80 °C / 5 h
		Restfeuchte	0,0268 %

5.5 Schäumen M2

Aufgrund der Schäumungsversuche des ersten TPE-U, werden für die Schäumungsversuche des zweiten TPE-U die Treibmittel immer in maximaler Konzentration zugegeben. Zunächst wird wieder das Mikrosphären Treibmittel MS1 untersucht und mit den Parametern aus Tabelle 26 verarbeitet. Der Vergleich von Kunststoffsträngen mit und ohne Treibmittel zeigt, dass es auch beim zweiten TPU zu einer Nukleierung kommt (Abbildung 52).

Austrag 60 %, Treibmittel 5 %

Austrag 60 %, Ohne Treibmittel

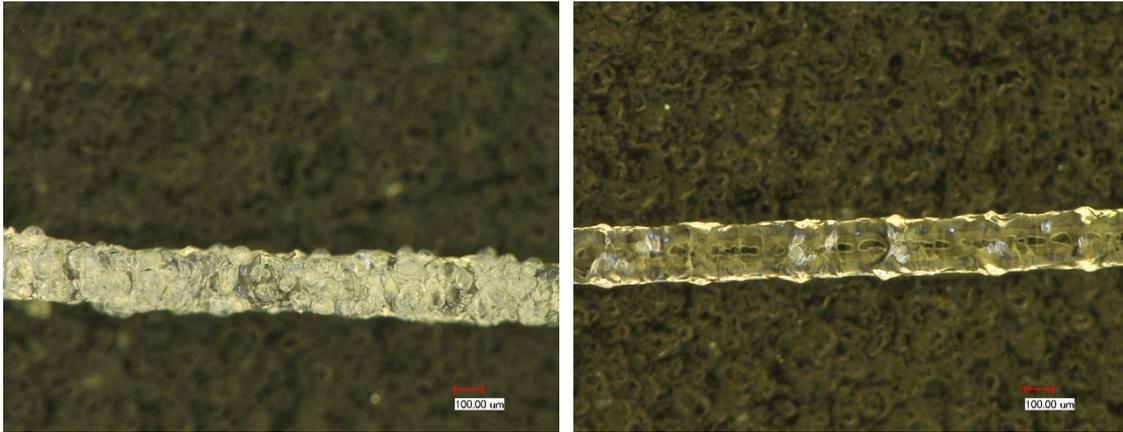


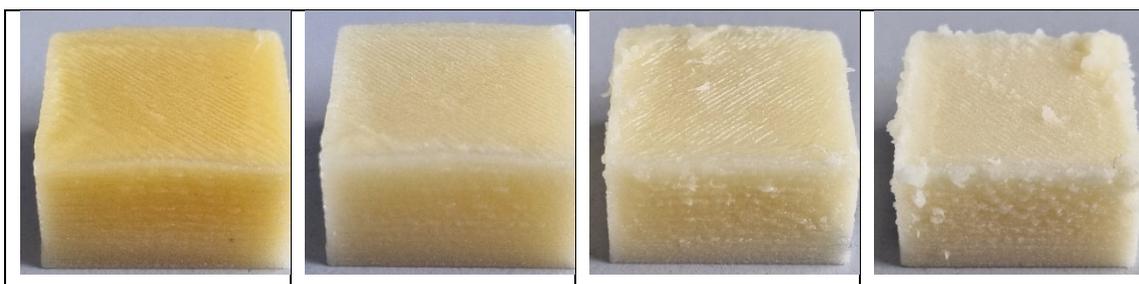
Abbildung 52: Kunststoffstränge aus M2 mit und ohne Mikrosphären Treibmittel MS1.

Anhand der Erfahrungen mit dem ersten Material, wird für die Schäumungsversuche von M2 mit MS1 ein Versuchsplan erstellt, bei dem das Temperaturprofil nach unten variiert wird (Tabelle 27). Gedruckt werden einfache Quader.

Tabelle 27: Schäumungsversuche von M2 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 und angepasster Temperaturführung nach unten

Versuchsnummer	Zone 3 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 1 [°C]	Treibmittelkonzentration [%]
1	210	160	140	5
2	200	160	140	5
3	200	140	120	5
4	190	140	120	5
5	180	140	120	5

Wie schon bei den Schäumungsversuchen zum ersten TPE-U, kommt es zu einer gelben Verfärbung der Bauteile, welche mit sinkender Temperatur geringer wird. Gleichzeitig ist eine steigende Überfüllung der Bauteile zu erkennen, was eine Volumenkompensation nötig macht (Abbildung 53). Der Druck mit den Temperaturen von Versuch 6 ist nicht mehr effektiv möglich, da der Kunststoffstrang während des Drucks immer wieder abreißt und der Massedruck bei ca. 460 bar liegt. Als neue Temperaturführung für die Schäumungsversuche wird deshalb das Profil von Versuch 4 gewählt.



Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
-----------	-----------	-----------	-----------

Abbildung 53: Quader aus M2 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Temperaturprofilen.

Mit dem neuen Temperaturprofil wird ein Versuchsplan zur Volumenkompensation erstellt, bei dem der Austrag, ausgehend von 60 % gesenkt wird (Tabelle 28). Alle anderen Parameter bleiben unverändert. Als Treibmittel wird MS1 in maximaler Konzentration eingesetzt.

Tabelle 28: Versuchsplan zur Volumenkompensation von M2 mit Mikrosphären Treibmittel MS1.

Versuchsnummer	Austrag [%]	Formfaktor [-]	Schichtdicke [mm]	Berechneter Füllgrad [%]
1	60	1,24	0,2	99,13
2	57	1,24	0,2	94,17
3	56	1,24	0,2	92,52

Mit einem Austrag von 56 % zeigt sich bei den Schäumungsversuchen von M2 mit MS1 keine Überfüllung der Bauteile mehr (Abbildung 54). Von dem gedruckten Quader aus Versuch 3 wird anschließend die Dichte bestimmt und eine CT-Messung gemacht, um die Porosität, bzw. das Defektvolumen zu bestimmen (Abbildung 55).

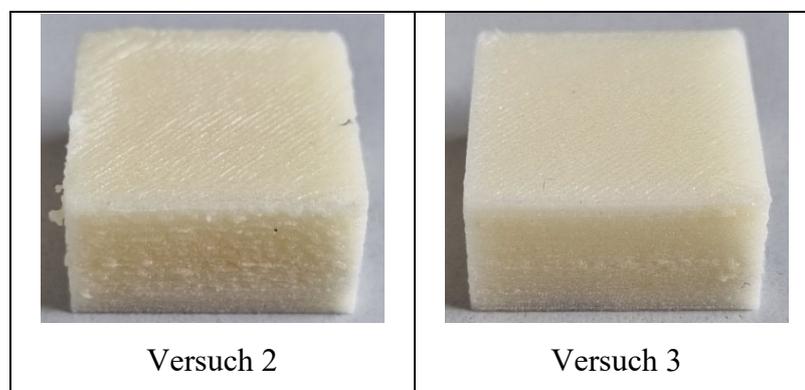


Abbildung 54: Quader aus M2 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Austrägen zur Volumenkompensation.

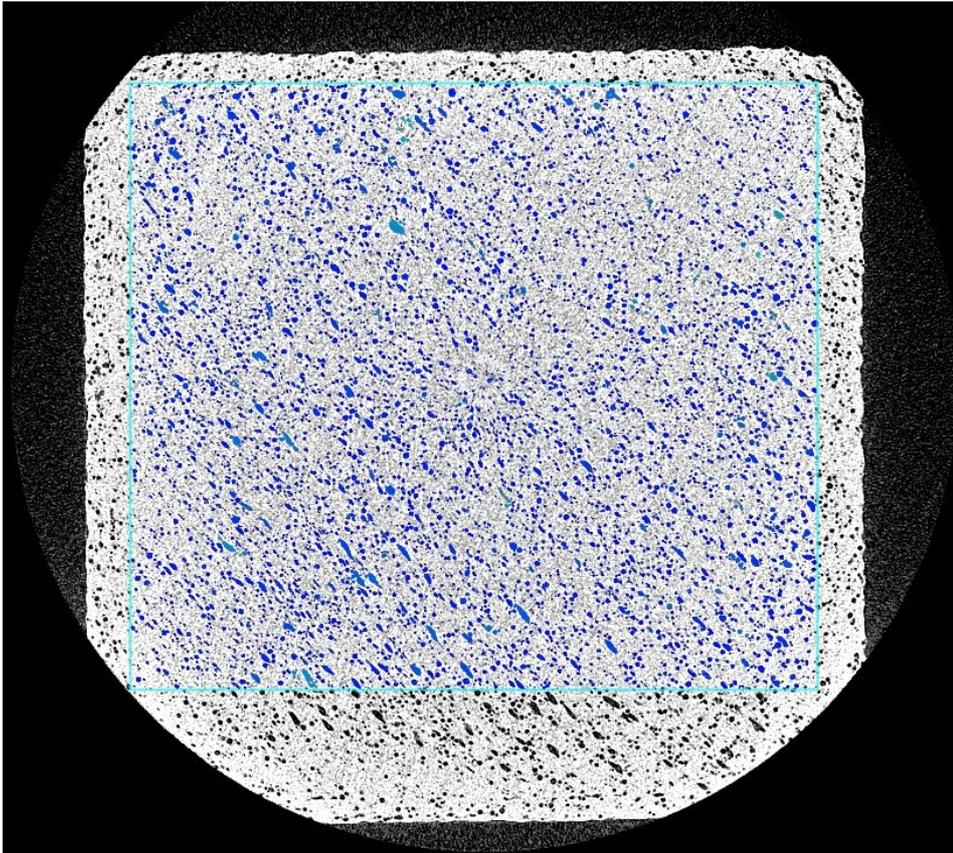


Abbildung 55: CT-Aufnahme von M2 geschäumt mit MS1, Porosität/Defektvolumen: 12,6 %, Dichte: 0,90 g/cm³

Auch bei den Schäumungsversuchen von M2 mit MS1 zeigt sich, dass der Schäumungsgrad, trotz der hohen Konzentration an Treibmittel, relativ gering ist.

Für die anderen Treibmittel wird ebenfalls die niedrige Temperaturführung von Versuch 4 aus Tabelle 27 verwendet. Die Volumenkompensation erfolgt analog zum Versuchsplan aus Tabelle 28 und die Treibmittel werden in maximaler Konzentration zugegeben. In Tabelle 29 sind die Ergebnisse aller Schäumungsversuche von M2 mit den verschiedenen Treibmitteln dargestellt. Die Dichtereduktionen beziehen sich dabei auf das ungeschäumte Material. Die Defektvolumina werden anhand von CT-Messungen bestimmt (Anhang). Zusätzlich zu den Schäumungsversuchen werden, wie schon beim ersten TPE-U, Probekörper aus M2 mit einem reduzierten Füllgrad gedruckt, um diese mit den geschäumten Probekörpern zu vergleichen.

Tabelle 29: Darstellung der Ergebnisse der Schäumungsversuche von M2 mit den verschiedenen Treibmitteln

Treibmittel	Treibmit- telkonzentration [%]	Austrag [%]	Dichte [g/cm ³]	Dichtereduktion [%]	Porosität / Defektvolumen [%]
Ohne Treibmittel	-	60	≈ 0,97	-	4,8
MS1	5	56	≈ 0,90	≈ 7	12,6
MS2	5	55	≈ 0,91	≈ 6	13,8
EN1	3	58	≈ 0,95	≈ 2	9,3
EN2	1,5	58	≈ 0,95	≈ 2	9,5
Ohne Treibmittel, Füllgrad 90 %	-	60	≈ 0,93	≈ 4	6,8

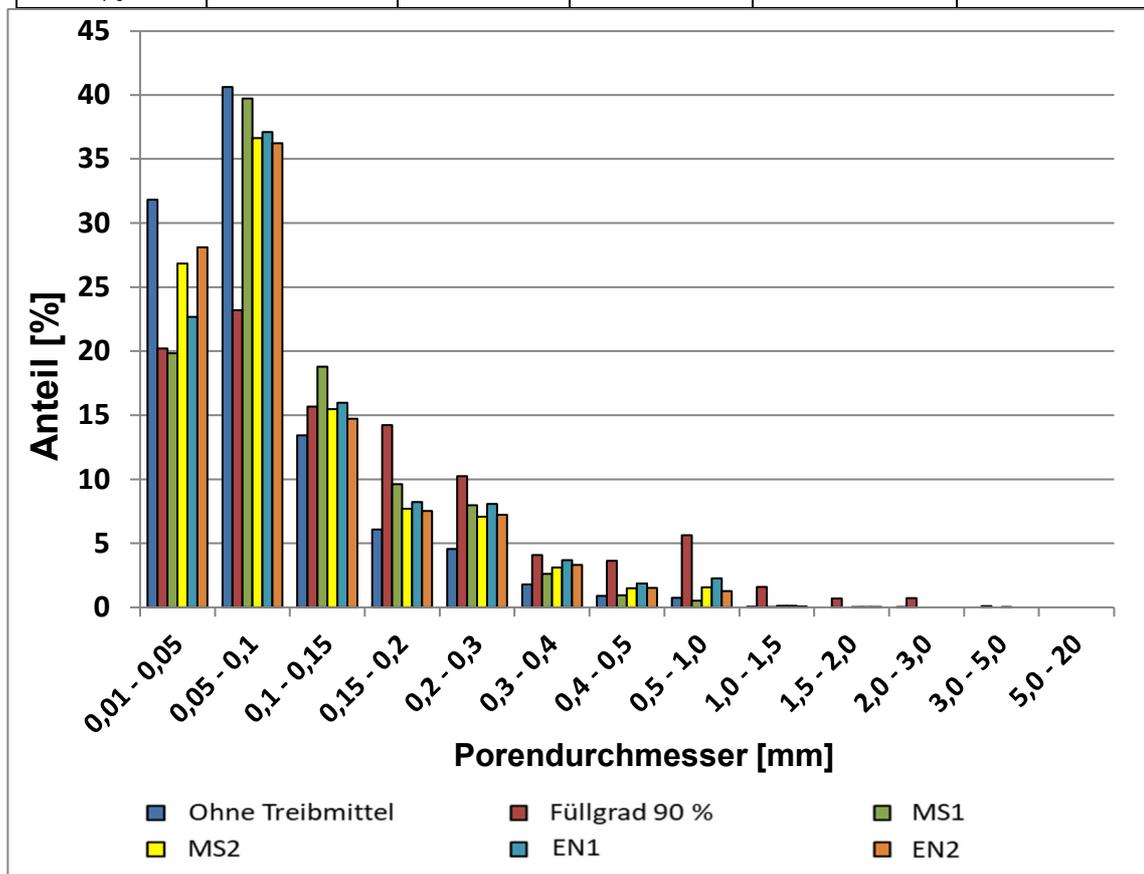


Abbildung 56: Darstellung der Verteilung der Porengrößen von M2, ohne Treibmittel, mit Füllgrad 90 % und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Auch von diesen Versuchen, wird mit Hilfe von CT-Messungen die Verteilung der Porengröße bestimmt und verglichen. Abbildung 56 zeigt den prozentualen Anteil an verschiedenen Porengrößen bezogen auf den gesamten Messbereich für die verschiedenen Schäumungsversuche von M2 sowie für das ungeschäumte Material und mit reduziertem Füllgrad

Wie bei den Versuchen zum ersten TPE-U, nehmen bei allen Versuchen kleinere Poren im Bereich von 0,01 – 0,3 mm den größten Anteil ein, was einer mikrozelligen Schaumstruktur entspricht. Im Gegensatz zum ersten TPE-U, zeigt das ungeschäumte M2 keine Defekte im Bereich von 1,0 – 5,0 mm. Bei den Versuchen mit Treibmitteln sind solche großen Poren ebenfalls nicht vorhanden. Nur die Versuche mit Füllgrad 90 % zeigen geringfügig größere Poren, gleichzeitig ist bei diesen Versuchen der Anteil an kleinen Poren im Bereich von 0,01 – 0,1 mm deutlich geringer als bei dem ungeschäumten Material und den Versuchen mit den Treibmitteln.

Beim Vergleich der geschäumten Probekörper untereinander ist, wie beim ersten TPE-U, nicht festzustellen, dass eines der Treibmittel merklich mehr Poren der gleichen Größe erzeugt als ein anderes.

Die Aussagekraft der Porengrößenverteilung ist bei den Schäumungsversuchen zum zweiten Material ähnlich gering wie bei den Versuchen zum ersten Material, da sich vermutlich Defekte durch den fehlerhaften Druck und Poren, die durch Treibmittel entstehen überlagern.

5.6 Auswertung der mechanischen Eigenschaften von geschäumten M2

Wie bei den Versuchen zum ersten TPE-U, werden für die mechanische Untersuchung Zug- und Druckprobekörper gedruckt. Diese werden aus dem qualifizierten M2 vollgefüllt, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln hergestellt. Die Probekörper werden vor der Prüfung für mindestens 24 h bei 23 °C gelagert

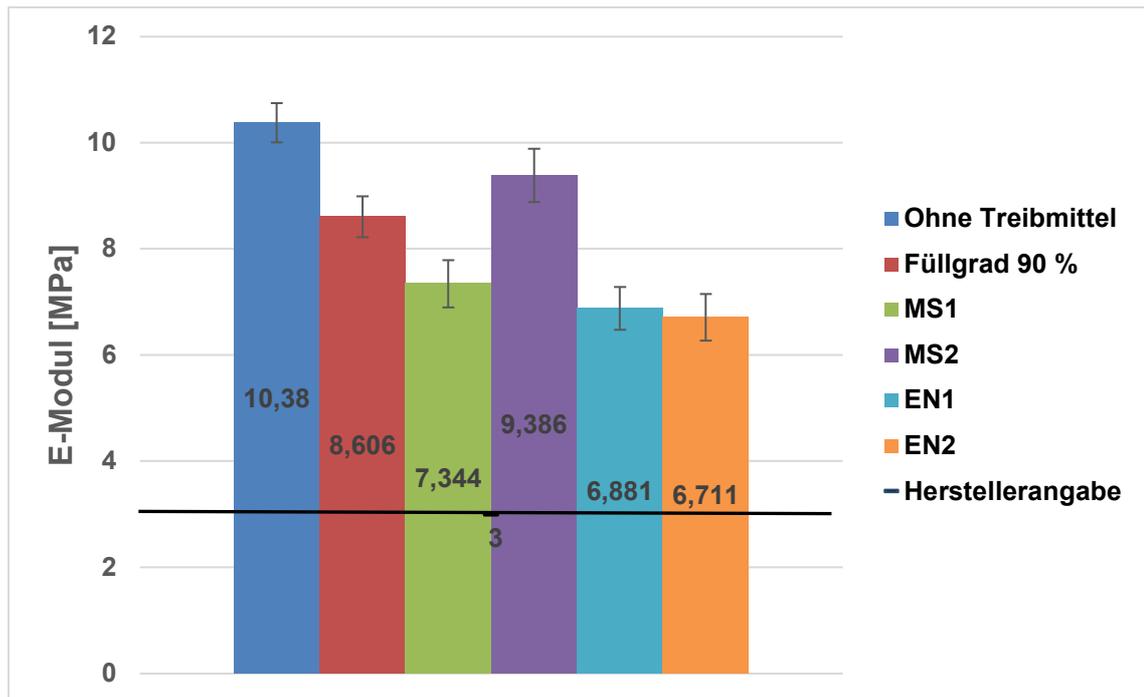


Abbildung 57: Vergleich der E-Module von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

In Abbildung 57, Abbildung 58 sowie Abbildung 59 ist der Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Zugprüfung dargestellt, in Abbildung 60 der Vergleich der Druckprüfung.

Abbildung 57 zeigt den Mittelwert des E-Moduls in Z-Richtung für die Zugversuche von M2 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Im Materialdatenblatt wird für den E-Modul 3 MPa angegeben, welcher für gedruckte Zugstäbe 5B nach DIN EN ISO 527-2 gilt. Die E-Module der additiv gefertigten verkürzten Zugstäbe 1A liegen alle deutlich über dem Literaturwert. Dabei ist zu beachten, dass Zugstäbe des Typs 5B deutlich kleiner sind als die verkürzten Zugstäbe 1A. Die Breite des engen Teils beträgt 2 mm und die Dicke 1 mm (verkürzter Zugstab 1A: b_1 : 10 mm, h : 4 mm). Beim Vergleich der E-Module untereinander, zeigen das ungeschäumte Material und die Versuche mit MS2 die höchsten Werte von etwa 10 MPa. Der E-Modul der Versuche mit Füllgrad 90 % liegt etwas niedriger bei ca. 8,5 MPa. Die restlichen Versuche mit den anderen Treibmitteln haben den niedrigsten E-Modul von etwa 7 MPa.

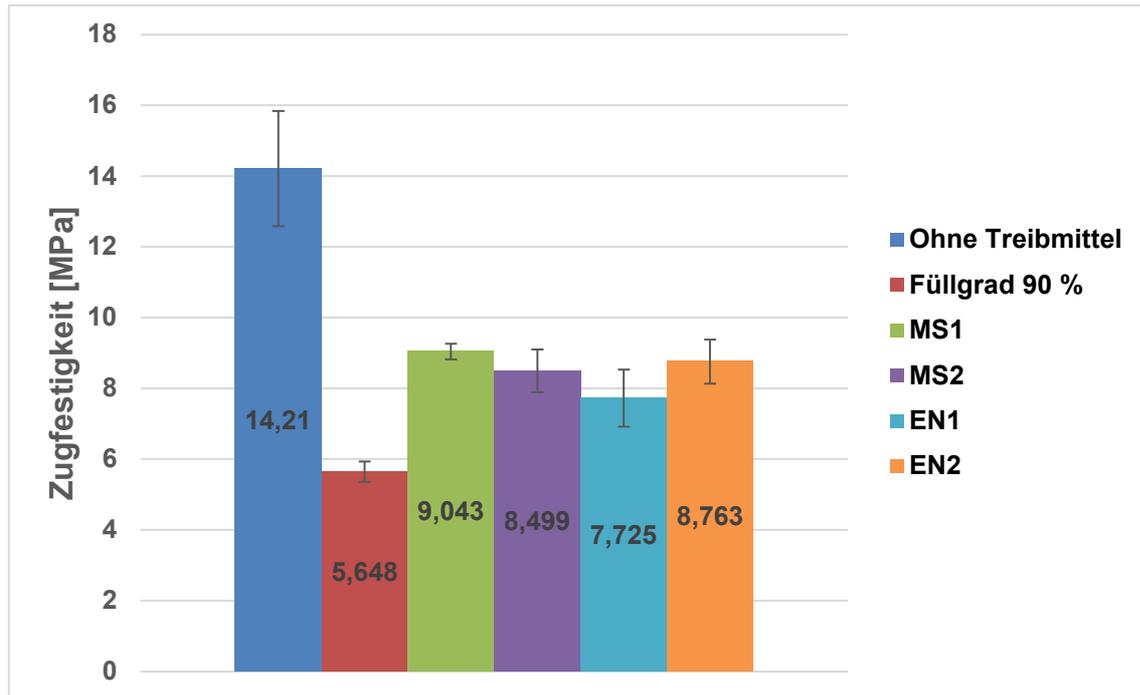


Abbildung 58: Vergleich der Zugfestigkeiten von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Abbildung 58 zeigt den Mittelwert der Zugfestigkeit in Z-Richtung für die Zugversuche von M2 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Im Materialdatenblatt wird für die Zugfestigkeit 14 MPa angegeben, welcher für gedruckte Zugstäbe des Typs 5B gilt. Das ungeschäumte Material zeigt einen ähnlichen Wert wie in der Literatur von etwa 14 MPa, jedoch mit einer großen Standardabweichung. Alle anderen Zugversuche liegen deutlich unterhalb des Literaturwertes. Die Versuche mit Treibmitteln haben ähnliche Werte zwischen ca. 8 – 9 MPa. Der Zugversuch mit Füllgrad 90 % zeigt die niedrigste Zugfestigkeit von ca. 5,5 MPa. Auch bei diesen Zugprüfungen ist zu beachten, dass die Probekörper aus dem ungeschäumten Material Fehlstellen und Defekte im Inneren aufweisen und vollgefüllte Zugstäbe höhere Festigkeitswerte aufweisen könnten. Festzuhalten ist, dass im Vergleich zum ungeschäumten Material sowohl das Schäumen als auch die Reduzierung des Füllgrades einen negativen Einfluss auf die Zugfestigkeit hat. Mit Hinsicht auf die Gewichtsreduktion, haben die Versuche mit den Mikrosphären Treibmitteln die besten Zugfestigkeitswerte, da diese auch die höchsten Dichtereduktionen aufweisen.

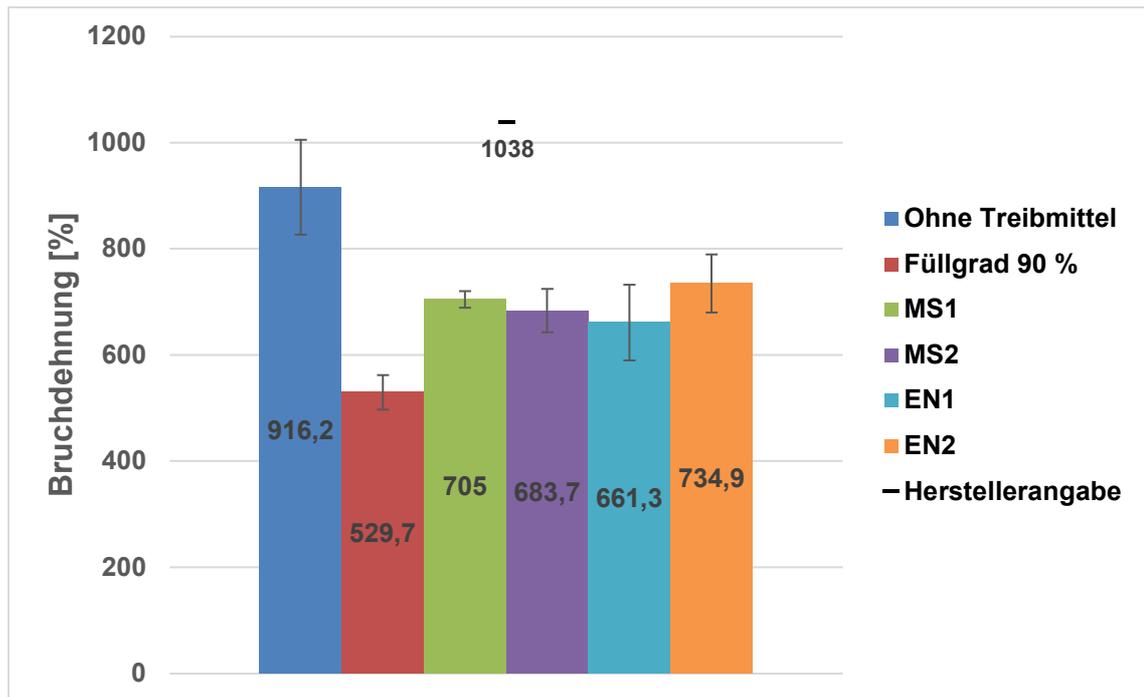


Abbildung 59: Vergleich der Bruchdehnungen von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Abbildung 59 zeigt den Mittelwert der Bruchdehnung in Z-Richtung für die Zugversuche von M2 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Im Materialdatenblatt wird für die Bruchdehnung 1038 % angegeben, welcher für gedruckte Zugstäbe des Typs 5B gilt. Das ungeschäumte Material liegt etwa 100 % niedriger als der Literaturwert. Alle anderen Versuche liegen deutlich unterhalb des Literaturwertes. Bei der Bruchdehnung zeigen die Versuche ein ähnliches Verhalten wie bei der Zugfestigkeit. Das ungeschäumte Material hat mit Abstand den höchsten Wert, die Bruchdehnung der Versuche mit Treibmitteln liegen zwischen ca. 650 – 750 % und der Zugversuch mit Füllgrad 90 % weist die niedrigste Bruchdehnung von etwa 530 % auf. Auch auf die Bruchdehnung hat das Schäumen als auch die Reduzierung des Füllgrades einen negativen Einfluss und mit Hinblick auf die Gewichtsreduktion haben wiederum die Versuche mit den Mikrosphären Treibmitteln die besten Bruchdehnungen.

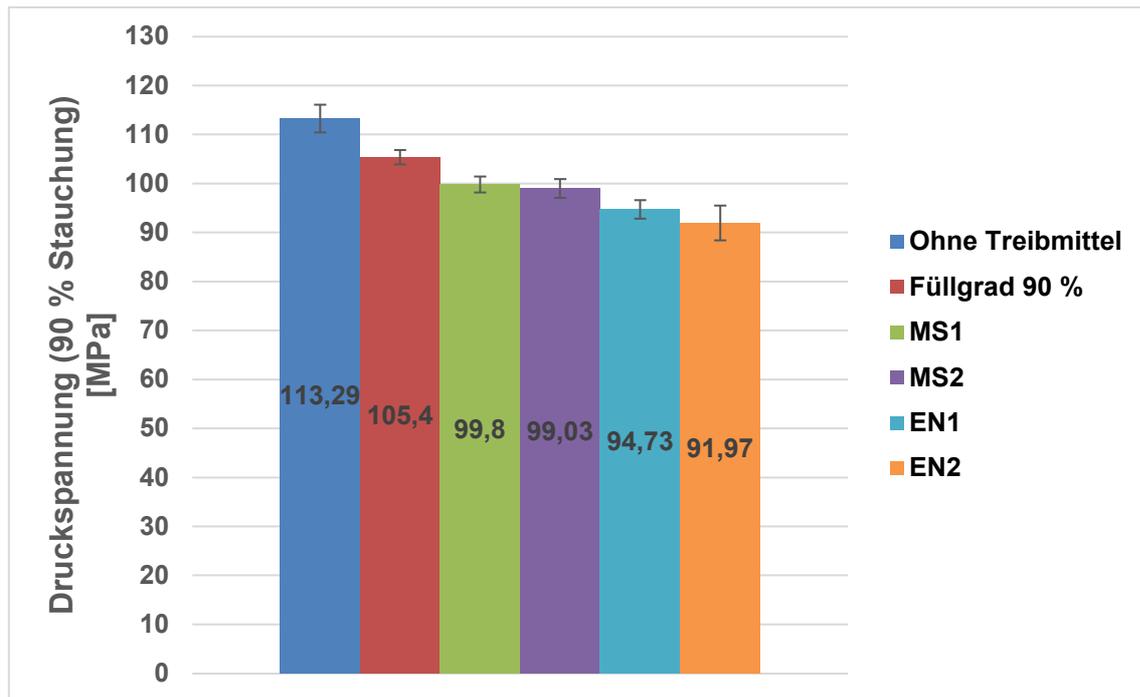


Abbildung 60: Vergleich der Druckfestigkeiten bei 90 % Stauchung von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.

Abbildung 60 zeigt den Mittelwert der Druckfestigkeiten bei 90 % Stauchung für die Druckversuche von M2 und den Schäumungsversuchen mit Angabe der zugehörigen Standardabweichungen. Für die Druckspannung ist im Materialdatenblatt kein Wert angegeben, weshalb die Ergebnisse nur untereinander verglichen werden können. Wie bei den Druckprüfungen zum ersten Material wurde keiner der Probekörper bei der Prüfung zerstört, jedoch dauerhaft deformiert. Beim Vergleich der Druckspannungen liefert das ungeschäumte Material die höchsten Werte. Die Versuche mit Füllgrad 90 % liegen geringfügig darunter. Die Druckprüfungen mit den Treibmitteln liegen ebenfalls unterhalb des ungeschäumten Materials und zeigen ähnliche Werte in einem Bereich von ca. 90 – 100 MPa. Im Vergleich zu den Druckprüfungen des ersten TPE-U, führt das Schäumen, bzw. der reduzierte Füllgrad beim zweiten Material zu einem Abfall der Druckspannungen. Dabei ist zu beachten, dass der Schäumungsgrad durch die Treibmittel beim zweiten Material geringer ist als beim ersten Material. Der Einfluss der Treibmittel scheint dennoch größer zu sein.

5.7 Einfluss der Materialfeuchte auf Fehlstellen / Defekte

Nach Beendigung der Schäumungsversuche der zwei Materialien, wird nochmals das Problem der Fehlstellen, bzw. Defekte beim Druck untersucht. Der Fokus wird dabei auf die Materialfeuchte gelegt. In den vorherigen Versuchen wurden die Materialien zwar immer getrocknet, anschließend aber in Glasbehältern mit Aluminiumdeckel umgefüllt und innerhalb der nächsten Tage verarbeitet.

In neuen Versuchen werden die Materialien länger getrocknet und anschließend direkt aus dem Trockenofen heraus verarbeitet. Gleichzeitig werden Proben der Materialien nach der Trocknung entnommen, an der Luft stehen gelassen und nach gewissen zeitlichen Abständen Feuchtemessungen durchgeführt. Weiterhin wird eine Feuchtigkeitsmessung von M2 gemacht, welches 2 – 3 Tage im Materialbehälter, auf dem ein Trockenbehälter mit Kieselsäure sitzt gelagert wurde. (Abbildung 61) In Tabelle 30 sind die Feuchtigkeitsmessungen der beiden Materialien dargestellt.

Tabelle 30: Feuchtigkeitsmessungen von M2 und M1 nach verschiedenen zeitlichen Abständen

Zeit nach Trocknung	Wassergehalt M2	Wassergehalt M1
0 min	0,0268 %	0,0558 %
30 min	0,0360 %	0,0634 %
60 min	0,0557 %	-
16 h	0,1870 %	-
4 d	-	0,2119 %
Aus Vorratsbehälter nach 2 - 3 d	0,1485 %	-

Aus Tabelle 30 ist zu erkennen, dass beide Materialien relativ schnell wieder Feuchtigkeit aufnehmen. Besonders interessant ist, dass M2 aus dem Materialbehälter ebenfalls eine hohe Materialfeuchte aufweist, obwohl ein Trockenbehälter mit Kieselsäure auf der Materialzufuhr sitzt. Es zeigt sich somit, dass die Kieselsäurebehälter die Feuchtigkeit deutlich schlechter abhalten als angenommen. Als mögliche Lösung gibt es von der Arburg GmbH eine Trockenanlage, welche an die Materialbehälter angeschlossen werden kann (Abbildung 61).

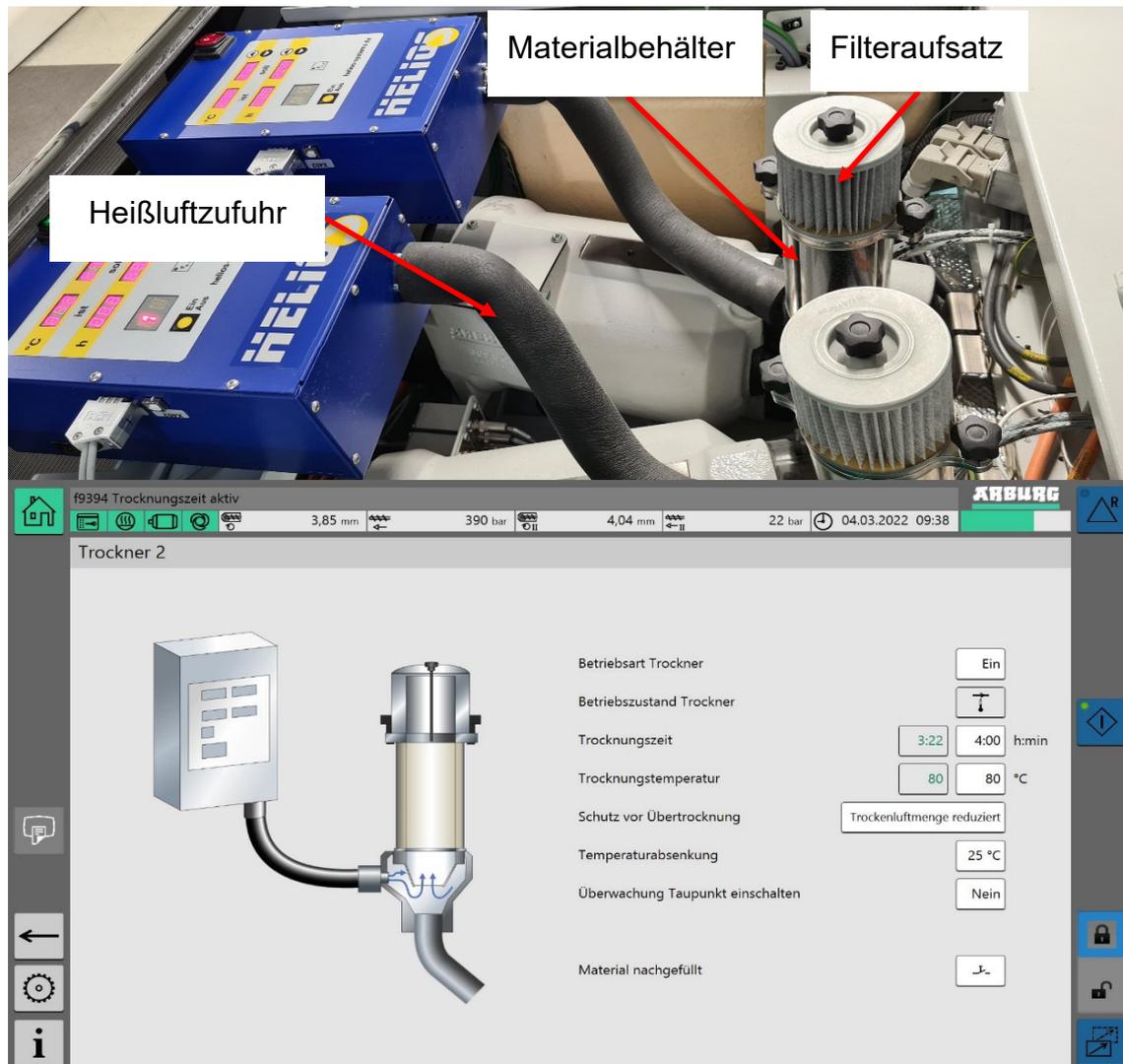


Abbildung 61: Trockenanlage der Arburg GmbH für den AKF.

Mit Hilfe der Trockenanlage kann das Material in den Vorratsbehältern mit Heißluft gespült werden, wodurch die Verarbeitung von trockenem Material besser gewährleistet werden kann.

Aus den getrockneten Materialien werden einfache Quader gedruckt und CT-Messungen durchgeführt. Dabei werden, bis auf den Formfaktor, die Parameter der zuvor qualifizierten Materialien verwendet. Nach einigen Vorversuchen, ist festzustellen, dass bei beiden Materialien ein kleinerer Formfaktor eingestellt werden kann, ohne dass die Bauteile überfüllt sind. Für M1 lässt sich der Formfaktor von 1,26 auf 1,20 reduzieren, für M2 lässt sich der Formfaktor von 1,24 auf 1,215 reduzieren. In Abbildung 62 und Abbildung 63 sind die CT-Messungen der beiden Materialien dargestellt.

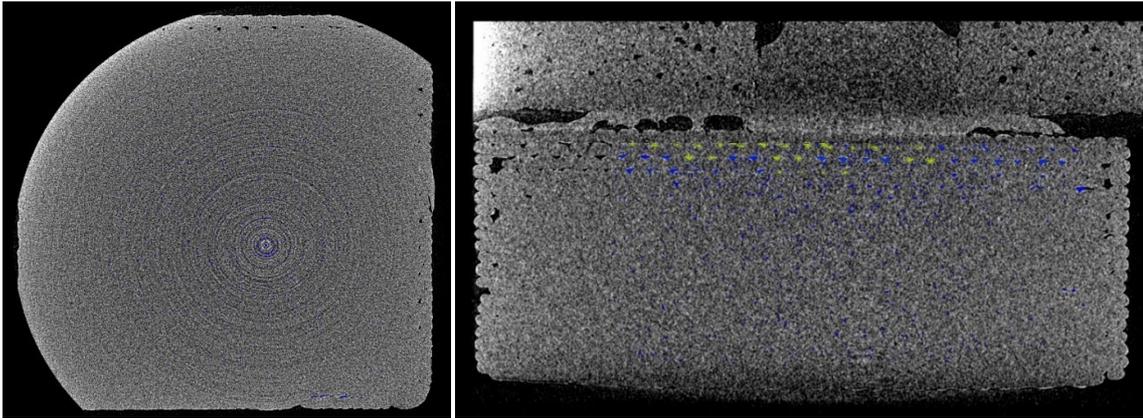


Abbildung 62: CT-Aufnahme von M1, Formfaktor: 1,20, Porosität / Defektvolumen: 1,90 %.

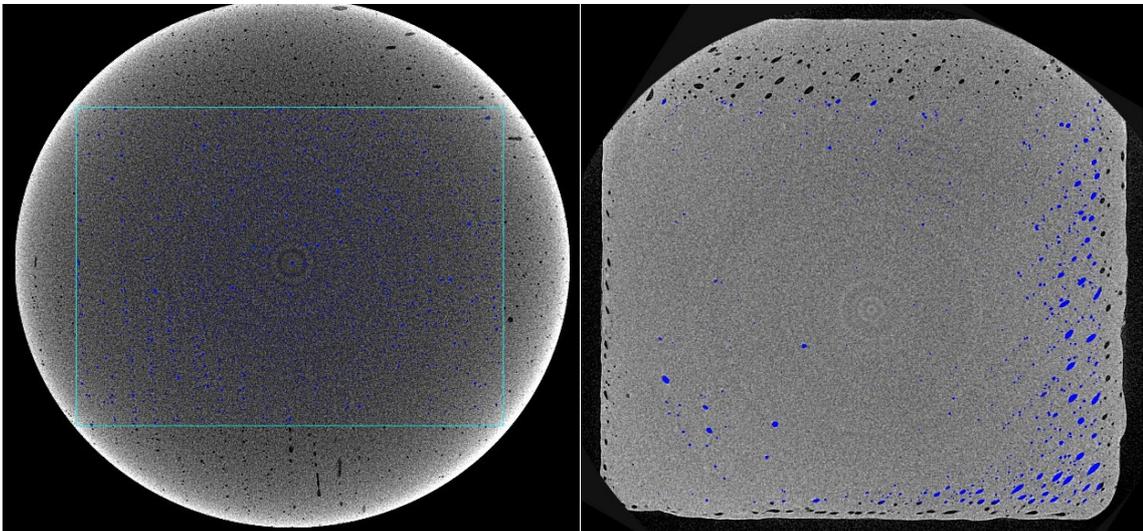


Abbildung 63: CT-Aufnahme von M2, Formfaktor: 1,215, Porosität / Defektvolumen: 2,83 %.

Die CT-Aufnahmen zeigen, dass die direkte Verarbeitung der beiden getrockneten Materialien eine deutliche Verbesserung der Fülldichten bewirkt. Bei M1 kann das Defektvolumen von 8,20 % auf 1,90 % reduziert werden, bei M2 von 4,80 % auf 2,83 %. Es zeigt sich somit, dass die Materialfeuchte einen erheblichen Einfluss auf die Fülldichte und Verarbeitbarkeit hat. Die Anschaffung einer Trockenanlage wäre somit sinnvoll, wenn häufiger hygroskopische Materialien verarbeitet werden sollen.

5.8 Auswertung der mechanischen Eigenschaften von geschäumten M2 nach dem Einbau des Trockners

Nach Einbau des Trockners in den AKF ist gewährleistet, dass das Material durchgehend getrocknet wird und Proben mit einer Restfeuchte kleiner 0,02% gedruckt werden können. Nachfolgend wurde der Einfluss der Druckparameter in Kombination mit 3% EN3 geprüft. Die Referenzprobe wurde bei 190 °C, einem Austrag von 49 %, 100 bar Staudruck und 20 mm / s Druckgeschwindigkeit gedruckt. Anschließend erfolgte die Varianz der Drucktemperatur, Druckgeschwindigkeit, Staudruck sowie dem Austrag. Im Vergleich zu Referenz liefern die Versuchsreihen mit langsamer Druckgeschwindigkeit, niedriger Drucktemperatur und einem höheren Austrag bessere Ergebnisse, siehe Abbildung 64. Eine langsamere Druckgeschwindigkeit kann durch den längeren Wärmeeintrag zu einer verbesserten Haftung zwischen den einzelnen Schichten führen. Eine höhere Druckgeschwindigkeit führt zu einer Verschlechterung der Schichtanhaftung. Wenn die Schichten zu schnell aufgetragen werden, besteht die Gefahr, dass sie nicht ausreichend miteinander verschmelzen. Dies führt zu schwächeren Verbindungen zwischen den Schichten und letztendlich zu niedrigeren Zugfestigkeiten. Ein höherer Austrag bedeutet mehr geschmolzenes Material wird pro Zeiteinheit und führt zu einer verbesserten Schichthaftung, da die Schichten besser miteinander verschmelzen können.

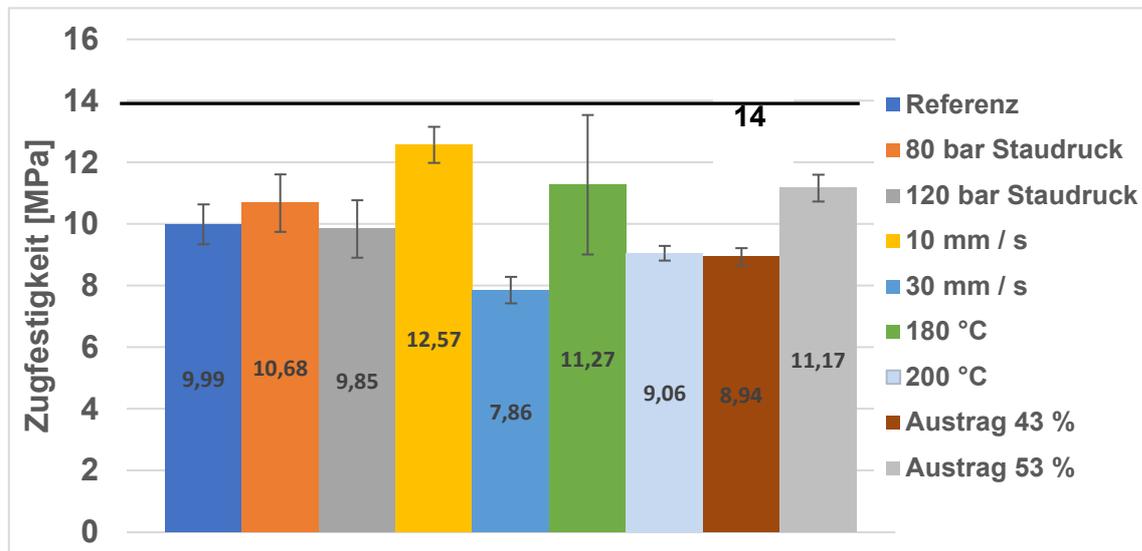


Abbildung 64: Zugfestigkeit in MPa M2 mit 3 % Treibmittel EN3.

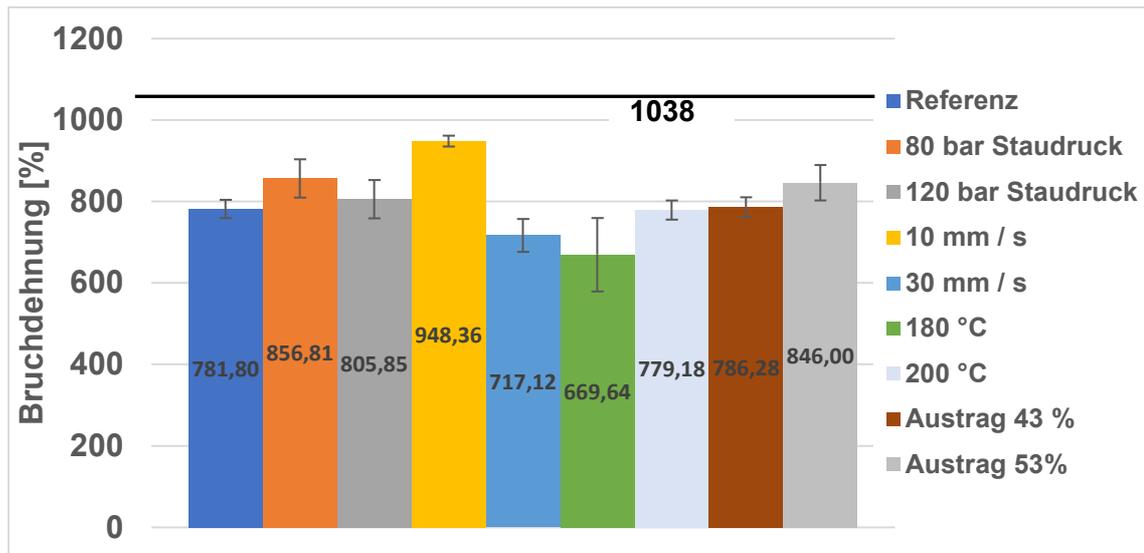


Abbildung 65: Bruchdehnung in % M2 mit 3 % Treibmittel EN3.

Analog zur Zugfestigkeit verhält es sich mit der Bruchdehnung. Auch hier ist eine langsamere Druckgeschwindigkeit, ein höherer Austrag sowie ein niedriger Staudruck zielführend, siehe Abbildung 65.

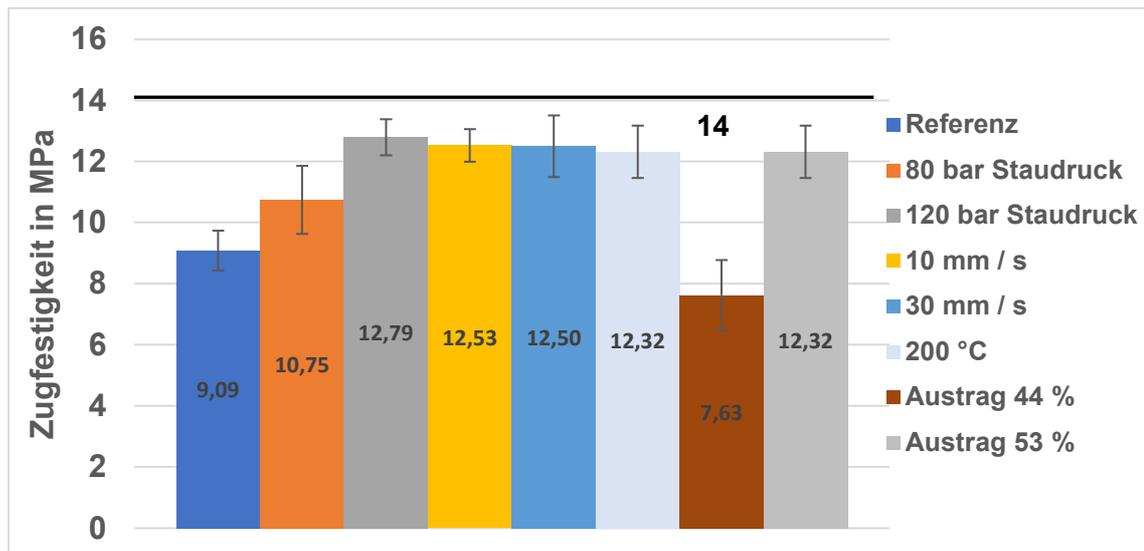


Abbildung 66: Zugfestigkeit in MPa M2 mit 3 % Treibmittel EN3.

Im nächsten Schritt wurde das M2 mit 3% EN3 gemischt und ebenfalls Zugstäbe mit unterschiedlichen Prozessparametern gedruckt.

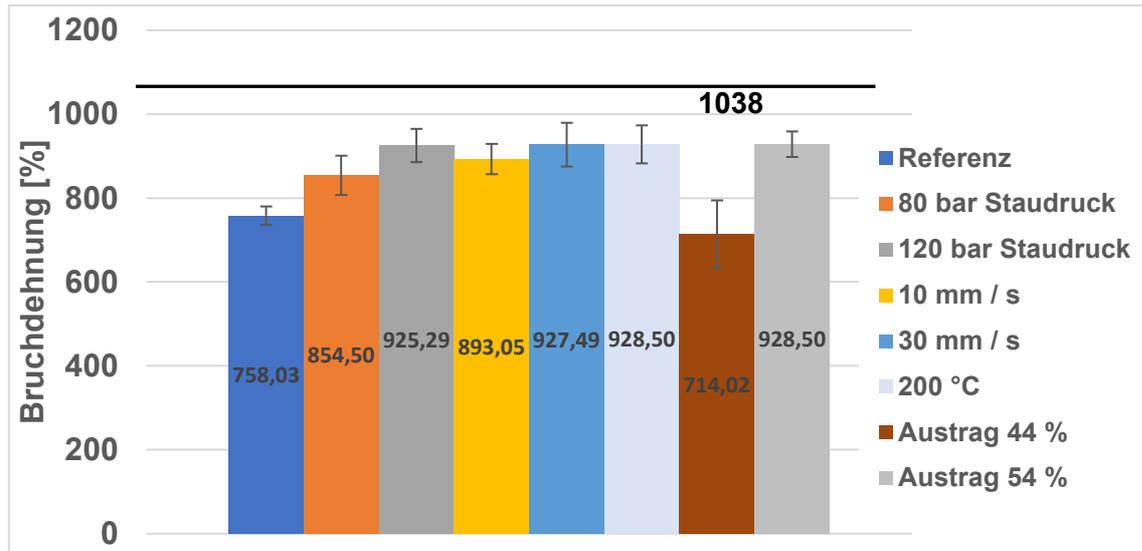


Abbildung 67: Bruchdehnung in % M2 mit 3 % Treibmittel EN3.

Analog zu den vorherigen Messungen wurde an dem getrockneten Material sowie mit 3 % Treibmittel Quader in der Größe 10 mm x 10 mm x 10 mm für die CT-Messung gedruckt. Wie in Abbildung 68 links zu sehen, ist die Proben porenlos und weist keine Fehlstellen auf, d.h. es spiegelt das Ergebnis der Feuchtemessung von 0,02% wider. Auf der rechten Seite in Abbildung 68 ist die CT-Aufnahme der geschäumten Probe zu sehen und zeigt eine feine und gleichmäßige Porenverteilung. Die Porenanalyse ergab eine Porosität von ca. 14 %.

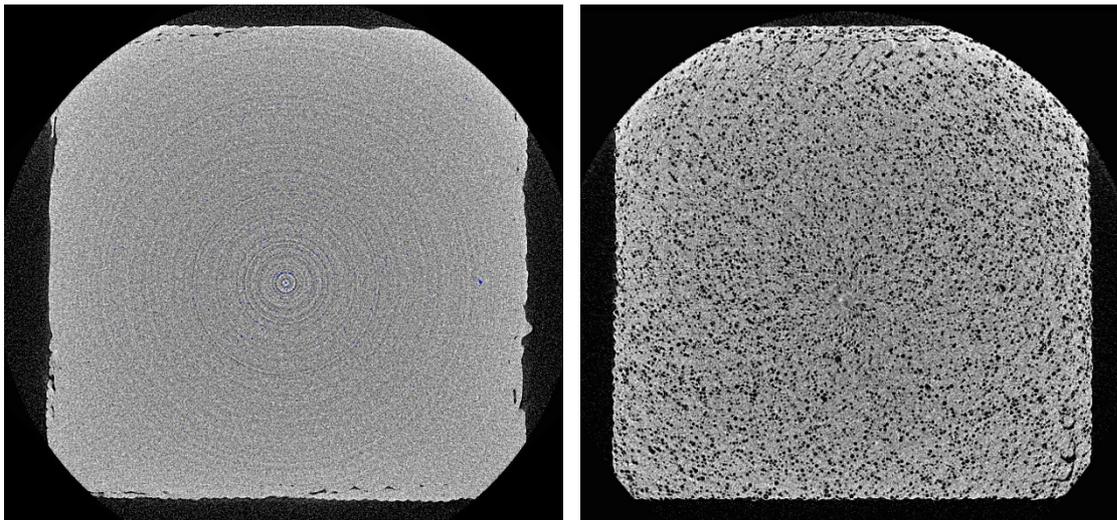


Abbildung 68: CT-Aufnahme von getrockneten M2 (links) und geschäumtes M2 mit 3% Treibmittel EN3 (rechts).

5.9 Schäumversuche Spritzgießen

5.9.1 Allgemein Schäumen von Thermoplastischen Polyurethanen

TPU setzt sich aus harten Segmenten (Diisocyanate und Kettenverlängerern) und Weichsegmenten (Polyolen) zusammen. Die physikalischen Eigenschaften von TPU werden durch die molekulare Struktur der Weich- und Hartsegmente bestimmt. Die Weichsegmente verleihen dem TPU die Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, während die harten Segmente seine mechanische Festigkeit bestimmen. Die Variation von Art und Verhältnis der Ausgangsrohstoffe zueinander ermöglicht die Bereitstellung einer Vielzahl an Kombinationen von TPU. Eine pauschale Aussage zu den sich ausbildenden Schaumstrukturen kann folglich nicht getroffen werden und muss immer individuell betrachtet werden. [42–44] Bekannt ist, dass das Löslichkeitsvermögen der Treibgase in den Weichsegmenten deutlich höher ist als in den Hartsegmenten. Dies liegt an der vorwiegend linearen Molekülstruktur der Polyole, welche eine hohe Treibmitteleinlagerung während der Verarbeitung ermöglichen. Auf der anderen Seite bedingen diese linearen Ketten eine geringe Schmelzefestigkeit. Die Dehnungsviskosität ist in der Regel ein gutes Maß für die Schmelzefestigkeit und kann als der Widerstand der Polymerschmelze gegen Dehnung definiert werden. Beim Schäumen von TPU führt das dazu, dass die Zellwände beim Blasenwachstum leicht reißen und größere Hohlräume im Bauteil ausbilden. Die Hartsegmente liegen vornehmlich kristallin vor, sodass sowohl Löslichkeit als auch die Ausbildung einer Schaumstruktur in dieser Phase stark begrenzt ist. Das richtige Verhältnis aus Weich- und Hartsegmenten unterstützt die Nukleierungsphase durch Ausbildung von Grenzflächen und begrenzt zusätzlich das Porenwachstum, sodass die Ausbildung einer feinporigen Schaumstruktur möglich ist.

Insbesondere im industriellen Umfeld der Partikelschaumtechnologie zeigen geschäumte TPUs ein hohes Anwendungspotential. Es ergeben sich Möglichkeiten zur Gewichtseinsparung von deutlich über 50 % bei gleichzeitiger Generierung einer feinporigen Schaumstruktur mit einem Porendurchmesser im niedrigen Mikroskaligen Bereich [45]. Das Interesse in Forschung und Industrie ist groß, auch über andere Verarbeitungsverfahren optimale Schaumstrukturen zu produzieren. Mikrozelluläre TPU-Schaumstoffe haben eine angenehm weiche Haptik, ausgezeichnete elastomere Eigenschaften und eine hervorragende Dehnbarkeit. Außerdem können sie zu 100 % aus der Schmelze recycelt werden, was die Anwendung von TPU-Schaumstoffen in Schuhen, Dämpfungselementen, Sportartikeln usw. fördert [46].

5.9.2 Schäumen mit Physikalischen Treibmitteln

Beim physikalischen Schäumen aus der Polymerschmelze durch Unterfüllung des Werkzeugs ist in besonderem Maße auf eine optimierte Prozesseinstellung zu achten. Ohne die Zugabe von Nukleierungshilfsmitteln oder fehlender Anpassung von Verarbeitungsparametern kommt es zu einer unzureichenden Ausbildung der Schaumstruktur. Es bildeten sich große Vakuolen durch Zusammenwachsen der expandierenden Gasblasen. Eine un-systematische Ausbildung von BlowUps erschwerte die Bauteilentformung und macht das Verfahren in einem ersten Schritt uninteressant für Produktion und Anwendung. BlowUps bzw. Aufblähungen treten bei geschäumten Bauteilen auf, wenn die eingefrorene Randschicht dem inneren Gasdruck nicht standhalten kann.

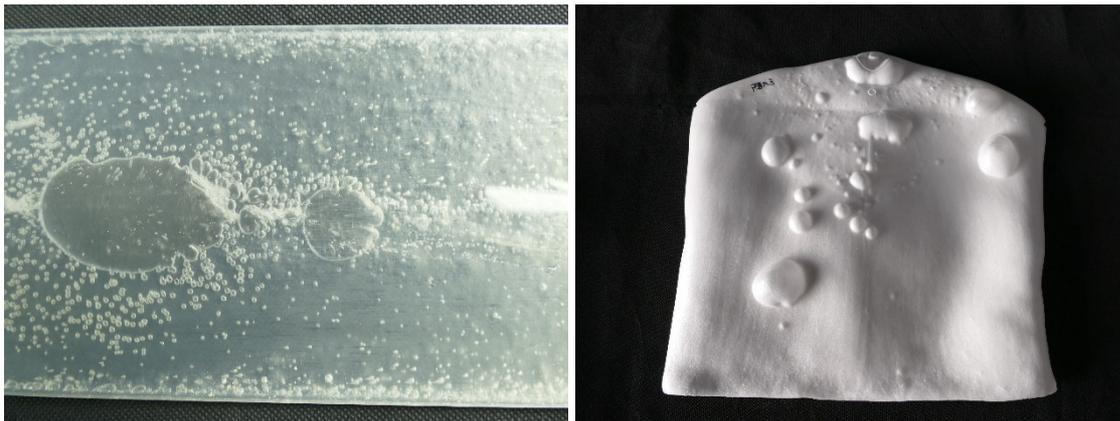


Abbildung 69: links: Ausbildung großer Vakuolen in physikalisch geschäumten TPU (M2), bei einem Fluiddurchfluss von 0,3 l/ Zyklus; rechts: Ausbildung von BlowUps in physikalisch geschäumten TPU (M6).

Die Probleme zeigten sich auch Materialübergreifend, teilweise kam es trotz langer Kühlzeiten von 100 s bei einer Wandstärke von 3 mm zu einem Aufquellen des Probekörpers nach dem Öffnen des Werkzeugs. Die Maßhaltigkeit der Platte war nicht mehr gegeben und teilweise war der Probekörper von erheblichem Verzug betroffen.

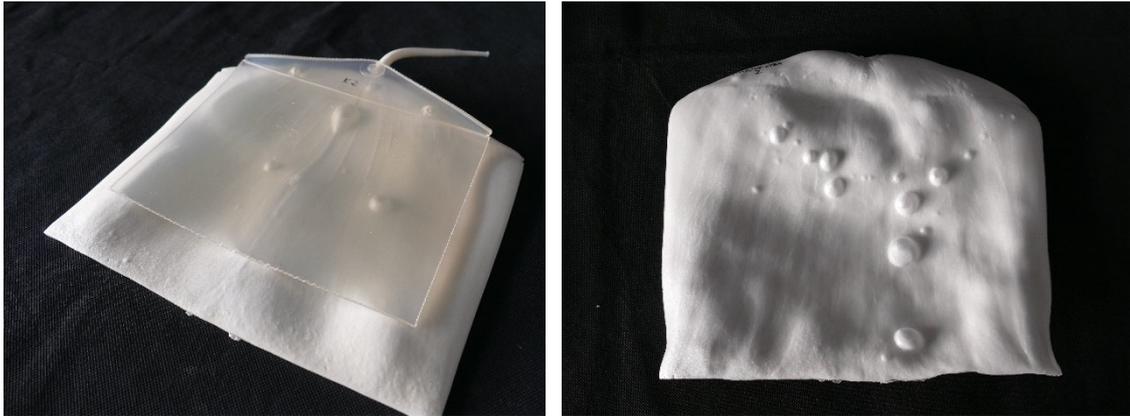


Abbildung 70: links: starke Expansion der physikalisch geschäumten TPU-Platte nach dem Öffnen des Werkzeugs – hier im direkten Vergleich mit einer kompakt gespritzten Platte; rechts: starker Verzug und Ausbildung von BlowUps durch das nachträgliche Aufschäumen bei einem physikalisch geschäumten Bauteil.

In Zusammenarbeit mit Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses wurden Ursachen und mögliche Lösungsansätze diskutiert, welche im Weiteren projektverlauf evaluiert wurden.

Ansatz 1: Optimierung der Prozessparameter

Auf Grund der makromolekularen Struktur von Thermoplastischen Polyurethanen, bestehend aus Hart- und Weichsegmenten, deren anteiliges Verhältnis die sich ausbildende Schaumstruktur maßgeblich beeinflusst, ist die Temperatur- und somit Prozessführung von entscheidender Bedeutung.

Wegen der hohen Elastizität Thermoplastischer Polyurethane liegt die optimale Schäumtemperatur mit zwischen 60 – 130 °C deutlich unterhalb der Schmelzetemperatur, mit der das Material in die Kavität eingespritzt wird [47]. Dies hat zur Konsequenz, dass auch die Optimierung der Prozessparameter neu evaluiert werden muss. Prinzipiell ist es für das Schaumspritzgießen von Thermoplasten üblich, den Staudruck zu erhöhen, um die Rückwärtsbewegung während des Dosierens zu erschweren. Dies erhöht den Druck in der Schmelze, wodurch das Treibgas bis zu einem bestimmten Punkt besser in der Polymer-schmelze gelöst werden kann. Durch diesen Schritt wird aber auch die Scherung im Material während des Dosierens erhöht, wodurch die Temperatur in der Schmelze messbar ansteigt. Ein anderer Ansatz ist die Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit, welche einen

hohen Druckabfall im Werkzeug bedingt, wodurch wiederum eine hohe Anzahl an Nukleierungsstellen zur Porenbildung generiert werden. Auch diese Maßnahme bedingt über die Düse eine verstärkte Scherung und somit Temperaturerhöhung.

In den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass alle Prozessanpassungen, welche eine Erhöhung der Schmelztemperatur zur Folge hatten, sich negativ auf die Schaumstruktur ausgewirkt haben.

Wie aus den Abbildungen entnommen werden kann, bedingen eine höhere Einspritzgeschwindigkeit bzw. ein höherer Staudruck beim Schäumen von TPU, dass das Treibgas vornehmlich in bestehende Blasen wandert. Hierdurch sinkt die Porendichte und der Porendurchmesser nimmt zu.

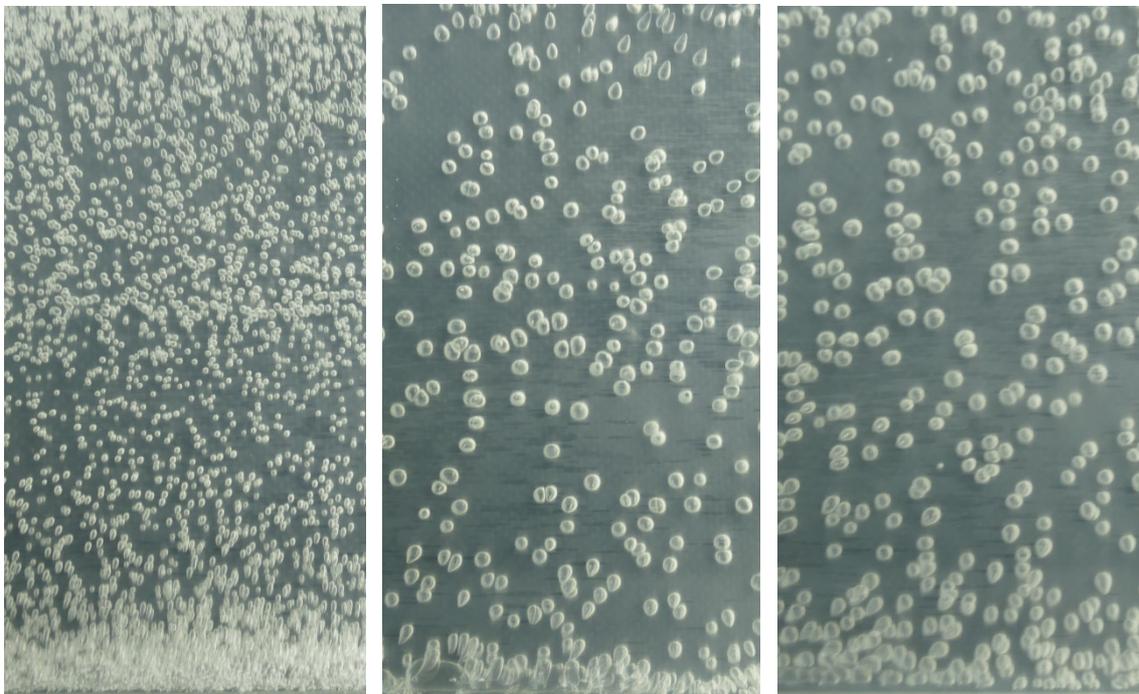


Abbildung 71: TPU M2, physikalisch geschäumt; links: Einspritzgeschwindigkeit: 140 ccm/s, Staudruck: 120 bar; Mitte: Einspritzgeschwindigkeit: 220 ccm/s, Staudruck: 120 bar; rechts: Einspritzgeschwindigkeit: 140 ccm/s, Staudruck: 180 bar.

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass beide Prozessparameter auf einem mittleren Niveau einzustellen sind, bei dem sichergestellt ist, dass das Treibgas während des Dosierens hinreichend stabil gelöst in der Polymerschmelze vorliegt und ein ausreichend hoher Druckabfall zur Bildung von Nukleierungsstellen während des Einspritzvorgangs erzeugt wird. Gleichzeitig muss der Einfluss aller Parameter auf die Schmelztemperatur kritisch bewertet werden.

Ansatz 2: Auswahl der TPU-Type

Über die Projektlaufzeit wurden fünf verschiedene TPU-Typen im Rahmen der Untersuchungen zum Schaumspritzgießen. Während BlowUps, abhängig von den gewählten Prozesseinstellungen über alle Typen hinweg auftraten, zeigte sich die nachträgliche Expansion der geschäumten TPU-Platte nach dem Werkzeugöffnen lediglich beim M6 unter Zugabe des physikalischen Treibgases Stickstoff. Bei dem Material handelt es sich um ein Polyesterbasiertes Thermoplastisches Polyurethan. Seitens Hersteller ist bekannt, dass die Herstellung über ein anderes Verfahren erfolgt als bei den sonstigen TPU-Typen.

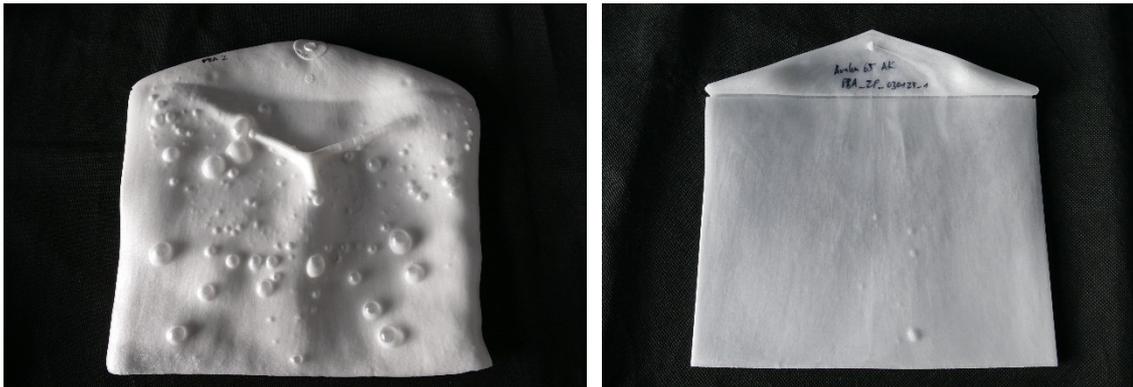


Abbildung 72: links: M6 physikalisch geschäumt; rechts: M3 physikalisch geschäumt bei gleichen Prozessbedingungen.

Bei Zugabe eines endothermen Treibmittels, bei dem CO₂ das wirksame Treibgas ist, bleibt die Bauteilgeometrie nahezu konstant. Zum Fließwegende hin ist das Bauteil geringfügig länger als eine vergleichbare kompakt gespritzte Platte.

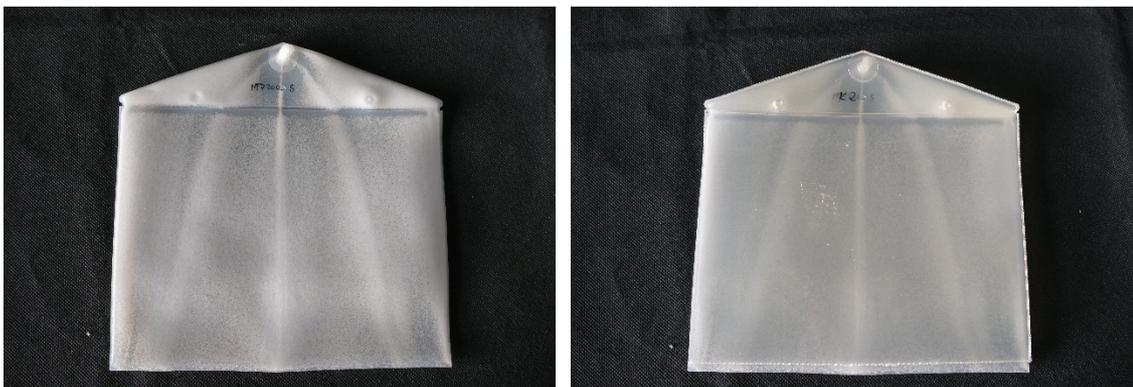


Abbildung 73: links: M6 chemisch geschäumt mit dem endothermen Treibmittel EN3; rechts: Vergleich hinsichtlich Maßhaltigkeit chemisch geschäumte Platte mit kompakt gespritzter Platte.

Eine Ursache zu definieren ist an diesem Punkt reine Spekulation, da zu wenig über den Herstellprozess des TPU-Granulats bekannt ist. Es kann vermutet werden, dass im Granulat noch reaktive Gruppen vorliegen und die molekulare Struktur entweder sehr kurz-kettig und / oder nahezu linear vorliegt, sodass diese physikalischen Phänomene beim Schäumen auftreten.

Ansatz 3: Zugabe von chemischen Treibmitteln

Für die Herstellung von zellulären Strukturschäumen können diverse physikalische Treibmittel genutzt werden. Hierzu gehören Wasser, Argon (Ar), N₂ und CO₂, von denen die beiden letztgenannten heute am häufigsten und einfachsten in der Praxis zum Einsatz kommen. Beide Treibgase unterscheiden sich deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Löslichkeit und Diffusionskoeffizient, die zu erheblichen Unterschieden im Prozess und in der Qualität der Endteile führen. Im Allgemeinen bewirkt N₂ bei gleichem Gasgehalt aufgrund seiner geringeren Löslichkeit eine stärkere Keimbildung als CO₂, was zu einem höheren Grad an Übersättigung führt. Andererseits lassen sich große Mengen CO₂ leichter lösen und führen im Vergleich zu N₂ zu einer wesentlich stärkeren Plastifizierungswirkung in der Polymerschmelze. Beide Aspekte bedingen einen höheren Aufschäumgrad bei Verwendung von CO₂ als Treibmittel.

Mehrere aktuelle Studien [48–50] lassen vermuten, dass die hohe Keimbildungsfähigkeit von überkritischem N₂ und die hohe Schaumexpansionsfähigkeit von überkritischem CO₂ zu positiven Synergieeffekten führen.

Nach der klassischen Keimbildungstheorie [50, 51] kann die Keimbildungsrate bei homogener Keimbildung wie folgt beschrieben werden:

$$N = fC \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT}\right)$$

wobei N die Keimbildungsrate, f die Frequenz der atomaren Molekülgitterschwingung, C die Konzentration der Gasmoleküle, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und ΔG_{hom}^* die kritische freie Gibbs-Energiebarriere ist, die überwunden werden muss, damit die Zellen bei homogener Keimbildung nukleieren. Von all diesen Faktoren hat ΔG_{hom}^* die größte Auswirkung bei der Bestimmung der Keimbildungsrate N, die wie folgt geschrieben wird:

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left(\frac{RTp\varepsilon}{M}\right)^2}$$

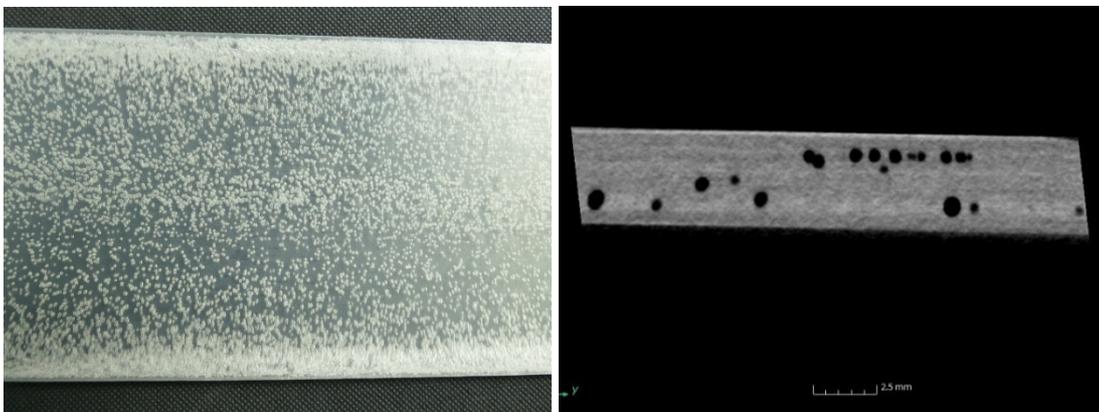
wobei γ die Oberflächenenergie an der Zellwand und ε der Grad der Übersättigung ist.

Ein niedriger ΔG_{hom}^* ist für das Schäumen günstig, da er die Keimbildungsrate N exponentiell erhöht. N₂ hat eine geringe Löslichkeit in den meisten Polymeren und führt daher

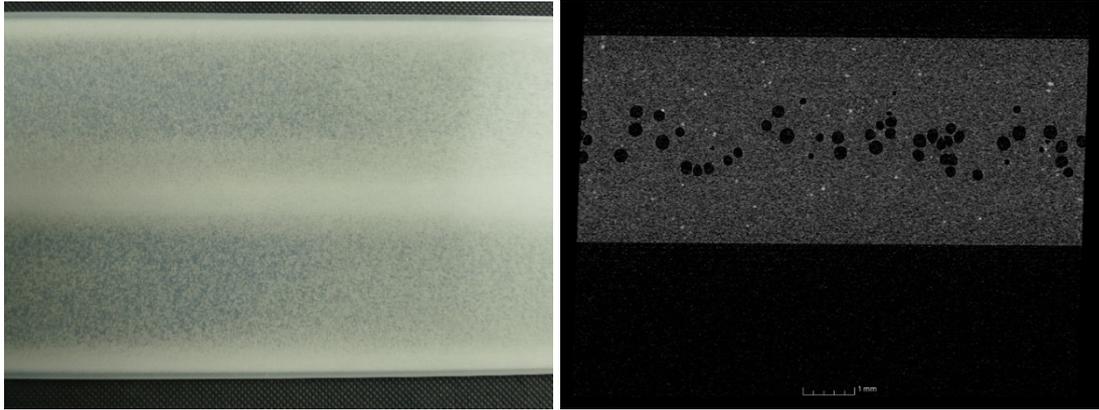
zu einem hohen Grad an Übersättigung ε . CO_2 hingegen kann die Oberflächenenergie γ aufgrund seiner viskositätserniedrigenden Wirkung erheblich verringern. Die N-H-Bindung in den Urethangruppen und die Sauerstoffatome im CO_2 bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die stärker sind als die zwischen den unpolaren Stickstoffatomen im N_2 und den N-H-Bindungen. Dies erklärt die hohe Löslichkeit von CO_2 im stark polaren TPU. Wenn CO_2 und N_2 im gleichen Schäumungsprozess kombiniert werden, tragen beide zu einem niedrigeren ΔG_{hom}^* -Wert und damit zu einer höheren Keimbildungsrate bei, was zu einer feineren Morphologie führt. DSC-Untersuchungen von Zhong et. al. zeigen, dass überkritisches CO_2 den Schmelzpunkt erniedrigt und die Kristallisation fördert [51]. Durch den erniedrigten Schmelzpunkt verbessert sich auch die Löslichkeit von N_2 im Polymer, was wiederum das Keimbildungsverhalten der Zellen verbessert. Darüber hinaus kann eine gezielte und genau auf den Prozess abgestimmte Kristallisation die Porendichte erhöhen, da durch die Kristallisation lokal Spannungen generiert werden, welche wiederum die Ausbildung von Poren begünstigen.

Diese Synergieeffekte wurden auch im Rahmen des durchgeführten Vorhabens beobachtet.

Ausgebildete Schaumstruktur - Physikalisch geschäumt (0,13 l/Zyklus) – N_2 wirksames Treibgas



Ausgebildete Schaumstruktur - Chemisch geschäumt (3 Gew.%) – CO_2 wirksames Treibgas



Ausgebildete Schaumstruktur - Physikalisch (0,09 l/Zyklus) + Chemisch geschäumt (1 Gew.%) – $N_2 + CO_2$ wirksame Treibgase

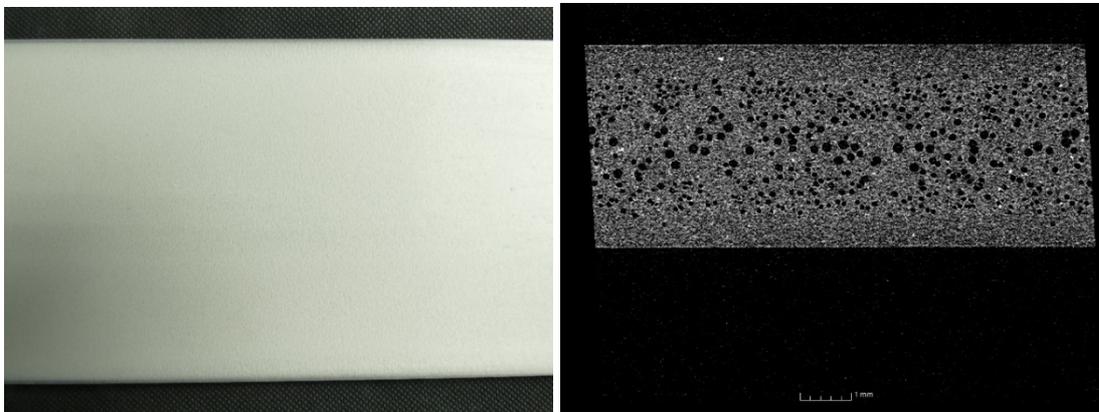


Abbildung 74: Darstellung der sich ausbildenden Schaumstruktur in Abhängigkeit des Treibgases N_2 , CO_2 sowie $N_2 + CO_2$; links: Fotografie des Probekörpers; rechts: CT-Aufnahme im Querschnitt (TPU: M2; chemisches Treibmittel: EN2).

Durch die Zugabe von einem endothermen Treibmittel kann die Porendichte und Homogenität, der sich ausbildenden Schaumstruktur über die gesamte Fließweglänge und Bauteilbreite signifikant verbessert werden.

Ansatz 4: Präzisionsöffnen

Wie eingangs erwähnt, ermöglicht die besondere Polymerstruktur eine schnelle Gasdiffusion bei der im Spritzgießen üblichen Verarbeitungstemperatur von um die 190 °C. Dies bedingt eine instabile Schaumstrukturbildung und unzureichende Aufschäumgrade. Auf Grund des niedrigen E-Moduls kommt es zu einem Differenzdruck der stickstoffbeladenen Gasblasen und der umgebenden Luft. Es kommt zu einer zusätzlichen Volumenausdehnung beim Werkzeugöffnen auf Grund des hohen Gasdrucks und der hohen Gasdiffusionsfähigkeit im Bauteil. Üblicherweise können Kunststoffe durch die erstarrte

Randschicht dem Gasinnendruck standhalten. Bei der Bauteilentnahme beim Spritzgießen wird üblicherweise, um Zykluszeit zu sparen und somit den Durchsatz zu erhöhen, das Bauteil bei einer Temperatur zwischen Werkzeugtemperatur und Schmelztemperatur entnommen. Die Stabilität des Bauteils ist für das Handling ausreichend gegeben.

Die hohe Elastizität des TPUs führt jedoch dazu, dass die erstarrte Randschicht dem im inneren anliegenden Gasdruck keinen Widerstand entgegenbringen kann. Beim Standard-Schaumspritzgießen kann dies durch eine erheblich verlängerte Kühlzeit berücksichtigt werden, bis auch im Bauteilinneren die Temperatur so weit abgekühlt ist, dass die Diffusion des Gases stark gehemmt ist.

Alternativ kann man diesen Effekt ausnutzen, wie in der Partikelschaumtechnologie üblich. Untersuchungen von Ge et. al. [47] zeigen, dass für TPU die optimale Prozessstemperatur für das Schäumen zwischen 60 – 130 °C, und somit bis zu 130 °C unterhalb der Schmelztemperatur mit der das Polymer eingespritzt wird. Während des diskontinuierlichen Schäumungsprozesses befinden sich die Kunststoffe in einem Zustand, in dem sich die Kettensegmente bewegen können, die makromolekularen Ketten jedoch nicht fließen können, um eine Zellkeimbildung und ein stabiles Zellwachstum zu gewährleisten. In der Theorie [52] wird vermutet, dass während des Aufschäumens es im Nano- oder Mikrobereich zu einer Reorganisation des physikalischen Vernetzungsnetzwerks der kristallinen Hardsegmente kommt. Mit zunehmender Schäumtemperatur werden größere Teile des physikalischen Vernetzungsnetzwerks zerstört und der Zellwachstumsprozess beschleunigt sich.

Beim Schäumen unter Einsatz des Präzisionsöffnens wird die sehr viel niedrigere optimale Schäumtemperatur genutzt, um hohe und homogene Aufschäumgrade zu generieren. Die Werkzeugkavität wird volumetrisch vollständig mit der gasbeladenen Schmelze gefüllt. Die Werkzeugtemperatur ist auf unterhalb der Kristallisationstemperatur des Polymers geregelt. Das Polymer/Gasgemisch ist so eingestellt, dass es in der Kavität stabil verweilt. Während dieser Phase wird das Polymer/Gasgemisch durch die Werkzeugwandtemperatur gekühlt. Diese Phase bestimmt die Dicke der kompakten Randschicht. Mit Ablauf der Verweilzeit fährt die Form für eine definierte Wegstrecke auf. Das Polymer/Gasgemisch erfährt einen plötzlichen Druckabfall, der zur Schaumbildung im Kern führt.

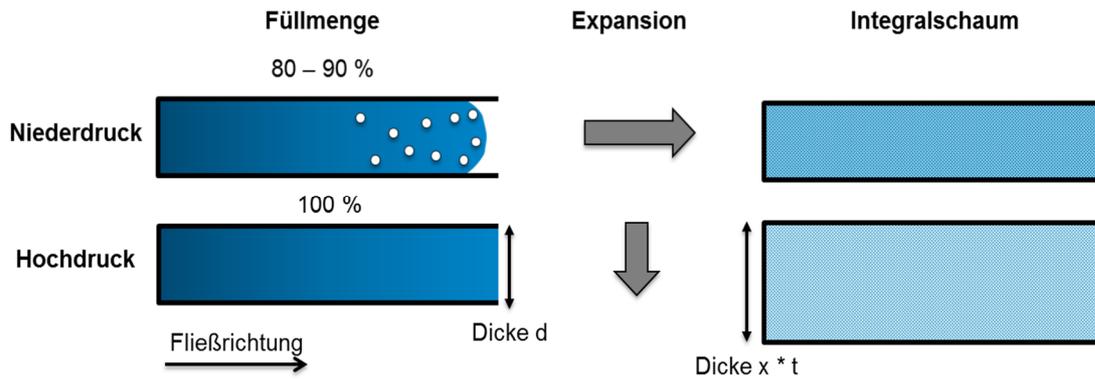


Abbildung 75: Schematische Darstellung des Schaumspritzgießens bei Unterfüllung des Werkzeugs und durch das Sonderverfahren Präzisionsöffnen.

Im Rahmen des Vorhabens haben diesbezüglich Versuche bei einem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses stattgefunden. Durch das Präzisionsöffnen konnten sehr gleichmäßige Schaumstrukturen und ein hoher Aufschäumgrad mit dem evaluierten Material M2 erzielt werden. Probleme mit BlowUps wurden über die durchgeführten Versuchsreihen nicht beobachtet.

Durch Variation des Auffahrweges beim Präzisionsöffnen kann die finale Dichte im Bauteil gezielt eingestellt werden.

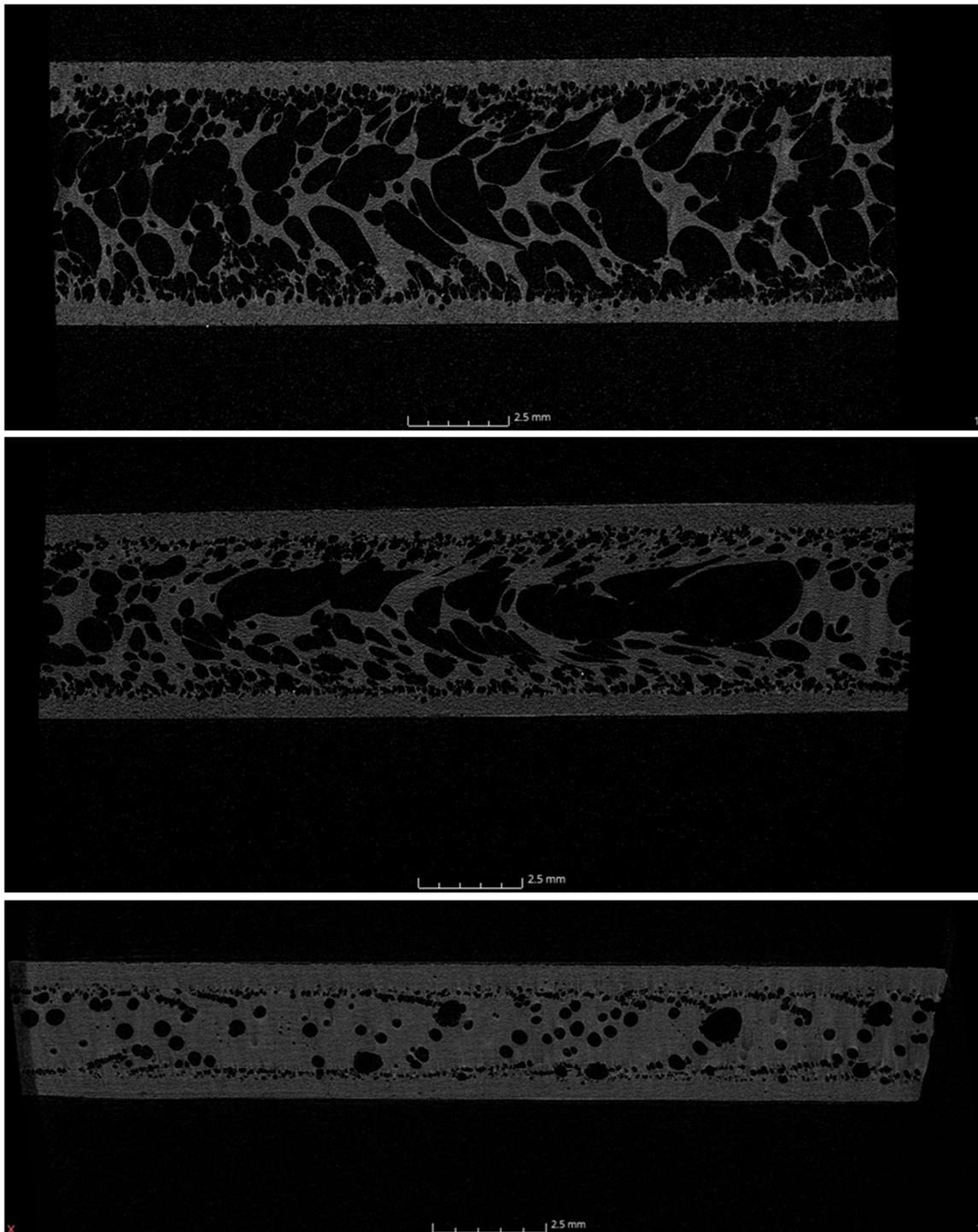


Abbildung 76: Physikalisch Schäumen mittels Präzisionsöffnen von TPU M2; oben: Dichte der Platte $0,39 \text{ g/cm}^3$; Mitte: Dichte der Platte $0,59 \text{ g/cm}^3$; unten: Dichte der Platte $0,94 \text{ g/cm}^3$;

Mit zunehmender Dichtereduktion nimmt der Porendurchmesser und es kommt zum Zusammenwachsen der Poren durch das Reißen von Zellstegen.

5.9.3 Schäumen mit Mikrosphären

Das Schäumen mit Mikrosphären verbindet die Vorteile des physikalischen Schäumens mit den Vorteilen des chemischen Schäumens. Die Dosierung erfolgt analog zu chemischen Treibmitteln als Masterbatch, während das wirksam werdende Gas ein Isopentan ist. Das Treibgas bleibt im umhüllenden Kapselmaterial aus einem Acrylat eingeschlossen. Der für chemischen und physikalische Effekt der Viskositätserniedrigung bleibt bei Mikrosphären aus. Die Porengröße wird durch den Hersteller in der Produktion bestimmt und ist unabhängig von den gewählten Prozessparametern beim Spritzgießen gleich. Dies erleichtert die Verarbeitung.

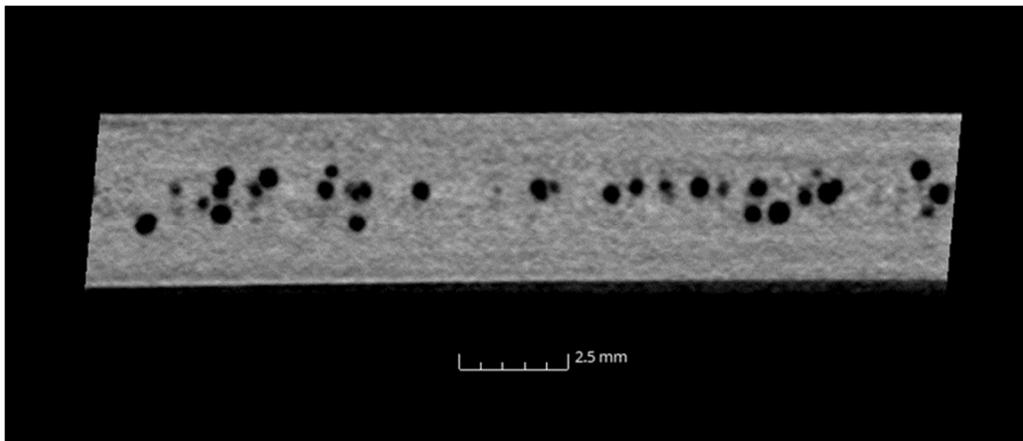


Abbildung 77: Computertomografie-Aufnahme des Querschnitts einer mit Mikrosphären (MS1) geschäumten TPU-Platte aus M2.

Die sich ausbildende Schaumstruktur ist über die gesamte Fließweglänge und Bauteilbreite homogen. In den Untersuchungen zeigte sich aber auch, dass bei der Verwendung von Mikrosphären es zu einer Gelbfärbung der gespritzten Platte kommt. In umfangreichen Untersuchungen wurde im weiteren Projektverlauf mögliche Ursachen betrachtet.



Abbildung 78: Aufnahme einer mit Mikrosphären (MS1) geschäumten TPU-Platte aus M2.

Um die Schaumstruktur zusätzlich anzupassen, werden den Masterbatches gerne zusätzlich chemische, endotherme Treibmittel beigemischt. Die hierbei ausgebildete Schaumstruktur zeigt eine höhere Porendichte und einen kleineren Porendurchmesser. Nicht bekannt ist, ob die Mikrosphären im gemischten Masterbatch bereits bei der Synthese für einen kleineren Endradius ausgelegt wurden.

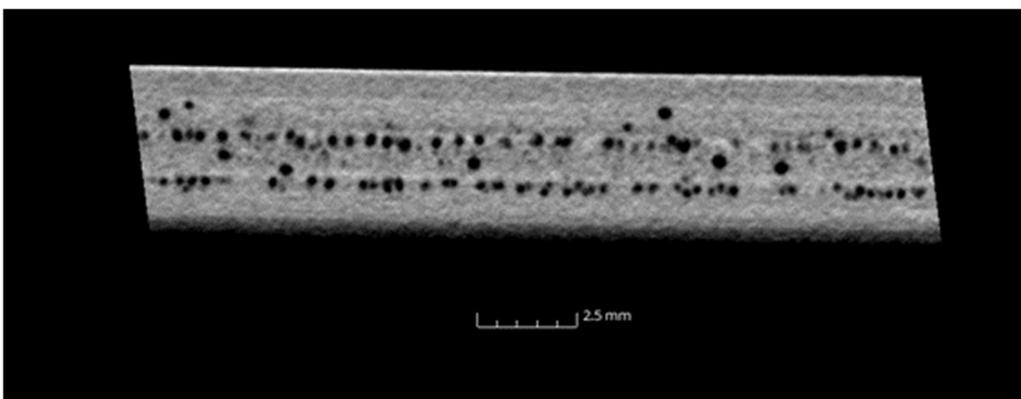


Abbildung 79: Computertomografie-Aufnahme des Querschnitts einer mit Mikrosphären (MS2) geschäumten TPU-Platte aus M2.

Gelbfärbung

Unter bestimmten Bedingungen unterliegen Polyurethan-Elastomere einer Degradation, was zu veränderten Eigenschaften oder sogar zum vollständigen Versagen führen kann. Die Verschlechterung beeinträchtigt nicht nur die optische Qualität der entsprechenden Bauteile, sondern kann auch die mechanischen Eigenschaften erheblich verschlechtern, was katastrophale Folgen für die Sicherheit und Gesundheit haben kann.

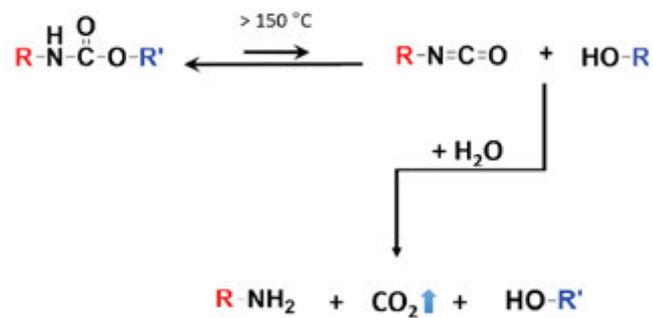
Beim Schäumen mit Mikrosphären kam es zu einer charakteristischen Gelbfärbung der gespritzten Platten, welche auf eine Degradation rückschließen lässt. Um die Ursache zu klären, wurden umfangreiche zusätzliche Versuchsreihen durchgeführt.

Zunächst wurde der Einfluss der TPU-Type untersucht. Hersteller nutzen verschiedene Modifikationen, um eine verbesserte Beständigkeit gegen Chemikalien, Feuchtigkeit, Temperatur und UV-Strahlung zu erhalten. Des Weiteren unterscheidet man zwischen Polyether- und Polyester-basierten Thermoplastischen Polyurethanen. Im Allgemeinen werden Materialien auf Polyesterbasis wegen ihrer hohen Festigkeit, Reißfestigkeit, Chemikalien- und Hitzebeständigkeit ausgewählt. Im Gegensatz dazu werden Werkstoffe auf Polyetherbasis wegen ihrer Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, bei Anwendungen mit hoher Luftfeuchtigkeit und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Pilz- und Bakterienbefall ausgewählt [53, 54]. Polyetherbasierte Polyurethane haben aufgrund schwächerer Zwischenkettenkräfte schlechtere physikalische Eigenschaften [55], obwohl sie eine höhere hydrolytische Stabilität aufweisen [55, 56]. Darüber hinaus besitzen sie einen niedrigeren Tg als Polyesterbasierte Polyurethane [55].

Mit Blick auf die Verarbeitung von TPU im Forschungsvorhaben kommen drei verschiedene Degradationsmechanismen in Frage, welche es zu bewerten und untersuchen gilt.

a) Hydrolytische Degradation

TPU-Elastomere sind von Natur aus hygroskopisch und haben die Tendenz, Feuchtigkeit zu absorbieren, wenn sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind. Aromatische Polyurethane durchlaufen eine Polymerisations-/Depolymerisationsreaktion mit einer Gleichgewichtsreaktion durch, wenn sie oberhalb von 180°C verarbeitet werden.



Typische Verarbeitungsbedingungen beim Spritzgießen oder in der Extrusion erfordern jedoch Temperaturen von über 180°C. Ist während der Verarbeitung Wasser oder Feuchtigkeit vorhanden, tritt eine Reaktion ein, bei der Polymerketten abgebaut werden und Amine und Kohlendioxid freigesetzt werden. Wird die Feuchtigkeit nicht aus den Polyurethanen entfernt, kann es auch zu einer Umlagerung des Polymers, einer Verringerung des Molekulargewichts und einem erheblichen Verlust der physikalischen Eigenschaften kommen.

Eine hydrolytische Degradation vom TPU bei der Spritzgießverarbeitung kann durch kontinuierliche Überwachung der Restfeuchte ausgeschlossen werden. Die untersuchten Treibmittel wurden nicht zusätzlich getrocknet. Beim Einsatz von endothermen Treibmitteln ist neben dem eigentlichen Treibgas CO₂, Wasser ein weiteres Reaktionsnebenprodukt. Der hierbei freigesetzte Anteil an Hydroxyl-Gruppen hat keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Spritzlings gezeigt.

Mit Blick auf die untersuchten Mikrosphären kann nicht abschließend geklärt werden, ob durch eine thermische Degradation Wasser als Reaktionsprodukt freigesetzt wird, welches für die Vergilbung ursächlich ist. Die Rezeptur des Masterbatches ist weitgehend Firmengeheimnis. Als Trägerpolymer kommt EVA zum Einsatz, Treibgas ist Isopentan. Für das Kapselwandmaterial kommen eine Vielzahl an möglichen Materialien in Frage. Für biomedizinische Anwendungen wird laut Fachliteratur als Kapselwandmaterial gerne PVA (Polyvinylalkohol) verwendet. Dieses Material zeigt eine gute chemische Beständigkeit, ist kostengünstig und biokompatibel – und eignet sich unter anderem gut zur kontinuierlichen Freisetzung von wirkstoffbasierten Substanzen [57]. Die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche dem Material diese positiven Werkstoffeigenschaften bedingen, sind aber auch Ursache für die schlechte thermische Beständigkeit. Die Zerset-

zungstemperatur von PVA liegt nahe der Schmelztemperatur, so dass für eine industrielle Verarbeitung auf zusätzliche Verarbeitungshilfsmittel nicht verzichtet werden kann [58]. Bei der thermischen Degradation von Polyvinylalkohol wird vornehmlich Wasser freigesetzt [59]. Dies führt bei ausreichend hoher Konzentration zu einer hydrolytischen Degradation von TPU. Basierend auf der Charakterisierung der Mikrosphären mittels Thermogravimetrie und ein Vergleich der Messdaten mit der Fachliteratur [59] kann ausgeschlossen werden, dass PVA als Kapselwandmaterial eingesetzt wurde.

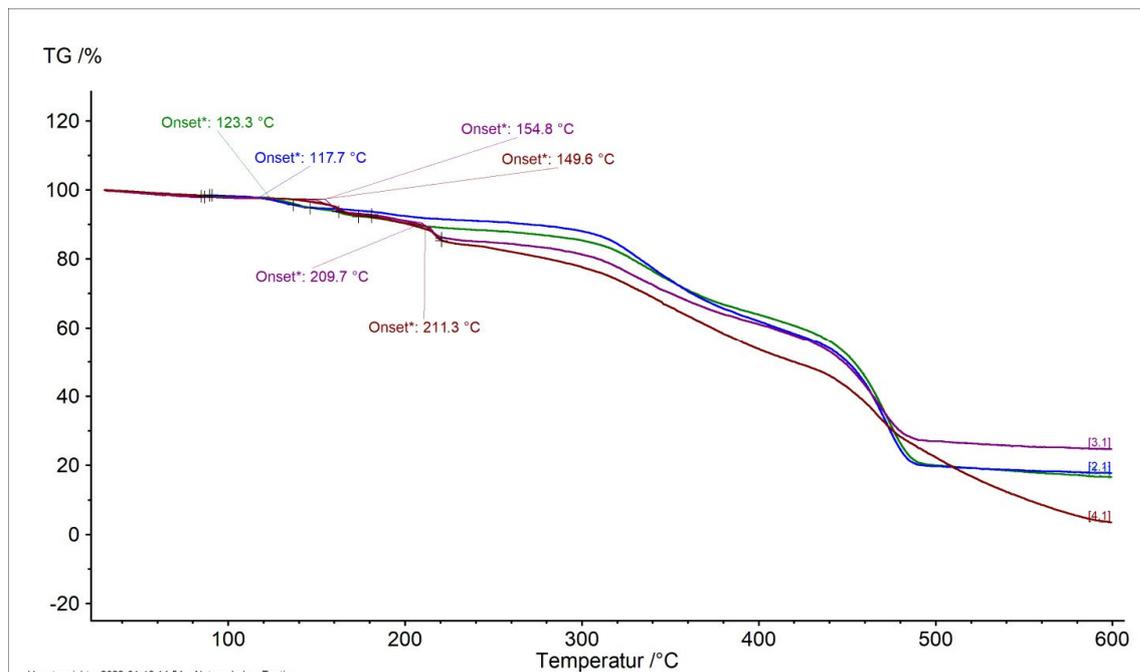


Abbildung 80: Thermogravimetrie-Messung der Treibmittel mit expandierenden Mikrosphären; MS1 (grün + blau), MS2 (lila + rot).

Der Einsatz expandierender Mikrosphären in der Kunststoffverarbeitung setzt hohe Anforderungen an das Kapselwandmaterial. Die Expansionsfähigkeit hängt stark von den Barriere- und mechanischen Eigenschaften der Polymerhülle ab. Es ist wichtig, dass die Polymerhülle das Treibmittel zurückhalten kann und es daran hindert, durch die Hülle zu diffundieren, da sonst das Treibmittel verloren geht und aufgrund eines zu geringen Innendrucks keine Expansion möglich ist. Die Kohäsionseigenschaften der Polymerhülle sind daher von grundlegender Bedeutung. Die Monomere Acrylnitril (ACN) und Vinylidenchlorid (VDC) bilden Homopolymere, die teilkristallin sind und ausgezeichnete Barriereigenschaften haben, aber keine ausreichenden thermoplastischen Eigenschaften für thermisch expandierbare Mikrokugeln.

Die thermoplastischen Eigenschaften sind wichtig, weshalb Copolymere mit Methylmethacrylat (MMA), Methylacrylat (MA) oder Methacrylnitril (MAN) verwendet werden [60]. Zusätzlich werden Vernetzer eingesetzt, welche die Polymerhülle während der Expansion des innenliegenden Treibmittels stabilisieren. Die Herstellung der Treibmittelbeladenen Mikrosphären erfolgt mittels Suspensionspolymerisation [60]. Die Trocknung der Partikel nach der Herstellung erfolgt mit hoher Sorgfalt bei niedriger Temperatur, sodass die getrockneten Partikel einen hohen Feuchtegehalt und einen hohen Anteil an Monomerrückständen aufweisen [61].

Der Masseverlust in den Thermogravimetrie-Aufnahmen deutet auf ein Ausgasen der jeweiligen Treibgase aus den untersuchten Mikrosphären hin. In den Untersuchungen von Chen et. al. wird das hierin untersuchte Isooktan nahezu vollständig an die Umgebung abgegeben. Bei einem Treibmittelgehalt von um die 30 Gew.% erfährt die charakterisierte Probe einen Gewichtsverlust bis 200 °C von rund 24 Gew.%. Im eigenen Forschungsvorhaben betrug der Gewichtsverlust der Isopentan-haltigen Mikrosphären rund 10 Gew.% bis 200 °C bei einem Treibmittelgehalt von 65 Gew.%. Eine thermische Degradation des Kapselwandmaterials erfolgte in den eigenen Untersuchungen oberhalb von 300 °C, bei Chen et. al. startete die Zersetzung bereits bei oberhalb von 200 °C. Dies deutet auf eine Modifizierung bzw. die Zugabe von Additiven zur thermischen Stabilisierung beim untersuchten industriellen Produkt.

Ohne genaue Kenntnis der Materialchemie der untersuchten Mikrosphären erfolgte ein Abgleich der thermischen Reaktionen mit Hilfe der Fachliteratur. Eine abschließende Aussage, ob während der Verarbeitung von expandierenden Mikrosphären Wasser in nennenswerten Mengen freigesetzt wird, kann mittels Gaschromatographie geklärt werden. Das Messverfahren ist bei der ausführenden Forschungseinrichtung nicht vorhanden.

b) Thermische Degradation

Ein thermischer Abbau kann durch die thermische Dissoziation chemischer Bindungen in Makromolekülen ausgelöst werden [62], die durch thermische Verarbeitung oder unter Gebrauchsbedingungen entstehen kann. Freie Radikale, die bei der Thermolyse von Verunreinigungen und Zusatzstoffen entstehen, können ebenfalls zur thermischen Degradation beitragen [63]. Darüber hinaus könnte eine Kombination aus thermischen und mechanischen Effekten die Spaltung von Polymerketten zu Makroalkylradikalen erleichtern, was ein wichtiger auslösender Prozess ist, der zur Bildung von Hydroperoxiden führt, die

eine anschließende Zersetzung verursachen [64]. Dies wäre beispielsweise durch die hohe Scherbelastung während der Spritzgießverarbeitung gegeben.

Zunächst ging es darum auszuschließen, dass die Verfärbungen lediglich für diese TPU-Type M2 auftreten, welche speziell für die Additive Fertigung entwickelt ist.

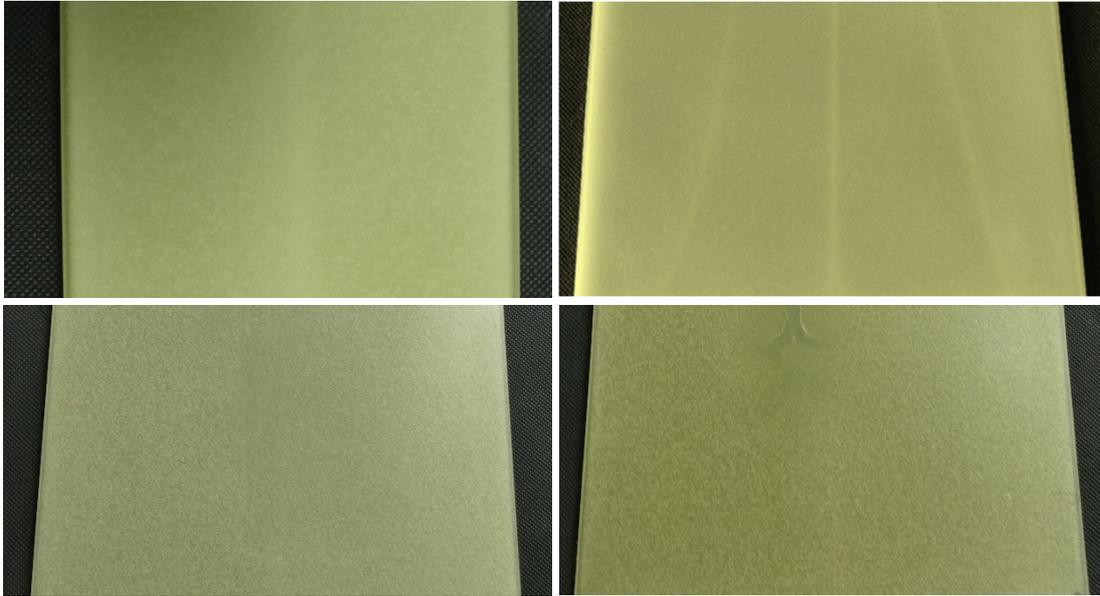


Abbildung 81: Dokumentation der Gelbfärbung beim Schäumen mittels Mikrosphären unter Verwendung verschiedener TPU-Typen; Links oben: M2 (Ether-basiert); Rechts oben: M5 (Ether-basiert); Links unten: M3 (Ester-basiert); Rechts unten: M4 (Ester-basiert)

Ein Ansatz, um diesen Aspekt ausschließen zu können, war die Evaluierung alternativer TPU-Typen von unterschiedlichen Herstellern. Beim untersuchten M2 handelt es sich um ein Ether-basiertes TPU. Auf Polyester basierende TPUs haben eine gute Öl- und Kohlenwasserstoffbeständigkeit, während die auf Polyether basierten TPUs besser für nasse Bedingungen geeignet sind. Der Vergleich mit anderen Ester- als auch Ether-basierten Typen bei gleichen Prozessbedingungen zeigte keinen Einfluss auf die Gelbfärbung der hergestellten Platten.

Auch zeigte kein Material beim Kompaktspritzgießen oder Schäumen mit endothermen oder exothermen Treibmitteln eine Verfärbung, sondern behielten ihre Transparenz.

Im nächsten Schritt wurden alternative Mikrosphären eines anderen Herstellers auf der Spritzgießmaschine verarbeitet. Auch bei diesen Versuchen verfärbten sich die Platten gelb.

Beim Thermoplast-Schaumspritzgießen ist die Spritzgießmaschine zusätzlich mit einer Rückstromsperre, einer Nadelverschlussdüse und einer Spezialschnecke mit zusätzlichen

Mischelementen ausgestattet – um sicher zu stellen, dass das Treibgas homogen gelöst und stabil in der Polymerschmelze vorliegt. Diese zusätzlichen Technologien bedingen aber auch eine erhöhte Scherung und somit eingebrachte Scherwärme. Daher wurde im nächsten Schritt untersucht, ob durch Anpassung der Prozessparameter mit der Zielstellung der Minimierung der Scherung eine Verbesserung der Thermischen Degradation und folglich Vergilbung erzielen kann.

Umfangreiche Versuchsreihen mit Variation der Prozessparameter Einspritzgeschwindigkeit, Staudruck, Schmelztemperatur und Dosiergeschwindigkeit in einem vollfaktoriellen Versuchsplan zeigten keine optische Veränderung. In Summe wurden über alle Materialtypen 80 zusätzliche Versuchsreihen zur Beurteilung von Einflussparametern auf die Verfärbungen durchgeführt.

Durch Zugabe von erhöhten Mengen an physikalischem Treibmittel N_2 wurde untersucht, ob die Viskosität zusätzlich so weit erniedrigt werden kann, dass die Scherbelastung minimal wird. Eine erste Bewertung der Schmelzekuchen beim Ausspritzen zeigte den gewünschten Effekt. Die Gelbfärbung, welche auf eine Degradation hinweist, war weg. Es hat sich jedoch schnell herausgestellt, dass es sich hierbei um eine optische bzw. wissenschaftliche Täuschung handelt. Ursächlich ist das für das Schaumspritzgießen bekannte Phänomen der Silberschlieren. Beim Ausspritzen bzw. während der Formfüllphase tritt an der Schmelzfront Treibfluid aus. Die expandierenden Gasblasen werden in Fließrichtung geschernt und erzeugen den visuellen Eindruck, dass das Bauteil silbrig-weiße Markierungen über die gesamte Oberfläche aufweist. Der Schmelzekuchen von TPU ist auch nach dem Ausspritzen sehr flexibel, sodass er problemlos auseinandergezogen werden kann, um das Innere zu betrachten. Hierbei zeigt sich, dass die helle Farbgebung lediglich Ursache von gestreckten Gasblasen ist.



Abbildung 82: Einfluss der Zugabe von physikalischem Treibmittel auf die Verfärbung von mit expandierenden Mikrosphären beladenen TPU; links: TPU + Mikrosphären; Mitte: TPU + Mikrosphären + N₂; rechts: TPU + Mikrosphären + N₂ – Schmelzekuchen auseinandergezogen.

Um die Scherung noch weiter zu reduzieren, wurde von der Spezialschnecke mit zusätzlichen Mischelementen auf eine Standardschnecke gewechselt. Der umfassende Versuchsplan mit allen Scherrelevanten Prozessparametern wurde erneut durchgeführt – auch hier blieben die Platten gelb.

Zum Abschluss dieser Versuchsreihen, wurde das Restmaterial ausgespritzt und völlig unerwartet waren die ausgespritzten Schmelzekuchen nicht verfärbt, obwohl sie die gleiche Temperatur und Scherung im Aggregat erfahren haben, wie bei den gespritzten Bauteilen.



Abbildung 83: TPU-Schmelzekuchen mit Mikrosphären beladen, Verarbeitung mittels Standardschnecke.

Eine Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit von 50 mm/s auf 200 mm/s zeigte keine Verschlechterung in der optischen Qualität der gespritzten Schmelzekuchen. Die Verfärbung muss erst durch das Einspritzen ins Werkzeug erzeugt werden.

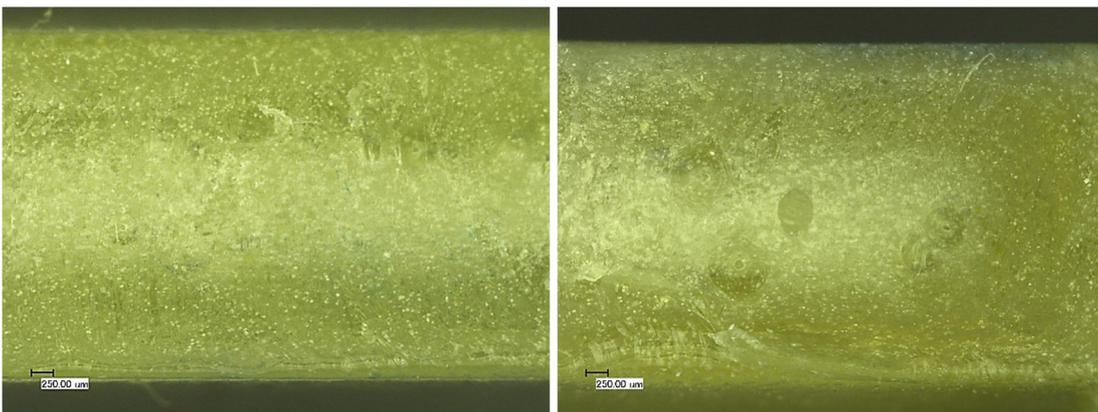


Abbildung 84: Querschnitt einer 4 mm dicken geschäumten Platte aus TPU M2 mit Mikrosphären MS1; Mikroskopie-Aufnahme; links: Bauteilmitte; rechts: Bauteilrand.

Betrachtet man die Schnittkante der mit Mikrosphären gefertigten Platten zeigt sich, dass lediglich die Randzone stark vergilbt ist, während der Kern nicht verfärbt ist. Dies verwundert, da die CT-Aufnahmen zeigen, dass die Poren sich ausschließlich in der Kernzone befinden. Wenn die Verfärbung der TPU-Platte auf die Mikrosphären zurückzuführen ist, sollte dann nicht auch der Bereich um die Mikrosphären gelb sein? Die Anzahl der Mikrosphären in der Fläche ist jedoch auch nicht so groß, dass der weiße Kernbereich auf eine optische Verfälschung zurückzuführen ist.

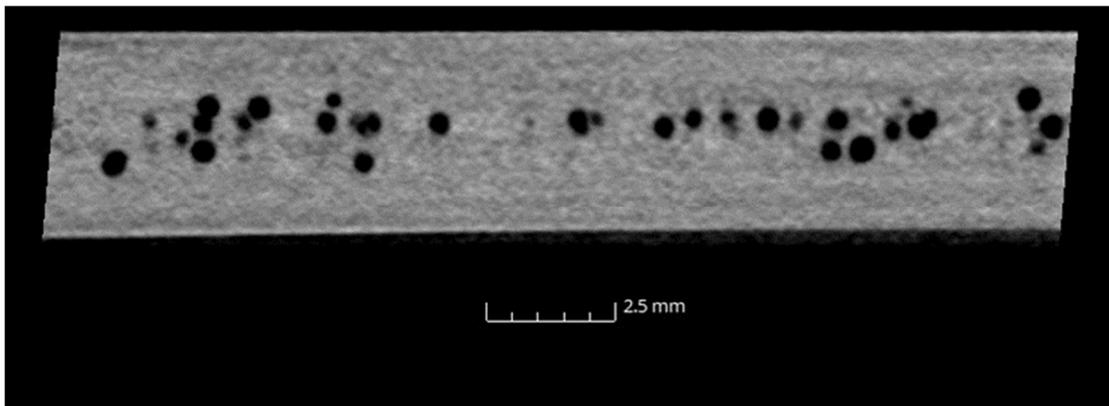


Abbildung 85: Querschnitt einer 4 mm dicken geschäumten Platte aus TPU M2 mit Mikrosphären MS1; CT-Aufnahme.

Um dies näher zu betrachten, wurde von derselben Probe eine Computertomografie-Aufnahme mit sehr hoher Auflösung angefertigt. In den Aufnahmen zeigen sich eine Vielzahl an Mikroporen im Kernbereich. Wirft man einen Blick auf die Bauteilgrenzfläche, so finden sich an der Oberfläche ebenfalls Mikroporen wieder.

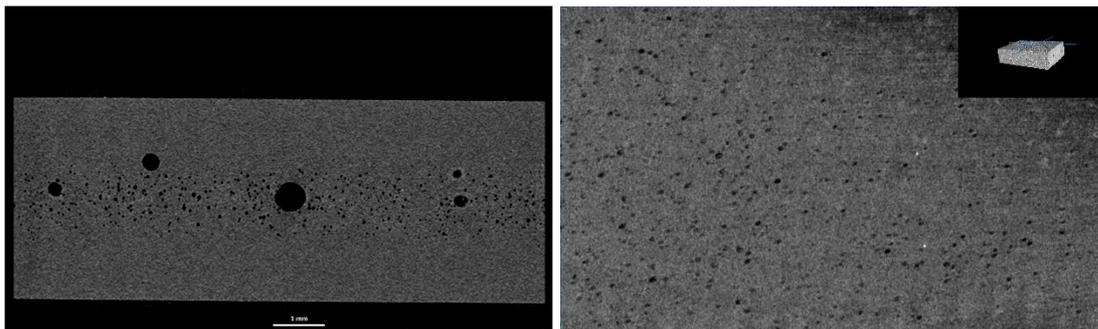


Abbildung 86: CT-Aufnahme mit hoher Auflösung; links: Querschnitt; rechts: Aufnahme in der obersten Ebene des Randbereichs.

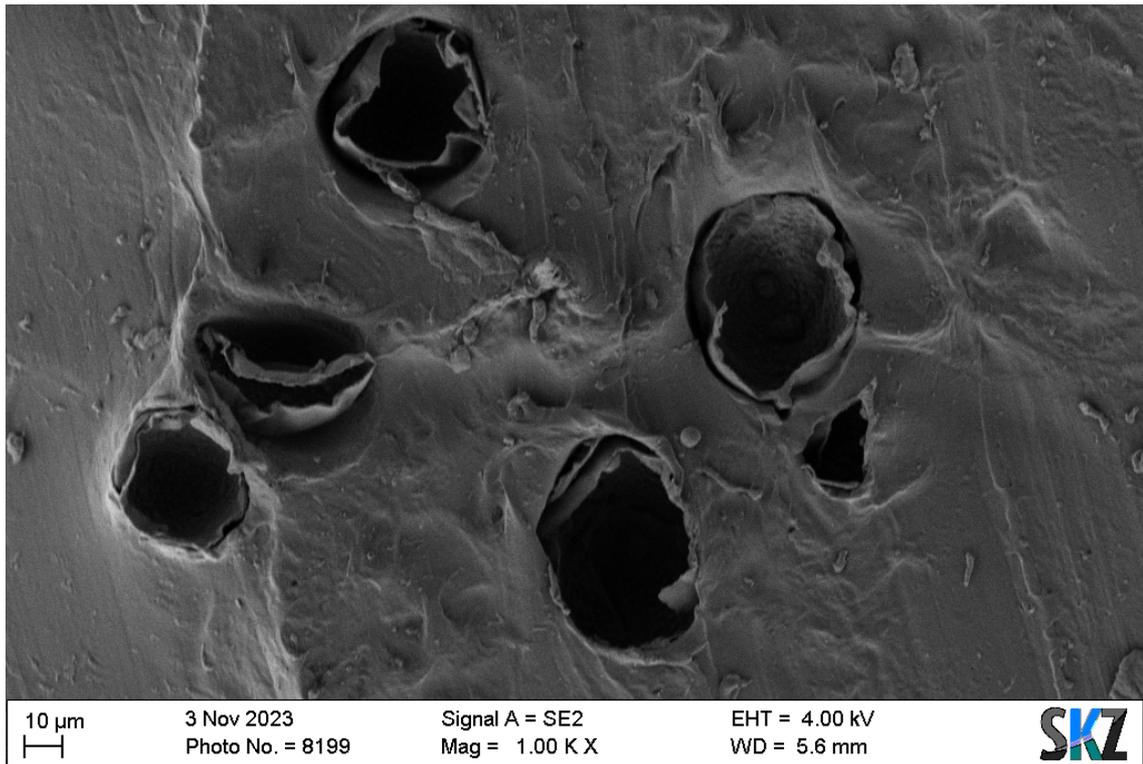


Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; Sekundärelektronen, 1.000-fache Vergrößerung.

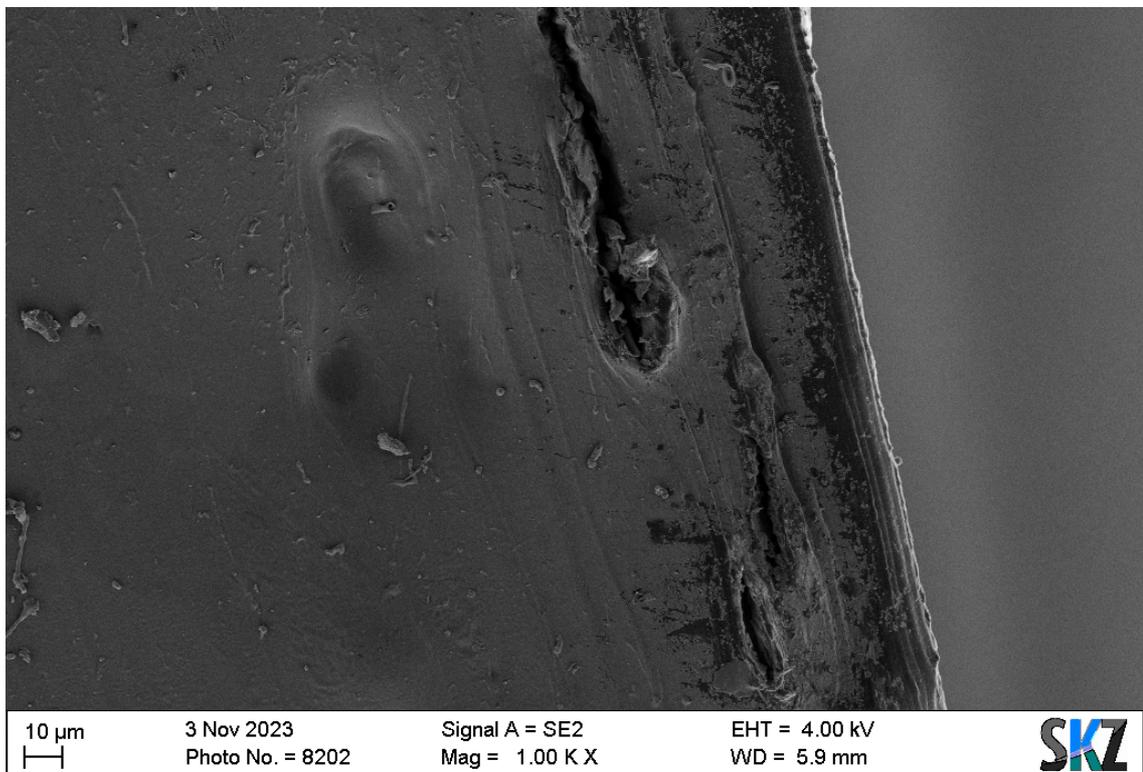


Abbildung 88: REM-Aufnahme von in Fließrichtung gescherzten Mikrosphären; Sekundärelektronen; 1.000-fache Vergrößerung.

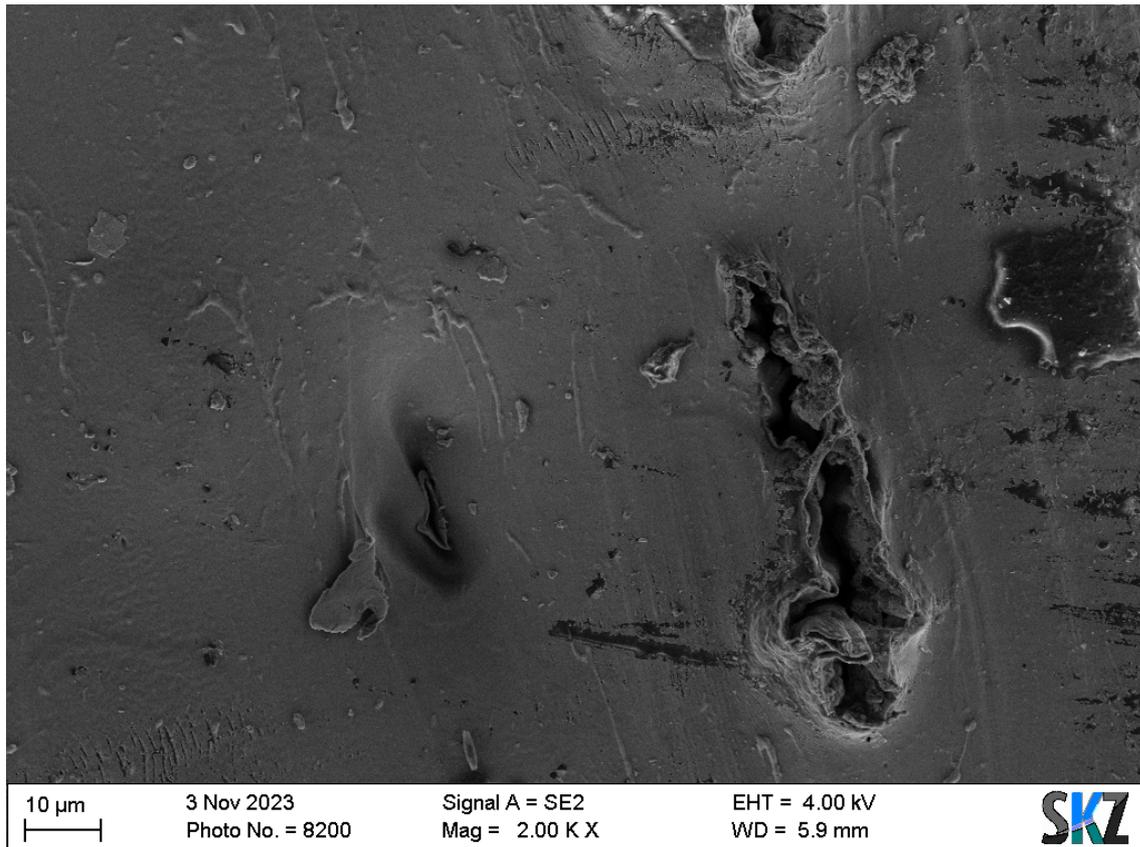


Abbildung 89: Weitere REM-Aufnahme von in Fließrichtung gescherzten Mikrosphären; Sekundärelektronen; 2.000-fache Vergrößerung.

Zur weiteren Charakterisierung wurde mittels Skalpell eine saubere Schnittkante an der Platte erzeugt und die Probe unterm Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Mikrosphären in der Kernzone sind sehr gut zu erkennen. Es besteht keine Haftung zwischen Matrix-Polymer und dem Kapselwandmaterial.

Geht man an die Grenzfläche im Randbereich der Probe, bei der die Computertomografie eine Vielzahl an Mikrometer-großen Poren gezeigt hat, so zeigt sich mittels REM, dass hier über die Fließweglänge kaputt gescherzte Mikrosphären angereichert haben.

Die Ergebnisse aus den Praxisversuchen und den Analysemethoden legen nahe, dass die auftretende Scherung, wenn die Polymerschmelze auf die kalte Werkzeugwand auftrifft, in direktem Zusammenhang steht zur Gelbfärbung der Bauteile in der Randzone.

Um ein besseres Verständnis über die Thermische Beständigkeit sowohl von TPU als auch von den Mikrosphären zu bekommen, wurden Versuche mittels Heizplatte durchgeführt.

Die Heizplatte wurde auf 200 °C aufgeheizt, geringfügig oberhalb der eingestellten Schmelzetemperatur beim Spritzgießen, um der zusätzlich eingebrachten Scherwärme Rechnung zu tragen.

Zunächst wurde das Aufschmelzverhalten vom TPU-Granulat beurteilt. Hier konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Die während des Aufschmelzens auftretenden Blasen in den einzelnen Granulatkörnern kann auf Restfeuchte zurückgeführt werden. Für die Spritzgießversuche wurde immer darauf geachtet, dass das Material sorgfältig getrocknet wurde.



Abbildung 90: Aufschmelzen TPU-Granulat (M2) auf einer Heizplatte.

Eine leichte Gelbfärbung, welche auf Thermische Degradation rückschließen lässt, konnte erst nach einer längeren Verweilzeit von 20 Minuten festgestellt werden.

Als nächstes wurden zwei Sorten Mikrosphären beurteilt – von unterschiedlichen Herstellern. Die Mikrosphären vom ersten Hersteller zeigten ein gut zu kontrollierendes Expansionsvermögen.

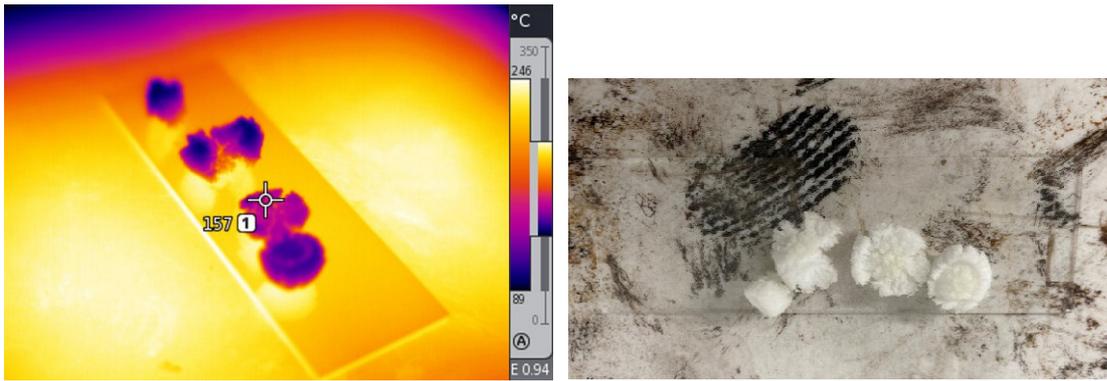


Abbildung 91: Aufschmelzen Mikrosphären (MS1) auf einer Heizplatte; links: Thermografieaufnahme; rechts: Fotografie.

Jedoch zeigte sich bereits innerhalb von 1-2 Minuten eine gelbliche Verfärbung an den Mikrosphären, welche der Heizplatte am nächsten waren.



Abbildung 92: Aufschmelzen Mikrosphären (MS1) auf einer Heizplatte; beginnende Gelbverfärbung.

Es wurden zudem Versuche mit Mikrosphären von einem alternativen Hersteller gefahren. Hier war die Volumenzunahme um ein Vielfaches höher. Zu einer Gelbfärbung kam es im Produkt an den Stellen, welche der Heizplatte am nächsten waren, erst nach 6 Minuten.



Abbildung 93: Aufschmelzen Mikrosphären (Alternative Mikrsphären) auf einer Heizplatte; oben: starke Expansion eines Granulatkorns; unten: beginnende Gelbverfärbung.

Die Struktur, der sich ausbildenden Mikrosphären und die Vergilbungen wurden unterm Mikroskop betrachtet.

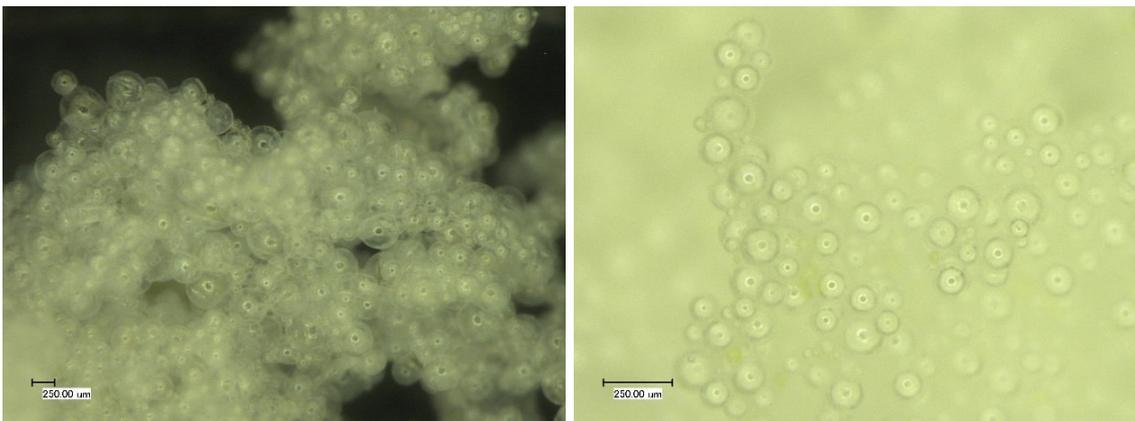


Abbildung 94: Mikroskopische Aufnahme der expandierten Mikrosphären; links: Alternative Mikrosphären; rechts: MS1.

Betrachtet man unter dem Mikroskop die Verfärbungen an den thermisch stark beanspruchten Stellen – so fallen deutliche Unterschiede zwischen beiden Produkten auf.

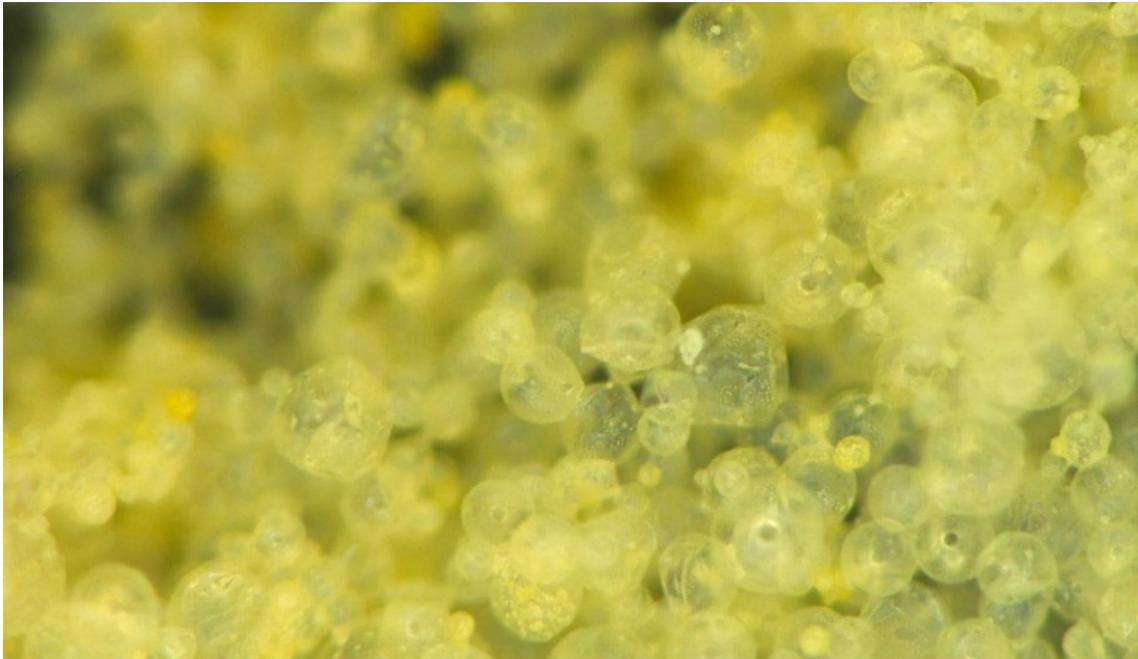


Abbildung 95: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: MS1.



Abbildung 96: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: MS1.

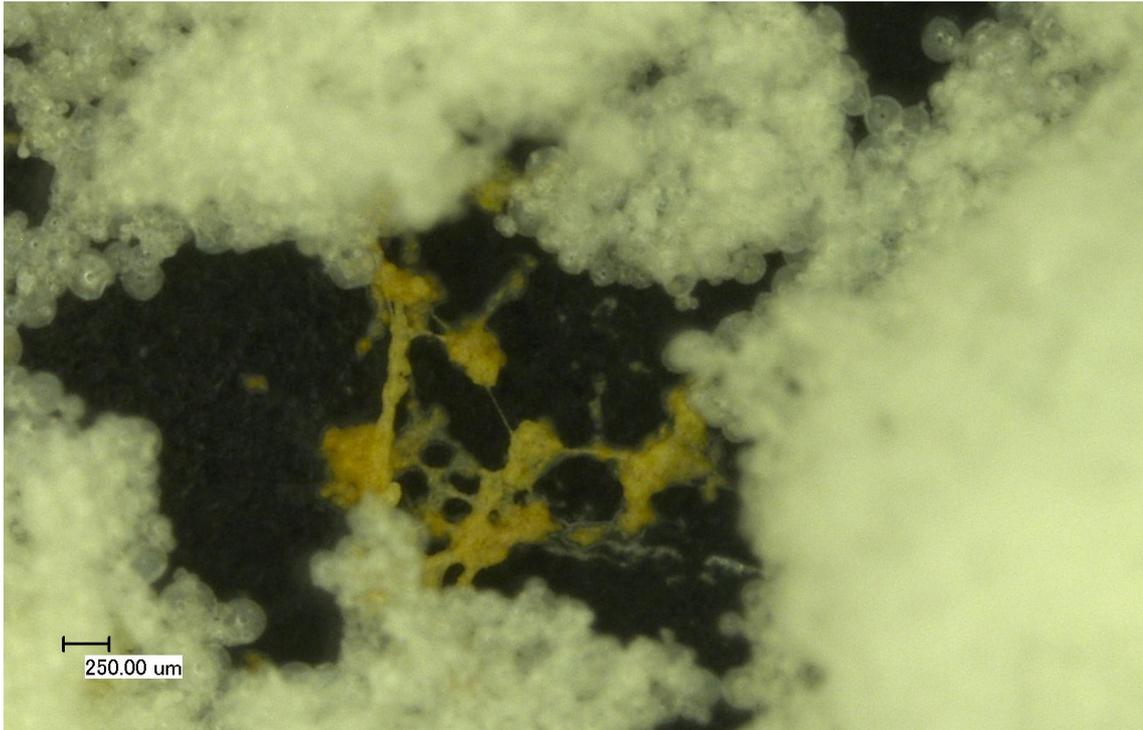


Abbildung 97: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: Alternative Mikrosphären.

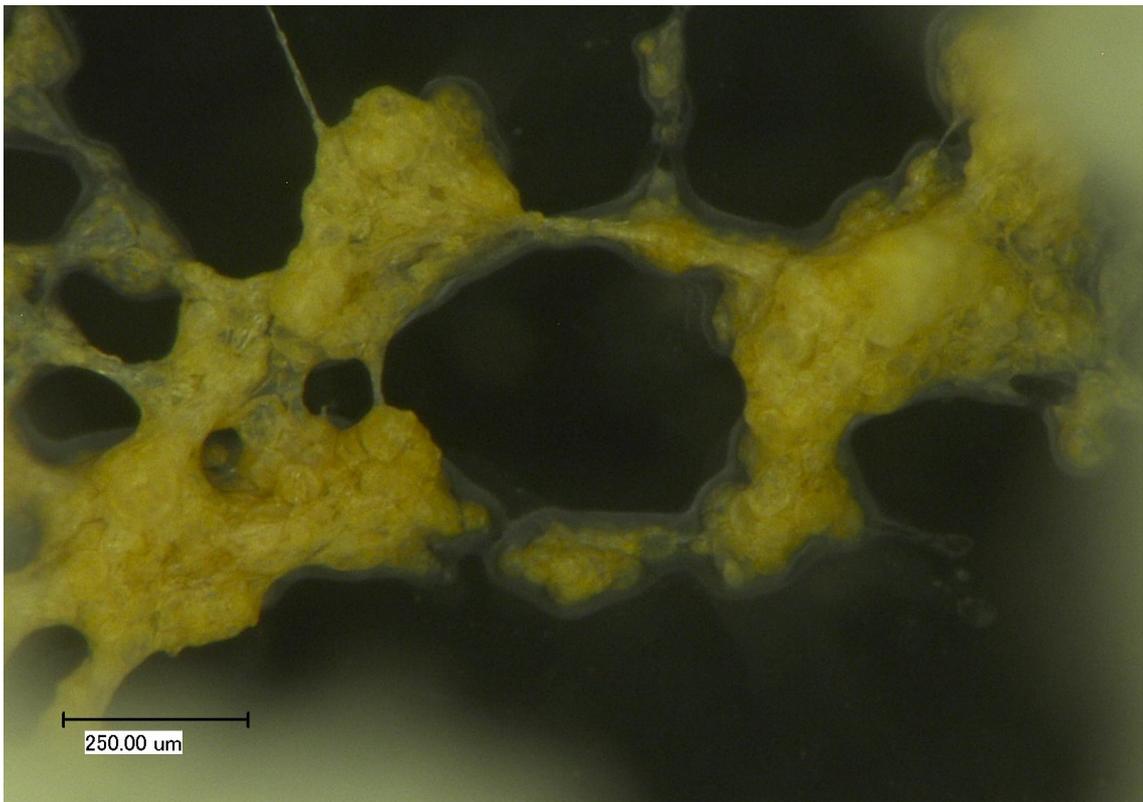


Abbildung 98: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: Alternative Mikrosphären.

Auch wenn die Abbaumechanismen nicht im Detail geklärt werden können, da seitens Treibmittelhersteller keine näheren Informationen zur Zusammensetzung, Modifikationen und Zusätzen von Additiven frei gegeben werden – sieht man zwischen beiden Produkten deutliche Unterschiede im Abbauverhalten. Seitens des Materialherstellers wurde als mögliche Ursache eine für Mikrosphären typische Stabilisierung mit Butylhydroxytoluol (BHT) benannt. Die meisten Mikrosphären werden aus ungesättigten Monomeren hergestellt (Akrylate /Methakrylate), diese wiederum sind in den meisten Fällen durch BHT stabilisiert, um einen unerwünschten Polymerisations-Start der Monomere zu verhindern. BHT ist zwar ein guter Stabilisator, allerdings neigt es gleichzeitig dazu sehr schnell zu vergilben durch Bildung einer Dimerchinonstruktur.

Um zu bewerten, ob es sich bei den Verfärbungen um eine thermische Degradation handelt, wurde sowohl für das TPU M2, als auch die Mikrosphären MS1 eine DSC-OIT-Messung durchgeführt. Bei dieser speziellen Erweiterung einer standardmäßig durchgeführten DSC-Messung wird die Probe unter Schutzgas (N₂) auf eine erhöhte Temperatur erhitzt. Mit Erreichen der Zieltemperatur wird von einer Stickstoffatmosphäre auf eine Sauerstoffatmosphäre umgestellt und die Zeit bestimmt, bis zu der die Probe eine sauerstoffbedingte Reaktion zeigt – die sogenannte Oxidationsinduktionszeit. Diese ist ein relatives Maß für die Oxidationsstabilität und deutet auf einen thermischen Abbau der Probe hin.

Die Messergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen. Das TPU besitzt eine Oxidationsinduktionszeit von 1,2 min – ist folglich ausreichend stabil bei einer Zykluszeit von 60 sec im laufenden Spritzgießprozess. Bei den expandierenden Mikrosphären liegt die Oxidationsstabilität deutlich unterhalb der Zykluszeit und ist somit ursächlich für die Verfärbungen.

Die alternativen Mikrosphären zeigten bei den Untersuchungen auf der Heizplatte eine längere Thermische Stabilität. Mit dieser Aussage ist man zurück an die Schaumspritzgießmaschine gegangen. Bei der Herstellung von mit expandierten Mikrosphären geschäumten Platten verfärbten sich die Proben gelb. Ansätze, um die Scherung im Werkzeug zu reduzieren, wie Erhöhung der Werkzeugtemperatur, Reduzierung der Einspritzgeschwindigkeit und Verwendung eines Formtrennmittels zeigten keine optische Verbesserung.

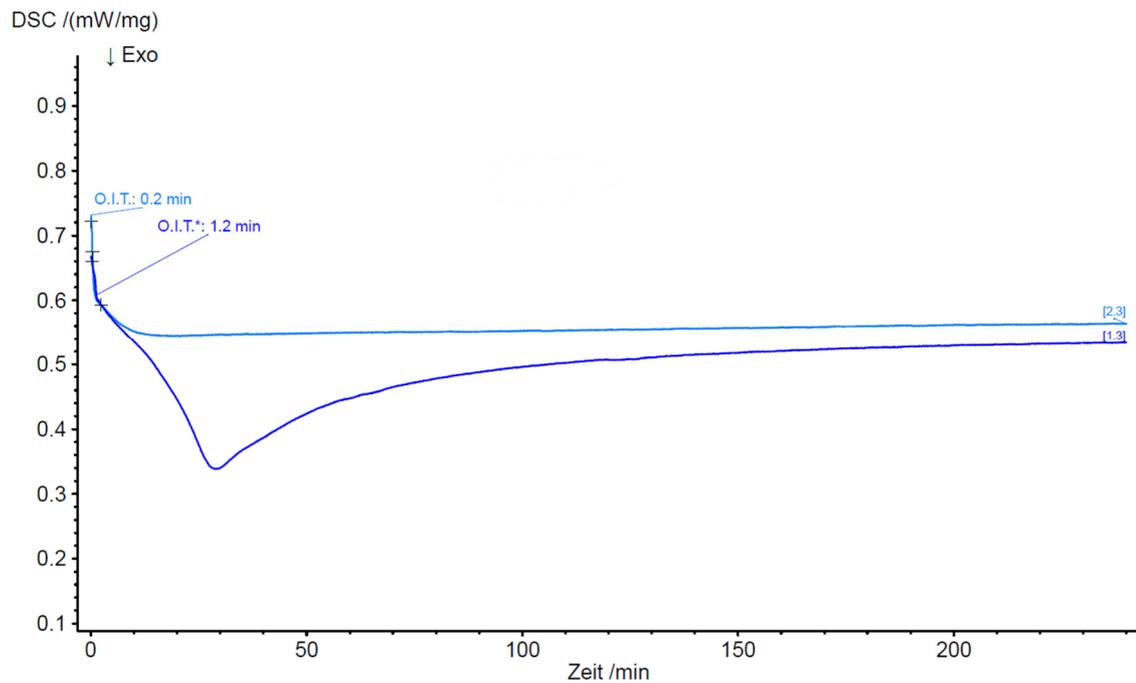


Abbildung 99: DSC-OIT-Messung für das TPU M2 (dunkelblaue Kurve) und die Mikrosphären MS1 (hellblaue Kurve) bei 190 °C.



Abbildung 100: Verfärbung einer gespritzten Platte aus TPU M2 und den alternativen Mikrosphären.

Spritzt man das mit Mikrosphären beladene TPU lediglich aus und betrachtet die Farbgebung im Schmelzekuchen so stellt man keine Verfärbungen fest.

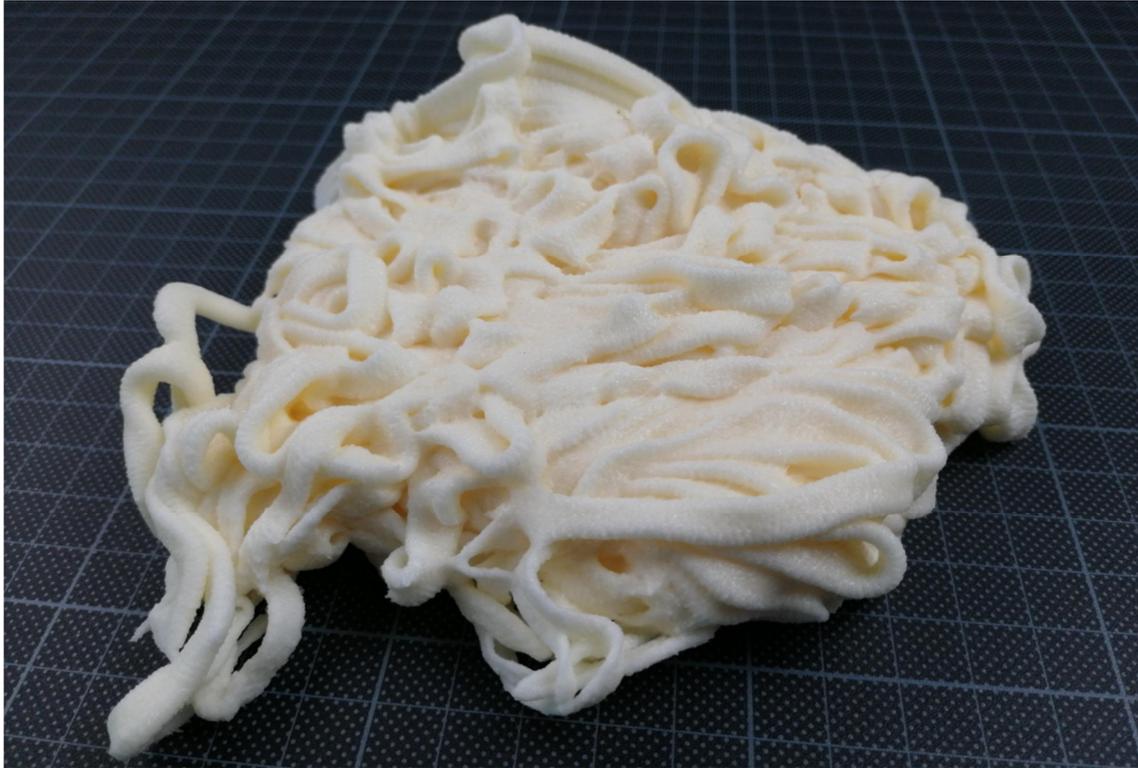


Abbildung 101: Schmelzekuchen aus TPU M2 und die alternativen Mikrosphären.

Dies belegt, dass die Thermische Degradation durch die Mikrosphären verursacht wird, in Folge der im Werkzeug an der kalten Werkzeugwand vorliegenden starken Scherbelastung.

Frick et. al haben die Scherbelastung beim Spritzgießen von Thermoplastischen Polyurethanen auf die mechanischen Eigenschaften untersucht.

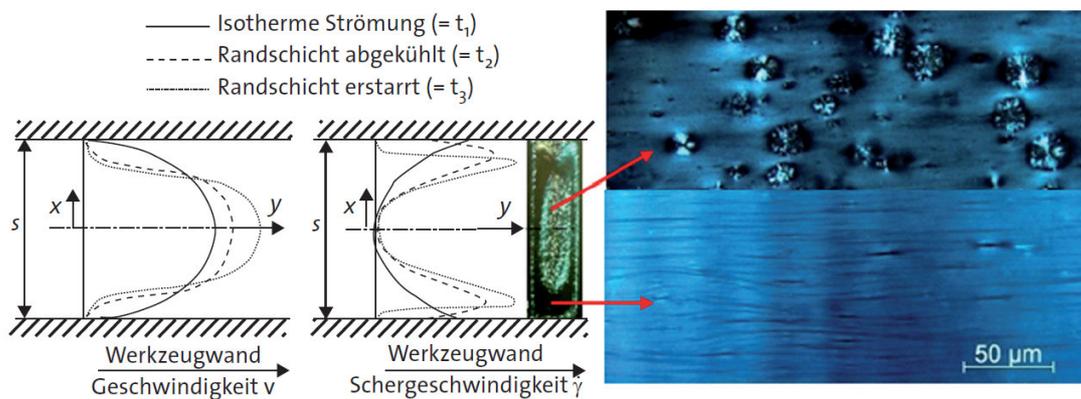


Abbildung 102: Darstellung der Scherströmung für Thermoplastische Polyurethane nach A. Frick [60, 65]

Übersteigt die Temperatur den Kristallitschmelzbereich der Hartsegmente werden die ausgangs großen Hartsegment-Domäne „aufgelöst“ und können im darauffolgenden Abkühlungsprozess nicht wieder zu ihrer Ausgangsform rekristallisieren. Die dann entstehenden Hartsegment -Domänen sind um ein Vielfaches kleiner und weisen eine geringere Kristallitschmelztemperatur auf. Zusätzlich wird die Polymerkette des TPU, infolge hoher thermischer Belastung, abgebaut. Eine ideale Schmelzeverarbeitung verhindert sowohl den Verlust großer Hartsegment -Domänen als auch einen Kettenabbau. Sie ist aufgrund prozessbedingter Scherung und nachfolgender Scherdissipation (d. h. Schererwärmung) nur begrenzt realisierbar, deshalb können in der Praxis inhomogene Gefüge in spritzgegossenen Formteilen aus TPU entstehen. [60]

Durch die im Werkzeug bzw. im Anguss erzeugte hohe Scherdissipation wird lokal die Temperatur beim Einspritzen kurzzeitig stark erhöht, was zu der Thermischen Degradation der Mikrosphären führt.

5.9.4 Schäumen mit chemischen Treibmitteln

Beim Schäumen mit chemischen Treibmitteln wird dem Polymer ein Masterbatch beigelegt, welches aus einem Matrixpolymer, dem Treibmittel selbst und zusätzlichen Additiven wie Nukleierungshilfsmittel oder Zellstabilisatoren. Im industriellen Umfeld werden heutzutage vornehmlich endotherme Treibmittel verwendet, bei denen vorwiegend über eine chemische Reaktion bei erhöhter Temperatur CO₂ freigesetzt wird. Die genaue Rezeptur und Modifikation der Treibmittel unterliegen dem Firmengeheimnis, erschweren es gleichzeitig aber auch in einem wissenschaftlichen Kontext Rückschlüsse aus den Untersuchungen zu ziehen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden beim Spritzgießen zwei endotherme Treibmittel evaluiert. EN2 und EN3. Bei gleichbleibenden Prozessparametern ist die sich ausbildende Schaumstruktur komplett unterschiedlich.

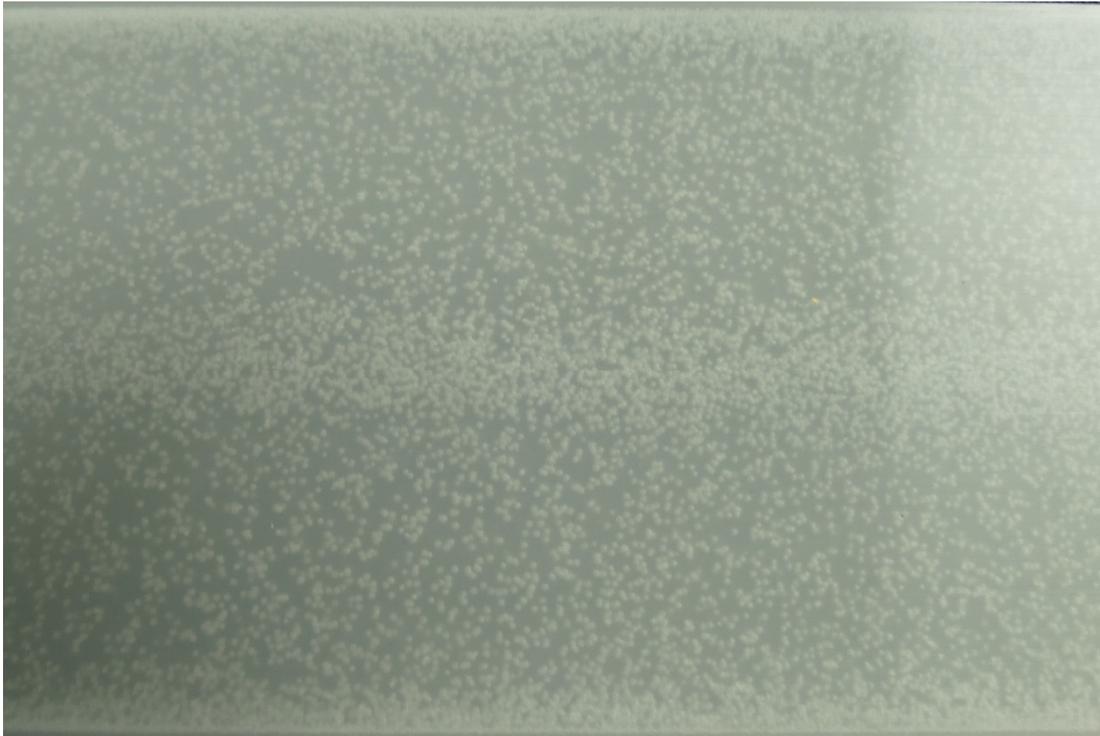


Abbildung 103: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN3, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel.

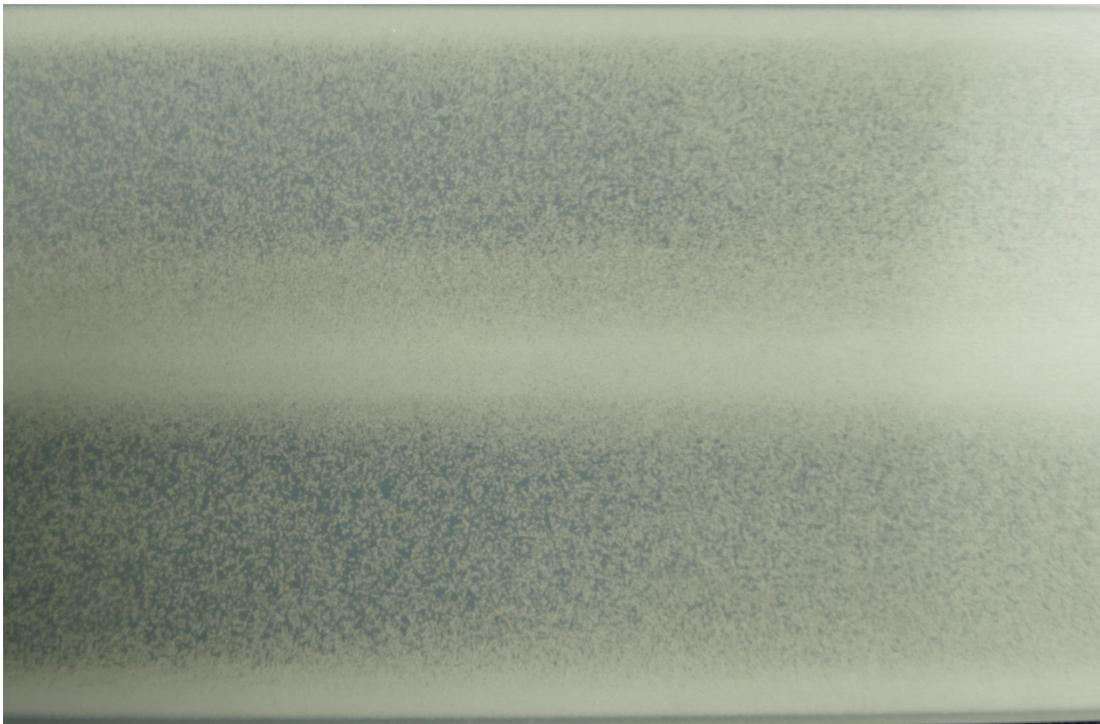


Abbildung 104: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN2, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel.

Die sich ausbildende Schaumstruktur ist beim EN2 deutlich feinporiger. Beide chemische Treibmittel zeigen aber im Vergleich zum Schäumen mit physikalischen Treibmitteln und

Mikrosphären eine sehr gute und gleichmäßige Schaumstrukturbildung. Verfärbungen, welche auf eine Degradation hindeuten, sind unabhängig von den Prozessparametern nicht entstanden.

Die sich ausbildende Schaumstruktur im Querschnitt ist in den folgenden beiden Abbildungen mittels Computertomografie dargestellt

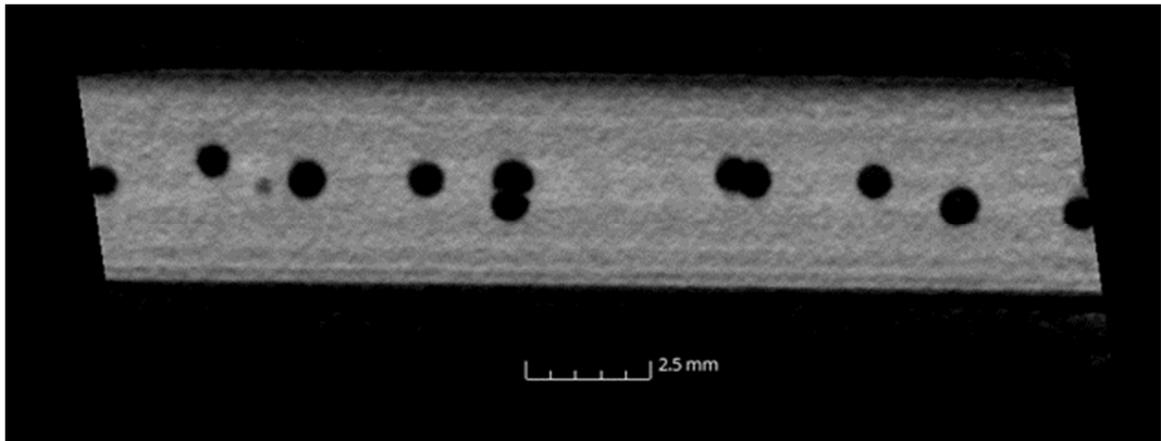


Abbildung 105: CT-Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN3, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel.

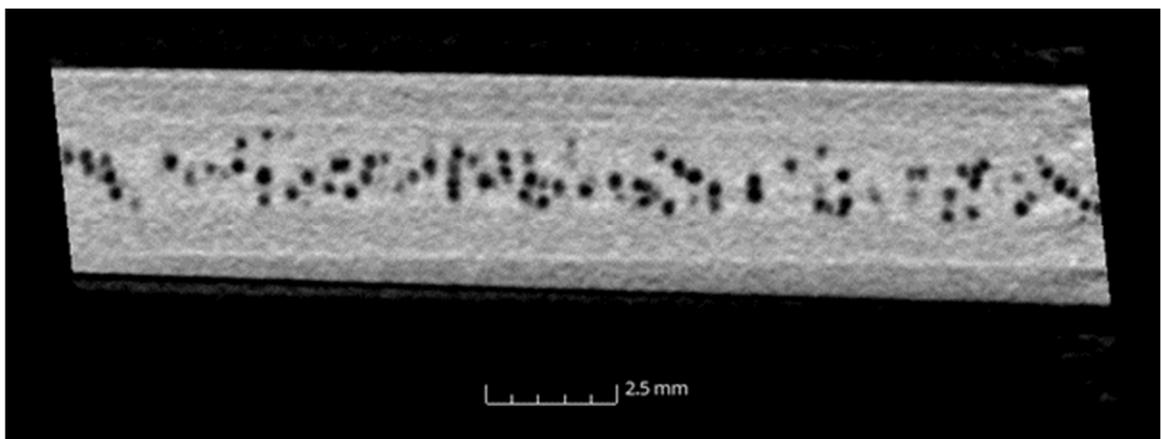


Abbildung 106: CT-Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN2, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel.

Sehr erstaunlich war, dass für beide Treibmittel die sich ausbildenden Schaumstruktur nahezu identisch waren, unabhängig von den gewählten Prozessparameter. Beispielhaft sind die folgenden beiden Abbildungen dargestellt – eine Erhöhung des Staudrucks auf 180 bar (Zentralpunkt liegt bei 120 bar) für EN3, und Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit auf 220 ccm/s (Zentralpunkt liegt bei 150 ccm/s)



Abbildung 107: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN3, Staudruck 180 bar.

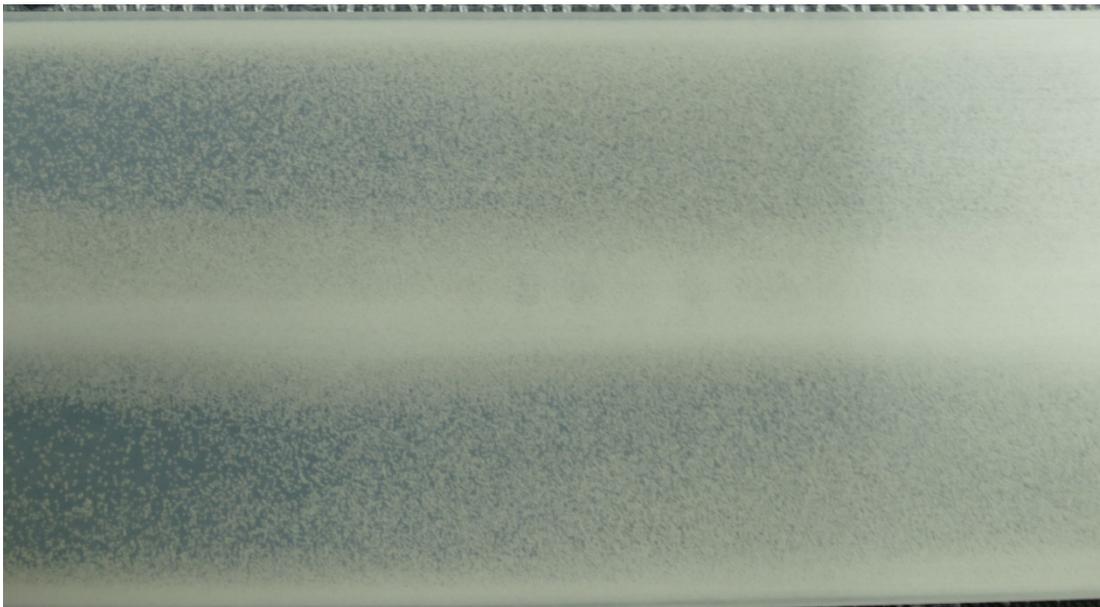


Abbildung 108: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN2, Einspritzgeschwindigkeit 220 ccm/s.

Dies bietet Vorteile in der industriellen Verarbeitung, da Handhabung beider chemischer Treibmittel vornehmlich keinen Prozessschwankungen unterliegt. Die Parameter an der Spritzgießmaschine können dahingehend gewählt werden, dass das Material möglichst wenig geschädigt wird und ein wirtschaftlicher Betrieb gewährleistet ist.

5.9.5 Mechanische Eigenschaften

Beim Schäumen von Kunststoffen bringt man bewusst Defektstellen ein, welche die mechanischen Eigenschaften verändern. Während Eigenschaften wie die Zugfestigkeit abnehmen, verbessern sich die Biegeeigenschaften. Die gemessenen Werte der Zugfestigkeit und Bruchdehnung belegen die Erwartungshaltung. Das Gewicht der geschäumten Platten wurde im Vergleich zu den kompakt gespritzten Platten um rund 8-10 Gew% reduziert, sodass die mechanischen Eigenschaften nur geringfügig von den kompakt gespritzten Proben abweichen. Oberhalb einer Gewichtseinsparung von 10 % fallen die mechanischen Kennwerte stark ab, vgl. Abbildung 109 und Abbildung 110.

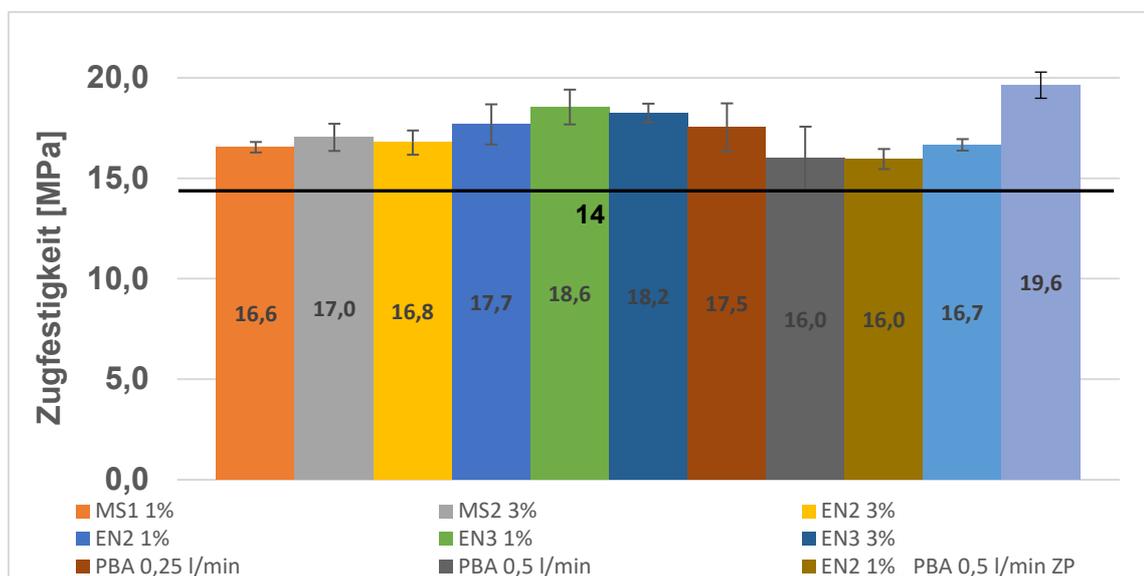


Abbildung 109: Zugfestigkeit in MPa der Spritzgießversuche.

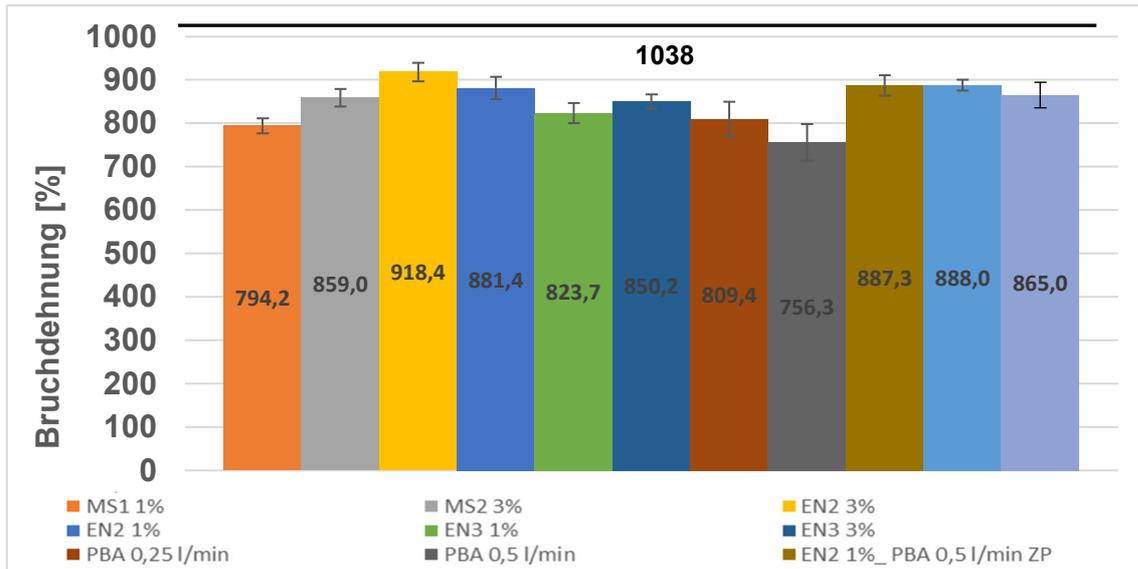


Abbildung 110 Bruchdehnung in % der Spritzgießversuche.

6 Zusammenfassung

Das Schäumen in der additiven Fertigung ist ein Prozess, der zunehmend an Bedeutung gewinnt und bietet eine Vielzahl von Potenzialen und Vorteilen, die die Herstellung von Bauteilen und Produkten mit verbesserten Eigenschaften ermöglichen. Dieser Prozess bezieht sich auf die Integration von Schaumstrukturen in Bauteile, die mittels additiver Fertigungstechnologien hergestellt werden. Ziel ist es, die Dichte des Endprodukts zu reduzieren, ohne dabei die strukturelle Integrität und mechanischen Eigenschaften zu beeinträchtigen.

Der thermoplastische Schaumspritzguss ist in der Kunststoffverarbeitungsindustrie als etabliertes Verfahren anerkannt. Diese Methode kombiniert die Vorteile des Spritzgussverfahrens mit der gezielten Erzeugung von Schaumstrukturen in thermoplastischen Polymeren. Dabei werden in der Regel Treibmittel verwendet, die während des Spritzgussprozesses aufschäumen und so zu einer Schaumbildung im Kunststoff führen. Dieser Prozess bietet mehrere Vorteile, darunter eine Gewichtsreduktion der Bauteile, verbesserte thermische Isolationseigenschaften und eine erhöhte Steifigkeit bei gleichzeitiger Reduzierung des Materialeinsatzes. Aufgrund dieser positiven Eigenschaften findet der thermoplastische Schaumspritzguss breite Anwendung in verschiedenen Branchen, einschließlich der Automobilindustrie, der Verpackungsindustrie und bei der Herstellung von technischen Bauteilen. Die Auswahl geeigneter Treibmittel und die genaue Steuerung der Prozessparameter sind entscheidend für die Qualität der Produkte. Zudem ermöglicht die präzise Kontrolle des Spritzgussprozesses die Herstellung von Bauteilen mit spezifischen Schaumstrukturen und Dichten, um den Anforderungen unterschiedlicher Anwendungen gerecht zu werden.

Das AKF-Verfahren bietet sich in der additiven Fertigung besonders für das Schäumen an, da es die direkte Mischung von Granulat und Treibmittel in einem bestimmten Verhältnis ermöglicht. Im Gegensatz zu herkömmlichen Fertigungsverfahren, bei denen Filamente als Zwischenprodukt hergestellt werden, entfällt bei AKF der spezielle Schritt der Filamentherstellung.

Der Verzicht auf den Filamentherstellungsschritt bietet mehrere Vorteile, darunter eine potenzielle Kostenreduktion, eine höhere Effizienz im Produktionsprozess und die Möglichkeit, die Materialeigenschaften gezielter zu steuern. Durch die Integration von Schaumstrukturen kann das Gewicht von additiv gefertigten Bauteilen reduziert werden.

Dies ist besonders wichtig in Branchen wie Luft- und Raumfahrt, Automobilbau und Leichtbaukonstruktionen.

Es ist jedoch wichtig, die Prozessparameter genau zu kontrollieren und die Materialauswahl sorgfältig zu treffen, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

7 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für kmU und Angaben zur Finanzierbarkeit

Gerade KMU sind oft sehr erfolgreich im Bereich von Nischenprodukten, der Spezialisierung auf die Lösung technologisch anspruchsvoller Fragestellungen sowie Umsetzung kundenindividueller Sonderlösungen. Von den Vorteilen der additiven Fertigungsverfahren wie Wegfall von Werkzeugkosten, verringerter Lagerhaltung, großer Designfreiheit, Individualisierbarkeit, Möglichkeiten zur Funktionsintegration, belastungsoptimierte Gestaltung und ressourceneffiziente Bauteilherstellung etc. profitieren diese Unternehmen deshalb besonders. Jedoch kann dieses Potenzial nur dann optimal erschlossen werden, wenn mit dem gewählten Verfahren Produkte mit hoher Qualität und reproduzierbaren Eigenschaften additiv gefertigt werden können. Ohne geeignete Vorhersagen der Bauteileigenschaften und Gewährleistung der Prozessstabilität ist der Schritt von der Prototypenherstellung zur Fertigung in Kleinserie bis hin zum individualisierten Produkt in Losgröße 1 (Industrie 4.0) mit den derzeit vorhandenen additiven Fertigungsverfahren nicht realisierbar. Für das AKF-Verfahren wird mit den angestrebten Forschungsergebnissen die notwendige Wissensbasis geschaffen.

Durch die Integration von Schaumstrukturen in additiv gefertigten Bauteilen können KMU den Materialeinsatz reduzieren. Dies trägt nicht nur zu Kosteneinsparungen bei, sondern kann auch nachhaltigere und ressourceneffiziente Produkte ermöglichen. Hinzu kommt, dass KMU durch die Verwendung von leichteren und effizienteren Bauteilen die Energieeffizienz ihrer Produkte steigern. Dies ist besonders relevant in Branchen, in denen Energieeinsparungen einen bedeutenden Einfluss auf die Gesamtkosten haben.

Die Anerkennung der AKF-Technologie als vollwertige Fertigungstechnologie ist eher mittelfristig zu erwarten. Der finanzielle Aufwand zur Umsetzung der Forschungsergebnisse ist aktuell noch als vergleichsweise hoch einzuschätzen, sofern die verwendeten Anlagen und notwendige Knowhow nicht bereits beim Anwender zur Verfügung stehen. Soll der Bereich der additiven Fertigung neu aufgebaut werden, entstehen zusätzliche Kosten zur Anschaffung von Maschinen- und Anlagentechnik. Die Investitionen dafür liegen aber in einem ähnlichen Rahmen wie für konventionelle Fertigungsverfahren. Folglich ist auch für KMU eine Umsetzung realisierbar.

Die Integration neuer Erkenntnisse in bestehende und neue Richtlinien und Normen benötigt üblicherweise ca. 5 Jahre, sodass in diesem Bereich mit einer mittelfristigen Umsetzung zu rechnen ist.

Gerade durch das Interesse und die Diskussionen mit den projektbeteiligten Firmen wurde deutlich, dass sich vor allem kleine und mittelständische Unternehmen aus der 3D-Druckbranche und Ingenieurbüros mit beratenden Tätigkeiten durchaus vorstellen können, weitere Forschungsaktivität durchzuführen bzw. zu unterstützen, um wettbewerbliche Informationen und eine Beratungskompetenz zu erhalten. Aufbauend auf den Projektergebnissen können interessierte Unternehmen somit bei Bedarf gezielt weiterführende Versuche vornehmen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungsbeispiele für Schaumstrukturen.	9
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Schäumen [13].	12
Abbildung 3: Darstellung der Prozessschritte beim Schaumspritzgießen [3].	13
Abbildung 4: Darstellung des Expansionsprinzips von Mikrosphären (oben) und Mikroskop-Aufnahmen, nicht expandiert (links unten), expandiert (rechts unten) [21]	15
Abbildung 5: Mikroskopie-Aufnahme eines geschäumten spritzgegossenen TPE. [21]	16
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Löslichkeit eines Gases im Polymer. [24]	18
Abbildung 7: Freie Energie von homogener und heterogener Nukleierung in Abhängigkeit vom Zellradius. [26].....	20
Abbildung 8: Schematische Darstellung einer wachsenden Gasblase mit Radius $R(t)$ und wachsende Polymerhülle mit Radius $S(t)$. Diagramm mit Gaskonzentrationsverlauf $c(r,t)$. [28].....	21
Abbildung 9: Funktionsweise und Aufbau des ARBURG Kunststoff Freeformers. [31]	25
Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme Lay-Fomm 60.....	26
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Expansion → lila: von Mikrosphären; grau: in der Kunststoffmatrix; rot: Grenzfläche (Wang, Xie, ZixiangWeng, Senthil, & Wu, 2016).	26
Abbildung 12: CT-Aufnahme einer geschäumten ABS-Schicht (A), Strang mit farblich markierten Poren (B), ungeschäumte dichte Schicht (C) und Unterfüllung durch Formfaktor-Änderung (D).	28
Abbildung 13: Darstellung der verschiedenen Gruppen von thermoplastischen Elastomeren. [34].....	30
Abbildung 14: AKF-Anlage Freeformer 200-3X von Arburg. [31].....	34
Abbildung 15: Bauraum des Freeformer 200-3X am SKZ.....	34
Abbildung 16: Höhen-Breiten-Verhältnis des Tropfens.....	37
Abbildung 17: Zugstäbe Typ 1A verkürzt im AKF.....	38
Abbildung 18: Zugprüfung links: "glatter" Einsatz rechts: Wellenstruktur.	39

Abbildung 19: Darstellung der während der Versuchsdurchführung verwendeten TSG-Anlage	43
Abbildung 20: Abbildung der in den Versuchen verwendeten Schnecke von Wittmann Battenfeld [Quelle: Wittmann-Battenfeld].....	44
Abbildung 21: Probenentnahme und -bezeichnung der Zugstäbe.....	46
Abbildung 22: Probenentnahme der CT-Proben.....	47
Abbildung 23: REM Aufnahme TPE mit Mikrosphären.....	48
Abbildung 24: DSC M2.....	49
Abbildung 25: DSC MS1.....	50
Abbildung 26: Material-Prüfmaschine Z020 von Zwick/Roell.....	51
Abbildung 27: Darstellung des verkürzten Zugstabtyps 1A nach DIN EN ISO 527-2. [40]	52
Abbildung 28: Mikroskopieaufnahmen von Kunststoffsträngen bei verschiedenen Austrägen von M1.....	54
Abbildung 29: Darstellung von leicht überfüllten Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Austrägen und Formfaktoren.....	56
Abbildung 30: Mikroskopieaufnahmen der Schichtdicken von Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Austrägen und Formfaktoren.....	57
Abbildung 31: CT-Aufnahmen von Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Austrägen und Formfaktoren.....	58
Abbildung 32: CT-Aufnahme von alternativem TPU, Probekörper hergestellt von der Firma Teufel Prototypen GmbH.....	59
Abbildung 33: Überfüllter Quader von M1 mit Parametereinstellungen der Arburg GmbH.....	60
Abbildung 34: CT-Aufnahmen von M1 mit Parametereinstellungen der Arburg GmbH.....	61
Abbildung 35: CT-Aufnahmen von M1 auf zweiter Austragseinheit hergestellt.....	61
Abbildung 36: Darstellung von Probekörpern aus M1 mit unterschiedlichen Formfaktoren.....	63
Abbildung 37: CT-Aufnahme eines Probekörpers mit den Parametern für das qualifizierte M1, Porosität / Defektvolumen: 9 %, Dichte 1,0 g/cm ³	64

Abbildung 38: Quader aus M1 mit verschiedenen Konzentrationen des Mikrosphären Treibmittel MS1.....	65
Abbildung 39: Kunststoffstränge aus M1 mit und ohne Mikrosphären Treibmittel MS1.	66
Abbildung 40: TGA-Messungen der Mikrosphären Treibmittel MS1 (blaue und gelbe Linie) und MS2 (grüne und rote Linie).....	67
Abbildung 41: TGA-Messungen der Endothermen Treibmittel EN2 (grüne und rote Linie) und EN1 (blaue und gelbe Linie).....	67
Abbildung 42: Quader aus M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Temperaturprofilen.....	68
Abbildung 43: Quader aus M1 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Austrägen zur Volumenkompensation.....	69
Abbildung 44: CT-Aufnahme von M1 geschäumt mit MS1, Porosität/Defektvolumen: 20,2 %, Dichte: 0,86 g/cm ³	69
Abbildung 45: Darstellung der Verteilung der Porengrößen von M1, ohne Treibmittel, mit Füllgrad 90 % und mit den verschiedenen Treibmitteln.....	71
Abbildung 46: Vergleich der E-Module von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.....	73
Abbildung 47: Vergleich der Zugfestigkeiten von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.....	74
Abbildung 48: Vergleich der Bruchdehnungen von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.....	75
Abbildung 49: Vergleich der Druckfestigkeiten bei 90 % Stauchung von M1, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.....	76
Abbildung 50: Darstellung von Probekörpern aus M2 mit unterschiedlichen Formfaktoren.....	78
Abbildung 51: CT-Aufnahme von M2 mit Austrag 60 %, Formfaktor 1,240 und Schichtdicke 0,2 mm.....	78
Abbildung 52: Kunststoffstränge aus M2 mit und ohne Mikrosphären Treibmittel MS1.	80

Abbildung 53: Quader aus M2 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Temperaturprofilen.....	81
<i>Abbildung 54: Quader aus M2 mit Mikrosphären Treibmittel MS1 bei verschiedenen Austrägen zur Volumenkompensation.</i>	<i>81</i>
Abbildung 55: CT-Aufnahme von M2 geschäumt mit MS1, Porosität/Defektvolumen: 12,6 %, Dichte: 0,90 g/cm ³	82
Abbildung 56: Darstellung der Verteilung der Porengrößen von M2, ohne Treibmittel, mit Füllgrad 90 % und mit den verschiedenen Treibmitteln.....	83
Abbildung 57: Vergleich der E-Module von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.	85
Abbildung 58: Vergleich der Zugfestigkeiten von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.	86
Abbildung 59: Vergleich der Bruchdehnungen von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.	87
Abbildung 60: Vergleich der Druckfestigkeiten bei 90 % Stauchung von M2, ohne Treibmittel, mit reduziertem Füllgrad und mit den verschiedenen Treibmitteln.	88
Abbildung 61: Trockenanlage der Arburg GmbH für den AKF.	90
Abbildung 62: CT-Aufnahme von M1, Formfaktor: 1,20, Porosität / Defektvolumen: 1,90 %.....	91
Abbildung 63: CT-Aufnahme von M2, Formfaktor: 1,215, Porosität / Defektvolumen: 2,83 %.....	91
Abbildung 64: Zugfestigkeit in MPa M2 mit 3 % Treibmittel EN3.	92
Abbildung 65: Bruchdehnung in % M2 mit 3 % Treibmittel EN3.	93
Abbildung 66: Zugfestigkeit in MPa M2 mit 3 % Treibmittel EN3.	93
Abbildung 67: Bruchdehnung in % M2 mit 3 % Treibmittel EN3.	94
Abbildung 68: CT-Aufnahme von getrockneten M2 (links) und geschäumtes M2 mit 3% Treibmittel EN3 (rechts).	94
Abbildung 69: links: Ausbildung großer Vakuolen in physikalisch geschäumten TPU (M2), bei einem Fluidfluss von 0,3 l/ Zyklus; rechts: Ausbildung von BlowUps in physikalisch geschäumten TPU (M6).	96

Abbildung 70: links: starke Expansion der physikalisch geschäumten TPU-Platte nach dem Öffnen des Werkzeugs – hier im direkten Vergleich mit einer kompakt gespritzten Platte; rechts: starker Verzug und Ausbildung von BlowUps durch das nachträgliche Aufschäumen bei einem physikalisch geschäumten Bauteil.	97
Abbildung 71: TPU M2, physikalisch geschäumt; links: Einspritzgeschwindigkeit: 140 ccm/s, Staudruck: 120 bar; Mitte: Einspritzgeschwindigkeit: 220 ccm/s, Staudruck: 120 bar; rechts: Einspritzgeschwindigkeit: 140 ccm/s, Staudruck: 180 bar.	98
Abbildung 72: links: M6 physikalisch geschäumt; rechts: M3 physikalisch geschäumt bei gleichen Prozessbedingungen.	99
Abbildung 73: links: M6 chemisch geschäumt mit dem endothermen Treibmittel EN3; rechts: Vergleich hinsichtlich Maßhaltigkeit chemisch geschäumte Platte mit kompakt gespritzter Platte.	99
Abbildung 74: Darstellung der sich ausbildenden Schaumstruktur in Abhängigkeit des Treibgases N ₂ , CO ₂ sowie N ₂ + CO ₂ ; links: Fotografie des Probekörpers; rechts: CT-Aufnahme im Querschnitt (TPU: M2; chemisches Treibmittel: EN2.	102
Abbildung 75: Schematische Darstellung des Schaumspritzgießens bei Unterfüllung des Werkzeugs und durch das Sonderverfahren Präzisionsöffnen.	104
Abbildung 76: Physikalisch Schäumen mittels Präzisionsöffnen von TPU M2; oben: Dichte der Platte 0,39 g/cm ³ ; Mitte: Dichte der Platte 0,59 g/cm ³ ; unten: Dichte der Platte 0,94 g/cm ³ ;.....	105
Abbildung 77: Computertomografie-Aufnahme des Querschnitts einer mit Mikrosphären (MS1) geschäumten TPU-Platte aus M2.	106
Abbildung 78: Aufnahme einer mit Mikrosphären (MS1) geschäumten TPU-Platte aus M2.	107
Abbildung 79: Computertomografie-Aufnahme des Querschnitts einer mit Mikrosphären (MS2) geschäumten TPU-Platte aus M2.	107
Abbildung 80: Thermogravimetrie-Messung der Treibmittel mit expandierenden Mikrosphären; MS1 (grün + blau), MS2 (lila + rot).....	110
Abbildung 81: Dokumentation der Gelbfärbung beim Schäumen mittels Mikrosphären unter Verwendung verschiedener TPU-Typen; Links oben: M2 (Ether-basiert); Rechts oben: M5 (Ether-basiert); Links unten: M3 (Ester-basiert); Rechts unten: M4 (Ester-basiert)	112

Abbildung 82: Einfluss der Zugabe von physikalischem Treibmittel auf die Verfärbung von mit expandierenden Mikrosphären beladenen TPU; links: TPU + Mikrosphären; Mitte: TPU + Mikrosphären + N2; rechts: TPU + Mikrosphären + N2 – Schmelzekuchen auseinandergezogen.	114
Abbildung 83: TPU-Schmelzekuchen mit Mikrosphären beladen, Verarbeitung mittels Standardschnecke.	115
Abbildung 84: Querschnitt einer 4 mm dicken geschäumten Platte aus TPU M2 mit Mikrosphären MS1; Mikroskopie-Aufnahme; links: Bauteilmitte; rechts; Bauteilrand.	115
Abbildung 85: Querschnitt einer 4 mm dicken geschäumten Platte aus TPU M2 mit Mikrosphären MS1; CT-Aufnahme.	116
Abbildung 86: CT-Aufnahme mit hoher Auflösung; links: Querschnitt; rechts: Aufnahme in der obersten Ebene des Randbereichs.	116
Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; Sekundärelektronen, 1.000-fache Vergrößerung.	117
Abbildung 88: REM-Aufnahme von in Fließrichtung geschernten Mikrosphären; Sekundärelektronen; 1.000-fache Vergrößerung.	117
Abbildung 89: Weitere REM-Aufnahme von in Fließrichtung geschernten Mikrosphären; Sekundärelektronen; 2.000-fache Vergrößerung.	118
Abbildung 90: Aufschmelzen TPU-Granulat (M2) auf einer Heizplatte.	119
Abbildung 91: Aufschmelzen Mikrosphären (MS1) auf einer Heizplatte; links: Thermografie-Aufnahme; rechts: Fotografie.	120
Abbildung 92: Aufschmelzen Mikrosphären (MS1) auf einer Heizplatte; beginnende Gelbverfärbung.	120
Abbildung 93: Aufschmelzen Mikrosphären (Alternative Mikrosphären) auf einer Heizplatte; oben: starke Expansion eines Granulatkorns; unten: beginnende Gelbverfärbung.	121
Abbildung 94: Mikroskopische Aufnahme der expandierten Mikrosphären; links: Alternative Mikrosphären; rechts: MS1.	121
Abbildung 95: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: MS1.	122
Abbildung 96: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: MS1.	122

Abbildung 97: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: Alternative Mikrosphären.....	123
Abbildung 98: Gelbverfärbung an expandierten Mikrosphären; Produkt: Alternative Mikrosphären.....	123
Abbildung 99: DSC-OIT-Messung für das TPU M2 (dunkelblaue Kurve) und die Mikrosphären MS1 (hellblaue Kurve) bei 190 °C.....	125
Abbildung 100: Verfärbung einer gespritzten Platte aus TPU M2 und die alternativen Mikrosphären.....	125
Abbildung 101: Schmelzekuchen aus TPU M2 und die alternativen Mikrosphären. ..	126
Abbildung 102: Darstellung der Scherströmung für Thermoplastische Polyurethane nach A. Frick [60, 65]	126
Abbildung 103: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN3, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel....	128
Abbildung 104: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN2, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel....	128
Abbildung 105: CT-Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN3, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel.	129
Abbildung 106: CT-Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN2, Zugabe von 3 Gew% Treibmittel.	129
Abbildung 107: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN3, Staudruck 180 bar.....	130
Abbildung 108: Aufnahme der sich ausbildenden Schaumstruktur beim Schäumen von TPU M2 mit dem chemischen Treibmittel EN2, Einspritzgeschwindigkeit 220 ccm/s.	130
Abbildung 109: Zugfestigkeit in MPa der Spritzgießversuche.	131
Abbildung 110: Bruchdehnung in % der Spritzgießversuche.....	132

Literaturverzeichnis

- [1] 3DHubs, "3D printing trends 2020: Industry highlights and market trends", 2021.
- [2] Frost & Sullivan, "Impact of Additive Manufacturing (3D/4D Printing) on the Global Energy Sector: Utilizing Additive Manufacturing Technology to Drive a New Wave of Innovation", 2018.
- [3] V. Altstädt, *Thermoplast-Schaumspritzgießen*, 1. Aufl. München: Hanser, 2010. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/book/10.3139/9783446425743>
- [4] Jashi Mohan, *Polymer Foams Market*. [Online]. Verfügbar unter: <https://jashimohan01.medium.com/polymer-foams-market-size-usd-155-01-82ec027d1f5d> (Zugriff am: 13. Oktober 2021).
- [5] A. Forés-Garriga, M. A. Pérez, G. Gómez-Gras und G. Reyes-Pozo, "Role of infill parameters on the mechanical performance and weight reduction of PEI Ultem processed by FFF", *Materials & Design*, Jg. 193, S. 108810, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108810.
- [6] F. Thiesse *et al.*, "Economic Implications of Additive Manufacturing and the Contribution of MIS", *Bus Inf Syst Eng*, Jg. 57, Nr. 2, S. 139–148, 2015, doi: 10.1007/s12599-015-0374-4.
- [7] D. Klempner, Hg., *Handbook of polymeric foams and foam technology*, 2. Aufl. Munich, Cincinnati: Hanser; Hanser Gardener, 2004.
- [8] J. W. Lee, C. B. Park und S. G. Kim, "Reducing Material Costs with Microcellular/Fine-celled Foaming", *Journal of Cellular Plastics*, Jg. 43, 4-5, S. 297–312, 2007, doi: 10.1177/0021955X07077601.
- [9] S. Wong, J. W. Lee, H. E. Naguib und C. B. Park, "Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Injection Molded Thermoplastic Polyolefin (TPO) Cellular Foams", *Macromolecular Materials and Engineering*, Nr. 293, S. 605–613, 2008, Art. no. 7. [Online]. Verfügbar unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mame.200700362>
- [10] A. Gebhardt, *Additive Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*, 5. Aufl. München: Hanser, 2016.
- [11] M. Süß, B. Richter, C. Schöne und R. Stelzer, "Potenzial- und Kostenabschätzung für die pulverbettbasierte additive Fertigung auf Basis von Entwurfsvariablen" in *Proceedings of the 16th Rapid.Tech Conference: Erfurt, Germany, 25-27 June*, M. Kynast, M. Eichmann und G. Witt, Hg., Carl Hanser Verlag, 2019, S. 61–74.
- [12] S. Teufelhart, "Belastungsoptimiertes Design von Gitterstrukturen für die additive Fertigung nach dem bionischen Prinzip der kraftflussgerechten Gestaltung" Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität München, 2016.
- [13] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [14] W. Schuler, "Leichtbau in der Automobilindustrie unter besonderer Betrachtung des Schaumspritzgießens" Diplomarbeit, 2015.

- [15] A. Handschke und J. Mitzler, "Physikalisches Schäumen ganz leicht gemacht", *Kunststoffe*, Okt. 2012, 2012.
- [16] J. Schüder, "Untersuchung des Einflusses von Prozessparametern auf das Schäumen von Wood-Polymer-Composites im Spritzgussprozess" Masterarbeit, 2019.
- [17] BAYER AG, "Treibmittel für die Verschäumung von Bayblend®: ATI 840 d,e", BAYER - Geschäftsbereich Kunststoffe, Anwendungstechnische Information, 16. Jan. 1995.
- [18] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, *Treibmittel Azodicarbonamid in Gläschendeckeln ab 2. August verboten - Bundesrat verabschiedet Änderungen in der Bedarfsgegenständeverordnung (BMVEL Pressemitteilung vom 8. Juli 2005)*. Berlin, 2005.
- [19] V. Altstädt und A. Mantey, *Thermoplast-Schaumspritzgießen*. München: Hanser, 2010.
- [20] Andreas Braun, "Verfahrensentwicklung von physikalisch geschäumten Polypropylenplatten für den Einsatz als Kernmaterial von Sandwichverbunden", Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011. [Online]. Verfügbar unter: <https://pure.unileoben.ac.at/portal/files/1844052/AC08548299n01vt.pdf>
- [21] Klaus Rosskoth, "Elastische Leichtgewichte erzeugen", *Kunststoffe*, Nr. 02, S. 68–71, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.kunststoffe.de/a/fachartikel/elastische-leichtgewichte-erzeugen-259670>
- [23] Jens Stange, "Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur" Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2006.
- [24] D. F. Baldwin, "Microcellular polymer processing and the design of a continuous sheet processing system" Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1994.
- [25] Vipin Kumar, "Process Synthesis for manufacturing microcellular thermoplastic parts: a case study in axiomatic design" Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1988.
- [26] Quan Huang, "Lösemittelfreie Herstellung von porösen polymeren Membranen durch Schaumextrusion" Dissertation, Institut für Chemie, Universität Hamburg, Hamburg, 2000.
- [27] J. S. Colton, "The nucleation of microcellular thermoplastic foam" Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1985.
- [28] A. Arefmanesh, S. G. Advani und E. E. Michaelides, "A numerical study of bubble growth during low pressure structural foam molding process", *Polymer Engineering and Science*, Nr. 30, S. 1330–1337, 1990.
- [29] SKZ - KFE gGmbH, "Das FLM-Verfahren"
- [30] SKZ - KFE gGmbH, "Mission Additive Fertigung - Basiswissen 3D-Druck: Was ist der Unterschied zwischen FDM, FLM und FFF?", 2021.

- [31] Arburg Holding GmbH und Co. KG, "Freeformer: Additive Fertigung - frei gedacht" [Online]. Verfügbar unter: https://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/Mediathek/Prospekte/ARBURG_freeformer_680835_de.pdf. Zugriff am: 5. April 2022.
- [32] K. Parthy, "How to measure a precise warp value?: for benchmarking 3d printing filaments", 2015.
- [33] P. Eyerer, Hg., *Polymer engineering: Technologien und Praxis ; mit 155 Tabellen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
- [34] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, 3. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [35] H. Saechtling und E. Baur, *Saechtling-Kunststoff-Taschenbuch*, 31. Aufl. München: Hanser, 2013.
- [38] Arburg Holding GmbH und Co. KG, "Arburg Kunststoff Freiformen Material-Qualifizierung", 2019.
- [39] M. Baumeister, "Vergleichende Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von konventionell und additiv gefertigten Kunststoffteilen aus PA12 und ABS" Bachelorarbeit, Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt, Würzburg, 2017.
- [40] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN EN ISO 527-2, Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 2, Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012)*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2020.
- [41] Q. Sun, G. Rizvi, C. Bellehumeur und P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments", *Rapid Prototyping Journal*, Nr. 12, 2008. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/13552540810862028/full/html>
- [42] Amin Shabani, Amir Fathi und Volker Altstädt, "Thermoplastic polyurethane foams: From autoclave batch foaming to bead foam extrusion", 2020.
- [43] Walter Michaeli und Robert Heinz, "Foam extrusion of thermoplastic polyurethanes (TPU) using CO₂ as a blowing agent", 2000.
- [44] Hrishikesh Kharbas, Jason D McNulty, Thomas K. Ellingham und Cyrus Thompson, "Comparative study of chemical and physical foaming methods for injection-molded thermoplastic polyurethane", 2017.
- [45] Bichi Chen, "Supercritical Fluid Microcellular Foaming of High-Hardness TPU via a Pressure-Quenching Process: Restricted Foam Expansion Controlled by Matrix Modulus and Thermal Degradation", 2022.
- [46] Gaojian Wu, "A review of thermoplastic polymer foams for functional applications", 2021.
- [47] Chengbiao Ge, Shiping Wang und Wentao Zhai, "Influence of cell type and skin-core structure on the tensile elasticity of the microcellular thermoplastic polyurethane foam", 2019.

-
- [48] Wei Peng Zhong, Zhen Yu, Tongyu Zhu und Yongxian Zhao, "Influence of different ratio of CO₂/N₂ and foaming additives on supercritical foaming of expanded thermoplastic polyurethane", 2022.
- [49] Anson Wong, Lun Howe Mark, M. Hasan und C.B. Park, "The synergy of supercritical CO₂ and supercritical N₂ in foaming of polystyrene for cell nucleation.", 2014.
- [50] X. SUN und L.-S. TURNG, "Novel injection molding foaming approaches using gas-laden pellets with N₂, CO₂, and N₂+ CO₂ as the blowing agents.", 2014.
- [51] M. Volmer und A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden", 1992.
- [52] Wentao Zhai, Junjie Jiang und C.B. Park, "A review on physical foaming of thermoplastic and vulcanized elastomers", 2022.
- [53] Emi Govorčin Bajsić und V. Rek, "Thermal stability of polyurethane elastomers before and after UV irradiation"
- [54] Fengwei Xie, "Degradation and stabilization of polyurethane elastomers", 2019.
- [55] Liaw D., "The relative physical and thermal properties of polyurethane elastomers. Effect of chain extenders derived from dihydroxynaphthalene", 2016, Volume 127, p. 2325-2339.
- [56] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*. Netherlands: Springer, 1992.
- [57] Pan Tian, Xiaohai Zhao, Wanjing Liu und Junhua Zhang, "Preparation of mono-disperse cross-linked polystyrene microspheres by combining dispersion polymerization with hydrothermal process", 2022.
- [58] Ning Chen, I. LI und Q. Wang, "New technology for thermal processing of poly(vinyl alcohol)", 2007.
- [59] Haigang Yang, Shoubin Xu, Long Jiang und Yi Dan, "Thermal Decomposition Behavior of Poly (Vinyl Alcohol) with Different Hydroxyl Content", 2012.
- [60] Jessica Fredlund, "Synthesis of Thermo Expandable Microspheres", 2011.
- [61] Shu Ying Chen, Zhi Cheng Sun und Lu Hai Li, "Preparation and Characterization of Thermally Expandable Microspheres", *Materials Science Forum* 852:596-600.
- [62] Hawkins WL., *Polymer degradation. In: Hawkins WL, editor. Polymer Degradation and Stabilization*. Berlin, Heidelberg: Springer, p.3-34, 1984.
- [63] Rabek JF, *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer; p. 51-97, 1996.
- [64] Gerald Scott, "Initiation processes in polymer degradation", 1995.
- [65] A. FRICK, A. PFEILMEIER und J. KAPTUR, "Thermo-mechanical and tribological properties of Thermoplastic Polyurethane (TPU). ", 2013.