

**Prozess- und Werkstoffcharakterisierung
von im ARBURG Kunststoff-Freiform-Verfahren
hergestellten, in situ geschäumten
Strukturen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Anselm Lennard Heuer

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2024
Referent: Prof. Dr.-Ing. Frank Henning
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Kay André Weidenmann



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons
Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Die Erzeugung von Poren in additiv gefertigten Strukturen kann unter dem Aspekt des Leichtbaus oder der Funktionalisierung von Porenoberflächen durchaus erwünscht sein. Die gezielte Vergrößerung der Abstände zwischen den Druckbahnen und damit die Erzeugung von Hohlräumen stellt dabei einen gängigen Ansatz zur Erzeugung von Poren dar. Ein weiterer, eher neuer Ansatz ist das in situ Schäumen additiv gefertigter Strukturen, also das Schäumen des Kunststoffes während des additiven Fertigungsprozesses. Dieser Herstellungsansatz ist in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals das in situ Schäumen mit dem ARBURG Kunststoff-Freiform-Verfahren zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen untersucht. Dabei wird der Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol und ein Masterbatch mit endothermem chemischen Treibmittel verwendet. Neben den additiv gefertigten geschäumten Strukturen werden auch additiv gefertigte nicht geschäumte Strukturen charakterisiert, sodass der Einfluss des Schäumens vergleichend herausgearbeitet werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird ein Prozessverständnis für das in situ Schäumen aufgebaut, die Volumenfüllung von additiv gefertigten nicht geschäumten sowie geschäumten Strukturen umfassend untersucht, darauf aufbauend ein optimaler Füllgrad für diese Strukturen ermittelt und abschließend ein analytisches Modell der Volumenfüllung beschrieben. Zur umfassenden Charakterisierung der mikro- und makrostrukturellen Eigenschaften aller untersuchten Probekörper werden verschiedene Charakterisierungsmethoden eingesetzt. So erfolgt die Prozesscharakterisierung mittels Hochgeschwindigkeits-Bildgebung und Volumenbestimmung kleinster Kunststoffmengen, während die Werkstoffcharakterisierung mittels Plastographie, Rasterelektronenmikroskopie sowie Bestimmung der Oberflächenrauheit und Dichte der

additiv gefertigten Strukturen erfolgt. Die Volumenbestimmung kleinster Kunststoffmengen zeigt, dass der Aufschäumgrad beim in situ Schäumen mit dem ARBURG Kunststoff-Freifform-Verfahren mit steigender Düsentemperatur und steigendem Masterbatchanteil abnimmt. Dies kann auf die Kombination von Kunststoff, Masterbatch und enthaltenem Treibmittel zurückgeführt werden und ist eine Folge destabilisierender Einflüsse auf die Schaumstruktur. Dagegen ist kein Einfluss des Volumenstroms auf den Aufschäumgrad festzustellen. Dies erleichtert die Prozessführung und kann somit als Vorteil des in situ Schäumen mit dem ARBURG Kunststoff-Freifform-Verfahren angesehen werden. Anhand der Oberflächenrauheit der additiv gefertigten Strukturen lässt sich die Volumenfüllung in drei Bereiche einteilen, die Unterfüllung, die optimale Füllung und die Überfüllung. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist die optimale Füllung am interessantesten, da hier die vorgegebene Form und das Gesamtvolumen eines Bauteils erhalten bleiben, während der Füllgrad dieser Strukturen den dabei höchstmöglichen Wert erreicht. Im Bereich der optimalen Füllung nimmt die Größe der prozessbedingten Poren sowie der Schaumblasen mit zunehmender Volumenfüllung ab. Dementsprechend muss für additiv gefertigte geschäumte Strukturen ein Kompromiss zwischen beiden Formen der Porosität gefunden werden. Anhand der Volumenbestimmung kleinster Kunststoffmengen und der Dichte additiv gefertigter Strukturen zeigt sich auch, dass das volle Potenzial des Aufschäumgrads in der additiven Fertigung nicht ausgenutzt werden kann, da diese einen destabilisierenden Einfluss auf die Schaumstruktur ausübt. Ein erstmals aufgestelltes analytisches Modell der Volumenfüllung für das AKF-Verfahren kann dabei helfen, gewünschte Füllgrade für unbekannte Kombinationen von Prozessparametern zu ermitteln und darauf aufbauend eine weitere Optimierung der Strukturen vorzunehmen.

Abstract

The creation of pores in additively manufactured structures can be desirable in terms of lightweight construction or the functionalisation of pore surfaces. The controlled increase of the gaps between the tracks and thus the creation of voids is a common approach to creating pores. Another, rather new approach is the in situ foaming of additively manufactured structures, i. e. the foaming of the plastic during the additive manufacturing process. This manufacturing approach has moved into the focus of research in recent years. This thesis is the first to investigate the in situ foaming using the ARBURG Plastic Freeform process for the production of additively manufactured foamed structures. The plastic acrylonitrile-butadiene-styrene and a masterbatch with an endothermic chemical blowing agent are used. In addition to the additively manufactured foamed structures, additively manufactured non-foamed structures are also characterised so that the influence of foaming can be determined comparatively. In this thesis, an understanding of the process of in situ foaming is established, the volume filling of additively manufactured non-foamed structures and foamed structures is comprehensively investigated, an optimum filling degree for these structures is determined and finally an analytical model of volume filling is described.

Various characterisation methods are used to comprehensively characterise the micro- and macrostructural properties of all specimens. Process characterisation is carried out using high-speed imaging and volume determination of tiny amounts of plastic, while material characterisation is carried out using plastography, scanning electron microscopy and determination of the surface roughness and density of the additively manufactured structures. The volume determination of tiny amounts of plastic reveals that the degree of foaming decreases with

increasing nozzle temperature and increasing masterbatch content during in situ foaming with the ARBURG Plastic Freeform process. This can be attributed to the combination of plastic, masterbatch and blowing agent and is a result of destabilising influences on the foam structure. In contrast, the volume flow has no influence on the degree of foaming. This facilitates process control and can therefore be seen as an advantage of in situ foaming with the ARBURG Plastic Freeform process. Based on the surface roughness of the additively manufactured structures, volume filling can be divided into three regions: underfilling, optimal filling and overfilling. From a process engineering point of view, optimal filling is the most interesting, as the specified shape and the total volume of a component are retained, while the degree of filling of these structures reaches the highest possible value. In the region of optimal filling, the size of the process-related pores and the foam bubbles decreases with increasing volume filling. Accordingly, a compromise must be found between the two forms of porosity for additively manufactured foamed structures. Determining the volume of tiny amounts of plastic and the density of additively manufactured structures also reveals that the full potential of the degree of foaming cannot be exploited in additive manufacturing, as this exerts a destabilising influence on the foam structure. A analytical model of volume filling for the AKF process, which has been set up for the first time, can help to determine desired degrees of filling for unknown combinations of process parameters and, based on this, to further optimise the structures.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde (IAM-WK) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Mein Forschungsprojekt wurde über einen Zeitraum von drei Jahren von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziell gefördert, wofür ich mich ausdrücklich bedanken möchte. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen bedanken, die mich auf dem Weg zur Promotion unterstützt haben und ohne deren Hilfe diese wohl nicht möglich gewesen wäre.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Henning, der nach dem Tod von Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner sofort als Doktorvater eingesprungen ist und die Promotion von diesem Zeitpunkt an begleitet hat. Weiterhin danke ich ihm für die Durchsicht des Manuskripts und die Übernahme des Hauptreferats. Prof. Dr.-Ing. Kay André Weidenmann hatte 2019 mit seinen initialen Forschungsfragen den Grundstein für meine Promotion gelegt. Wenn es um den wissenschaftlichen Austausch ging, konnte ich mich in den Mitarbeitergesprächen stets auf ihn verlassen. So ergaben sich in den Gesprächen immer wieder neue Impulse für die weitere Forschung. Ihm danke ich auch für die Durchsicht des Manuskripts, die hilfreichen Anmerkungen sowie die Übernahme des Korreferats. Ein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr.-Ing. Frederik Zanger für seine Bereitschaft, den Vorsitz zu übernehmen.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IAM-WK. Besonders hervorheben möchte ich die kompetente Unterstützung durch die Techniker und die Materialographie, insbesondere durch Sebastian Höhne, Ralf Rößler, Marc Brecht und Michaela Nagel. Dr.-Ing. Wilfried Liebig als Leiter der Gruppe Hybride Werkstoffe und Leichtbau (HWL) bin ich für die Unterstützung meiner

Forschung, den wissenschaftlichen Austausch, die Durchsicht des Manuskripts und die angenehme Arbeitsatmosphäre sehr dankbar. Durch ihn konnte ich auch außerhalb meines engeren Fachgebiets Wissen erwerben, wie zum Beispiel über die Einsatzmöglichkeiten von Schäumen im U-Bootbau. Ich habe mich in der HWL-Gruppe immer sehr wohl gefühlt, woran er einen großen Anteil hatte. Auch für seine angenehme menschliche Art möchte ich mich herzlich bedanken. Ich denke gerne an die gemeinsame Zeit am Institut zurück! Neben allen ehemaligen Kollegen der HWL, die mich während meiner Zeit am Institut begleitet haben, möchte ich mich besonders bei Juliane Blarr, Benedikt Scheuring und Daniel Esse bedanken. Wir haben eine sehr lange gemeinsame Zeit in der HWL-Gruppe verbracht und neben der guten Zusammenarbeit auch viele schöne persönliche Momente erlebt. So konnte ich mich beispielsweise darauf verlassen, dass Juliane und Benedikt gerne mal einen guten Kaffee mit mir tranken oder ich mit Daniel über verschiedene Dinge herzlich lachen konnte. Auch an den gemeinsamen Forschungsaufenthalt auf der Zugspitze denke ich gerne zurück.

Bei der Bedienung des Freeformers und der Herstellung von Probekörpern wurden ich, meine Abschlussarbeiter und meine studentischen Hilfskräfte von Sascha Baumann tatkräftig unterstützt, wofür ich ihm sehr dankbar bin. Auch bei anstehenden Reparaturen am Freeformer konnte ich mich auf ihn verlassen. In guter Erinnerung sind mir auch die Wartezeiten am Freeformer geblieben, die wir beide mit spannenden Diskussionen über die Weltpolitik überbrückt haben. Außerdem möchte ich mich bei Beatrice Tübke für die TGA-, DSC- und MS-Messungen und bei Uwe Podwojewski und Ulrich Förter-Barth für die Bestimmung der Scherviskosität bedanken. Sehr dankbar bin ich auch Lars Eisele, Bente Fehler, Sarah Bohn und Yann Souag, die mich im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte bei der Datenerhebung unterstützt haben. Auf ihre gewissenhafte Arbeit konnte ich mich stets verlassen. Gerade als es gegen Ende der Promotion sehr schnell gehen musste, war immer jemand da, der mir geholfen hat.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Freunden Mira und Gero von Hörsten, Anna-Lena Popp, Lukas Englert, Christoph Kempf, Marius Gerdes, Felix Pirrung, Julia Schulte-Hermann und Svenja Jordan dafür bedanken, dass sie mir neben der Promotion den nötigen Freizeitausgleich verschafft haben. Immer

wieder den Kopf frei zu bekommen, hat sicherlich auch wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Hervorheben möchte ich auch, dass ich mit Lukas Englert nicht nur durch die langjährige Freundschaft viele schöne persönliche Momente erleben durfte, sondern dass wir uns auch durch die Bürogemeinschaft im wissenschaftlichen Austausch bei unseren jeweiligen Forschungsfragen sehr unterstützen konnten. So erinnere ich mich noch gut an die fruchtbaren Diskussionen, die wir zum Thema Plaschdig geführt haben. Diese gemeinsame Zeit im Büro wird mir sicherlich in guter Erinnerung bleiben. Ein großes Dankeschön geht auch an den Kunstkurs, der mich in den letzten zweieinhalb Jahren begleitet hat, und an Simone Heupgen, die mich immer wieder wohlwollend motiviert hat, die Arbeit endlich fertigzustellen. Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und meiner Schwester dafür bedanken, dass sie mir während meiner Promotion stets den Rücken freigehalten haben und auch in stressigen Zeiten Verständnis für mich hatten. Eine Familie zu haben, auf die ich mich immer verlassen kann, ist von unschätzbarem Wert.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Danksagung	v
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	5
2.1 Kunststoffbasierte additive Fertigung	5
2.1.1 Prozesskette der MEX-Verfahren	6
2.1.2 Das AKF-Verfahren	7
2.1.3 Füllgrad, Porosität und Dichte	11
2.1.4 Beschaffenheit der Mikrostruktur	13
2.1.5 Prozessparametereinfluss auf Füllgrad	16
2.2 Thermophysikalische Eigenschaften von Polymerschmelzen	20
2.3 Schäumen von thermoplastischen Kunststoffen	25
2.3.1 Die Physik des Schäumens	25
2.3.2 Löslichkeit von Gasen in Polymerschmelzen	33
2.3.3 Schäumen mit chemischen Treibmitteln	36
2.4 Größen zur Charakterisierung von Schaumstrukturen	39
2.5 Schäumen in der kunststoffbasierten additiven Fertigung	40
2.5.1 Überblick über bisherige Herstellungsansätze	40
2.5.2 Prozessverständnis des in situ Schäumens	45
2.5.3 Prozessparametereinfluss auf Füllgrad	54
2.6 Offene Fragestellungen	58

3	Kunststoff, Treibmittel und Probekörperformen	63
3.1	Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol	63
3.2	Chemischer Treibmittel-Masterbatch	66
3.3	Probekörperformen	69
4	Prozess des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren	73
4.1	Verwendete Anlage und Prozessablauf	73
4.2	Prozessparameterspektrum	77
5	Charakterisierungsmethoden	83
5.1	Optische und infrarote Hochgeschwindigkeits-Bildgebung	83
5.2	Volumenbestimmung von Kunststofftropfen	85
5.3	Bestimmung der Scherviskosität	86
5.4	Mikrostrukturelle Methoden	87
5.4.1	Plastographie	87
5.4.2	Rasterelektronenmikroskopie	89
5.4.3	Bestimmung der Oberflächenrauheit	89
5.5	Dichtebestimmung nach dem Prinzip von Archimedes	90
5.6	Bestimmung der maximalen Tragkraft der Demonstratorbauteile	91
6	Ergebnisse	93
6.1	Optische und infrarote Hochgeschwindigkeitsaufnahmen	93
6.1.1	Schäumen und Formänderung von Kunststofftropfen	96
6.1.2	Abkühlgeschwindigkeit von Kunststofftropfen	107
6.2	Volumen von Kunststofftropfen	108
6.3	Scherviskosität von ABS und Polymerblends	114
6.4	Mikrostrukturelle Charakterisierung	117
6.4.1	Plastographische Untersuchungen	119
6.4.2	Rasterelektronenmikroskopie	126
6.4.3	Oberflächenrauheit	130
6.5	Dichte von Probekörpern	137
6.5.1	Additiv gefertigte Strukturen	137
6.5.2	Tropfenketten und Masterbatch	140
6.6	Maximale Tragkraft der Demonstratorbauteile	141

7 Diskussion	145
7.1 Schwindung von Kunststofftropfen	145
7.1.1 Nicht geschäumte Kunststofftropfen	146
7.1.2 Geschäumte Kunststofftropfen	151
7.2 Schäumen von Kunststofftropfen	157
7.2.1 Löslichkeit und Diffusion	157
7.2.2 Einfluss der Prozessparameter	167
7.2.3 Aufschäumgrad	179
7.3 Entwicklung des Füllgrads	185
7.3.1 Bereiche unterschiedlicher Volumenfüllung	185
7.3.2 Optimaler Füllgrad nicht geschäumter Strukturen	193
7.3.3 Optimaler Füllgrad geschäumter Strukturen	197
7.3.4 Aufschäumgrad additiv gefertigter Strukturen	200
7.4 Analytische Modellierung der Volumenfüllung	202
7.5 Abschließende Betrachtung der Demonstratorbauteile	210
8 Zusammenfassung	213
Eigene Publikationen	219
Literaturverzeichnis	221
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	254
A Anhang	255
B Tabellen	257
B.1 Massedrucke - Austrag 50 %	257
B.2 Massedrucke - Austrag 100 %	258
B.3 Massedrucke - Austrag 150 %	258

1 Einleitung

Die Anfänge der kunststoffbasierten additiven Fertigung liegen im so genannten Rapid Prototyping, das auf die Herstellung optisch und haptisch ansprechender Bauteile ausgerichtet ist. In jüngster Zeit wird dieser Bereich der additiven Fertigung jedoch zunehmend auch für die Herstellung von Struktur- und Funktionsteilen genutzt. Im Vergleich zu spritzgegossenen Bauteilen weisen Bauteile, die mit kunststoffbasierten additiven Fertigungsverfahren hergestellt werden, unter anderem aufgrund vorhandener Poren, reduzierte mechanische Eigenschaften auf. Dieser Umstand wird in vielen Untersuchungen als nachteilig angesehen, weshalb das vorrangige Ziel dieser Untersuchungen häufig die Ermittlung der Einflussgrößen auf die Porosität und deren Reduzierung ist. Die gezielte Einbringung von Poren kann jedoch auch erwünscht sein. So können Bauteile durch eine lokale Reduktion der Masse für den Leichtbau optimiert oder die enthaltenen porösen Strukturen funktionalisiert werden, wie dies beispielsweise für das Einwachsen von Knochengewebe in der Biomedizin angestrebt wird. Neben der additiven Fertigung porenfreier Bauteile ist daher auch die Herstellung poröser Strukturen von großem Interesse. In der kunststoffbasierten additiven Fertigung können Poren durch gezielt eingebrachte Abstände zwischen den Druckbahnen erzeugt werden, wodurch Hohlräume entstehen und somit die Größe der Porosität beliebig eingestellt werden kann. Ein weiterer Ansatz ist das in situ Schäumen der additiv gefertigten Strukturen, also das Schäumen des Kunststoffs während des additiven Fertigungsprozesses. Dieser Herstellungsansatz ist in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt. Schäume bieten generell die Möglichkeit, die Porosität auf viele kleine Poren bzw. Schaumblasen aufzuteilen und diese homogen in der Struktur zu verteilen. Dies kann sowohl für eine gleichmäßigere Kraftübertragung als auch für eine Funktionalisierung

der Porenoberfläche von Vorteil sein. Damit diese additiv gefertigten geschäumten Strukturen einen möglichst großen Vorteil gegenüber Strukturen aufweisen, bei denen die Porosität durch eingebrachte Abstände zwischen den Druckbahnen entsteht, können zwei wesentliche strukturelle Merkmale optimiert werden: Die Schaumblasen sollten möglichst homogen in den Kunststoffsträngen verteilt sein und die durch die kunststoffbasierte additive Fertigung unerwünscht erzeugten Poren sollten weitestgehend verschwinden.

Da es sich beim in situ Schäumen in der kunststoffbasierten additiven Fertigung um ein junges Forschungsfeld handelt, sind viele Aspekte des Prozessablaufs dieser neuen Verfahren noch ungeklärt. So wurde beispielsweise das in situ Schäumen mit dem ARBURG Kunststoff-Freifform-Verfahren, einem Verfahren der kunststoffbasierten additiven Fertigung, bisher überhaupt nicht untersucht. Insbesondere die Entstehung und Beeinflussung von Schaumblasen während der additiven Fertigung ist allerdings auch unabhängig vom eingesetzten Verfahren bisher nicht hinreichend betrachtet und der Prozess des Schäumens nicht mit der etablierten Physik des Schäumens verknüpft worden. So finden sich in einigen der bisher durchgeführten Untersuchungen Hinweise auf eine zusätzliche Beeinflussung der Schaumstruktur durch den additiven Fertigungsprozess. Aufgrund dieses bisher unzureichenden Prozessverständnisses wurde auch nicht näher untersucht, wie durch eine geeignete Volumenfüllung die Lücken und Poren zwischen den Kunststoffsträngen verkleinert werden können, ohne dass die vorgegebene Form der Bauteile verloren geht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das in Vorarbeiten entwickelte in situ Schäumen mit dem ARBURG Kunststoff-Freifform-Verfahren zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen eingesetzt. Dabei wurde der Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol und ein chemisches Treibmittel verwendet, das in einem Masterbatch enthalten war. Die mit diesem Verfahren hergestellten Strukturen wurden hinsichtlich ihrer mikro- und makrostrukturellen Eigenschaften umfassend charakterisiert. Für eine Prozesscharakterisierung wurden dabei Methoden der Hochgeschwindigkeits-Bildgebung und der Volumenbestimmung kleinster Kunststoffmengen eingesetzt, um den Prozess des Schäumens getrennt vom additiven Fertigungsprozess zu untersuchen, wodurch eine mögliche zusätzliche

Beeinflussung der Schaumstruktur durch den additiven Fertigungsprozess aufgedeckt werden kann. Die aus dieser Prozesscharakterisierung gewonnenen Erkenntnisse werden mit den Ergebnissen einer Werkstoffcharakterisierung durch mikrostrukturelle Untersuchungen und Dichtebestimmungen an additiv gefertigten geschäumten Strukturen verknüpft. Daraus wird ein Verständnis der Volumenfüllung solcher Strukturen erarbeitet, das für eine analytische Modellierung der Volumenfüllung aufgegriffen wird. Abschließend wird untersucht, inwieweit sich die Herstellung geschäumter Strukturen im Vergleich zu Strukturen mit Abständen zwischen den Druckbahnen bzw. Kunststoffsträngen hinsichtlich der Steigerung spezifischer mechanischer Eigenschaften lohnt. Dies erfolgt auf Basis der Ergebnisse einer bauteilnahen mechanischen Prüfung von Lasthaken als Demonstratorbauteil.

Im Anschluss an diese Einleitung gliedert sich die vorliegende Arbeit in sieben Kapitel. Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen der kunststoffbasierten additiven Fertigung und des ARBURG Kunststoff-Freiform-Verfahrens gelegt sowie die Physik des Schäumens näher beleuchtet. Des Weiteren wird der Stand der Forschung zur Volumenfüllung additiv gefertigter Strukturen sowie zu den bisherigen Ansätzen des Schäumens in der additiven Fertigung dargestellt. In Kapitel 3 werden der verwendete Kunststoff, das zum Schäumen notwendige Treibmittel und die Prüfkörperformen vorgestellt, woraufhin in Kapitel 4 die verwendete Anlage und der Prozessablauf zur Herstellung additiv gefertigter geschäumter Strukturen beschrieben werden. Die Beschreibung aller im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden erfolgt in Kapitel 5. Anschließend werden in Kapitel 6 die Ergebnisse der Prozess- und Werkstoffcharakterisierung von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen vorgestellt und in Kapitel 7 miteinander verknüpft und diskutiert. Die Diskussion erfolgt zum einen im Hinblick auf den etablierten Stand der Forschung zur Physik des Schäumens und zum anderen im Hinblick auf das junge Forschungsfeld des Schäumens in der kunststoffbasierten additiven Fertigung. Die Zusammenfassung in Kapitel 8 schließt die vorliegende Arbeit ab.

2 Kenntnisstand

2.1 Kunststoffbasierte additive Fertigung

Die Stärke der additiven Fertigung besteht vereinfacht darin, dass ein digital vorliegendes Modell ohne aufwendige Prozessplanung, Werkzeugbeschaffung, verschiedene Fertigungsschritte und ähnlichem direkt hergestellt werden kann [1]. Damit bietet die additive Fertigung gegenüber den klassischen Fertigungsverfahren und deren Prozessketten beispielsweise einen zeitlichen Vorteil bei der Herstellung von Bauteilen oder überhaupt erst die Möglichkeit, komplizierte Formen herzustellen. Die kunststoffbasierte additive Fertigung umfasst dabei alle Verfahren, in denen Kunststoffe additiv verarbeitet werden. Bei diesen Verfahren werden die Kunststoffe beispielsweise als Pulver oder Filament verarbeitet (aufgeschmolzen) oder im Prozess direkt mit dem Bauteil aus Monomeren erzeugt. Diese Vielfalt bedingt weitere Unterteilungen der kunststoffbasierten additiven Fertigungsverfahren, die sich daran orientieren, in welcher Form der Kunststoff dem Prozess zugeführt wird. Werden thermoplastische Kunststoffe durch Aufschmelzen und selektives Austragen aus einer Düse oder Öffnung verarbeitet, so werden diese Fertigungsverfahren nach DIN EN ISO/ASTM 52900 unter dem Begriff Materialextrusion (MEX) zusammengefasst [2]. Eines der bekanntesten Verfahren aus der Materialextrusion ist das Fused Filament Fabrication (FFF) Verfahren, das auch unter dem geschützten Namen Fused Deposition Modeling (FDM) zu finden ist [3]. Viele weitere MEX-Verfahren sind dem FFF-Verfahren ähnlich und unterscheiden sich zum Teil nur in der technischen Ausführung einzelner Anlagenkomponenten.

2.1.1 Prozesskette der MEX-Verfahren

Das wesentliche Grundprinzip der kunststoffbasierten additiven Fertigung und damit auch der MEX-Verfahren ist die Herstellung von Bauteilen aus einzelnen Schichten [1]. Diese Schichten werden wiederum aus einzelnen Kunststoffsträngen aufgebaut, die innerhalb einer Schicht nebeneinander abgelegt werden. Die Kunststoffstränge werden dabei aus der Düse einer nach dem MEX-Verfahren aufgebauten Anlage extrudiert. Dieser Vorgang wird Schicht für Schicht wiederholt, bis die Herstellung eines Bauteils abgeschlossen ist. Für die MEX-Verfahren lässt sich die Prozesskette zur Herstellung von Bauteilen in einzelne Schritte zerlegen, die mit der konzeptionellen Form eines Bauteils beginnen und mit dem fertigen Bauteil enden.

Zunächst wird die Form eines Bauteils digital in einer 3D-Modellierungssoftware konstruiert. Dieses digitale Modell wird über ein Austauschformat, in der Regel das STL-Format (engl.: Standard Triangle Language, STL), an den Slicer übergeben. Der Slicer, vom englischen *to slice*, ist eine Software, die digitale Modelle in einzelne Schichten zerlegt und innerhalb dieser Schichten die Position und Länge der Druckbahnen bestimmt [4]. Eine Druckbahn ist der Weg zwischen zwei Punkten innerhalb einer Schicht, auf dem ein Kunststoffstrang abgelegt wird. Der Slicer führt diese Zerlegung in Schichten nach festgelegten Regeln durch, die durch eine Vielzahl von Prozessparametern beeinflusst werden können [4, 5]. So wird ein Bauteil üblicherweise in zwei Bereiche zerlegt, den inneren Bereich, der als Füllung bezeichnet wird, und den äußeren Bereich, der als Rand bezeichnet wird. Auf dem Rand werden eine oder mehrere Randdruckbahnen positioniert. Dabei wird die Anzahl dieser Randdruckbahnen durch einen Prozessparameter festgelegt. In der Füllung werden die Druckbahnen entsprechend dem gewählten Muster in gleichmäßigen Abständen zueinander positioniert, wobei der Abstand zwischen den Druckbahnen durch den Prozessparameter Füllgrad beeinflusst wird (s. Kapitel 2.1.3 und 2.1.4). Jede Schicht besteht aus einem Rand und einer Füllung. Dabei kann die Ausrichtung der Druckbahnen in der Füllung über die Schichten hinweg um einen festgelegten Winkel gedreht werden. Weitere Prozessparameter sind beispielsweise die Schichthöhe, die den Abstand zwischen

zwei Schichten festlegt, die Breite der Druckbahnen oder die Geschwindigkeit, mit der Kunststoffstränge auf Druckbahnen abgelegt werden. Nach dem Slicing-Prozess schreibt der Slicer alle Druckbahnen in einen maschinenlesbaren Code, den G-Code, der im nächsten Schritt an die Anlage übergeben wird. Je nach MEX-Verfahren werden vom Slicer weitere Befehle in den G-Code geschrieben. So wird beim FFF-Verfahren nicht nur die Druckgeschwindigkeit jeder Druckbahn, sondern indirekt auch der Volumenstrom durch die Angabe des zu fördernden Abschnitts des Kunststoff-Filaments angegeben. Mit Hilfe dieses G-Codes wird auf einer nach dem MEX-Verfahren aufgebauten Anlage ein Bauteil Schicht für Schicht additiv hergestellt.

Die technische Umsetzung der kunststoffbasierten MEX-Verfahren besteht im Wesentlichen aus einem Extrusionssystem und einem Bauteilträger, auf dem das Bauteil additiv aufgebaut wird [3]. Das Extrusionssystem des FFF-Verfahrens besteht wiederum aus einer beheizten Düse und einem Fördermechanismus, der in der Regel ein Förderrad enthält. In dieses Extrusionssystem werden die Kunststoff-Filamente eingeführt, die dann in die beheizte Düse gefördert und dort aufgeschmolzen werden. Die vom Fördermechanismus auf das Filament übertragene Kraft erzeugt dabei direkt den Druck in der Düse, der für das Austragen des Kunststoffs erforderlich ist [6, 7]. Durch diesen relativ einfachen Aufbau ist das FFF-Verfahren wirtschaftlicher als andere MEX-Verfahren [3, 8]. Allerdings ist das FFF-Verfahren darauf angewiesen, dass der zu verarbeitende Kunststoff auch als Filament zur Verfügung steht und diese Filamente eine ausreichende Steifigkeit aufweisen, damit sie durch das Extrusionssystem gefördert werden können [6, 7, 9]. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass der Volumenstrom durch das Extrusionssystem nicht geregelt wird und daher durch Änderungen der Prozessparameter unerwünscht beeinflusst werden kann (s. Kapitel 2.1.5).

2.1.2 Das AKF-Verfahren

Das ARBURG Kunststoff-Freiformen (AKF) gehört zu den MEX-Verfahren und ist eng mit dem FFF-Verfahren verwandt. Zwei Einschränkungen des bekannten

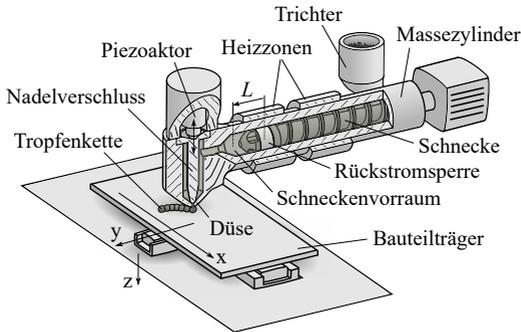


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der technischen Umsetzung des AKF-Verfahrens. Die wesentlichen Anlagenkomponenten sind der Trichter, die Plastifiziereinheit, die Ausstrageinheit (Düse und Nadelverschluss) und der Bauteilträger. Die Proportionen der Komponenten zueinander entsprechen nicht der Realität. Nach Eisele et al. [12].

FFF-Verfahrens werden mit dem AKF-Verfahren überwunden: Die Beschränkung auf Filamente durch die direkte Verarbeitung von Kunststoff-Granulaten und die Regelung des Volumenstroms, anstatt diesen nur zu steuern [10, 11]. Dies wird im Wesentlichen durch zwei maschinenseitige Besonderheiten gegenüber dem bekannten FFF-Verfahren erreicht. Zum einen wird anstelle des Fördermechanismus mit einem Förderrad eine aus dem Spritzguss bekannte Plastifiziereinheit verwendet, zum anderen kann die Düse durch einen Nadelverschluss aktiv geöffnet und geschlossen werden.

In Abbildung 2.1 ist die technische Umsetzung des AKF-Verfahrens schematisch dargestellt. Bei der Herstellung von Bauteilen oder allgemein von additiv gefertigten Strukturen werden die folgenden Schritte durchlaufen: Zunächst wird Kunststoff-Granulat in den Trichter eingefüllt, durch die Schnecke innerhalb der Plastifiziereinheit gefördert und währenddessen durch die eingebrachte Scherung zwischen der Schnecke und dem Massezylinder plastifiziert. Die Plastifiziereinheit besitzt hierbei zur besseren Temperatursteuerung getrennt ansteuerbare Heizzonen. Im vorderen Bereich der Schnecke fließt der plastifizierte Kunststoff durch eine Rückstromsperre und wird im Schneckenorraum gestaut, während sich die Schnecke durch den Staudruck der Polymerschmelze nach hinten bewegt. Dieser Dosiervorgang wird immer dann wiederholt, wenn

eine zuvor aufdosierte Kunststoffmenge ausgetragen wurde. Im zweiten Schritt wird die aufdosierte Kunststoffmenge aus der separat beheizbaren Düse ausgetragen, indem durch die Vorwärtsbewegung der Schnecke ein Massedruck in der Polymerschmelze erzeugt wird. Die Düse wird im Grundzustand durch einen Piezoaktor, der auf den Nadelverschluss der Düse eine Kraft ausübt, geschlossen gehalten [13]. Durch eine Reduzierung dieser Schließkraft und den anliegenden Massedruck hebt sich der Nadelverschluss an, sodass Kunststoff ausgetragen werden kann. Dies geschieht mehrmals pro Sekunde entsprechend der aktuellen Verschlussfrequenz f , wodurch der ausgetragene Kunststoff in einzelne Tropfen separiert wird. Ziel im AKF-Verfahren ist es, für die Tropfen ein konstantes Volumen zu gewährleisten [11]. Dies wird durch den Vergleich des aktuellen Tropfenvolumens mit einem vorgegeben Tropfenvolumen erreicht. Indem der Nutzer den Prozessparameter Austrag DR festlegt, wird durch die Anlage ein vorgegebenes Tropfenvolumen berechnet. Der Austrag ist definiert als

$$DR = \frac{L}{L_0} \quad (2.1)$$

mit einer Konstanten L_0 und dem Weginkrement L , um das sich die Schnecke bei bekannter Größe des Massezylinders für einen einzelnen Tropfen theoretisch vorwärts bewegen müsste. Das aktuelle Tropfenvolumen wird kontinuierlich aus dem Verfahrensweg der Schnecke, der Größe des Massezylinders und der Anzahl der in einer bestimmten Zeitspanne ausgetragenen Tropfen berechnet. Unter Berücksichtigung von Leakage an der Rückstromsperre, Schwankungen der Viskosität des Kunststoffs oder Änderungen der Verschlussfrequenz wird nun der Massedruck als Stellgröße zur Regelung des Tropfenvolumens verwendet. Die einzelnen hintereinander ausgetragenen Tropfen formen zusammen eine Tropfenkette, die auf einem in drei Raumrichtungen beweglichen Bauteilträger abgelegt werden (s. Abbildung 2.1). Im letzten Schritt der additiven Fertigung unterscheidet sich das AKF-Verfahren nicht von dem bekannteren FFF-Verfahren. Die Bewegung des Bauteilträgers wird durch den G-Code gesteuert, der zuvor im Slicer erzeugt wurde. Entsprechend dieser Steuerung wird das Bauteil schichtweise additiv aufgebaut. Dabei werden innerhalb einer Schicht die Tropfenketten auf

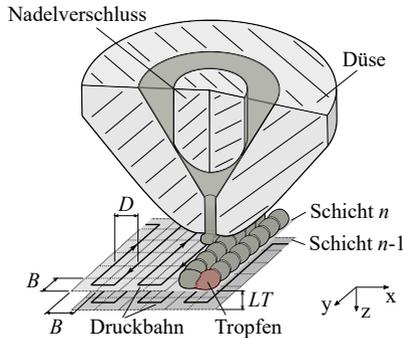


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Platzierung von Kunststofftropfen auf Druckbahnen. Dargestellt sind die geometrischen Größen Abstand D zwischen zwei Druckbahnen, Breite B einer Druckbahn und Schichthöhe LT , die zur Erzeugung von Druckbahnen im Slicing-Prozess benötigt werden. Nach Eisele et al. [12].

Druckbahnen abgelegt, vergleichbar mit der Ablage von Kunststoffsträngen auf Druckbahnen im FFF-Verfahren.

Aufgrund der maschinenseitigen Besonderheiten des AKF-Verfahrens gegenüber dem FFF-Verfahren, können die üblichen Slicer des FFF-Verfahrens nicht ohne Anpassungen im AKF-Verfahren eingesetzt werden. Zunächst findet unverändert die Zerlegung eines digitalen Modells in einzelne Schichten entsprechend der vom Nutzer festgelegten Schichthöhe LT statt. Anstatt aber über eine Druckgeschwindigkeit und eine zu extrudierende Filamentlänge indirekt einen Volumenstrom vorzugeben (FFF-Verfahren), werden durch den Slicer des AKF-Verfahrens lediglich die Druckgeschwindigkeit und die Anzahl der auszutragenden Tropfen vorgegeben und der Nutzer hat die Aufgabe ein dazu passendes Tropfenvolumen mit Hilfe des Austrags an der Anlage einzustellen. Darüber hinaus unterscheidet sich der Slicer des AKF-Verfahrens auch dadurch, dass die in Abbildung 2.2 dargestellten Positionen der Druckbahnen aufgrund entsprechender Annahmen zur Form der Tropfen berechnet werden. Für einzelne Tropfen wird im Slicing-Prozess angenommen, dass die Grundfläche quadratisch ist und die Kantenlänge der Breite einer Druckbahn B entspricht. Bei einem im Slicer eingestellten Füllgrad von 100 % (s. Kapitel 2.1.3 und 2.1.4), ist der Abstand D

zwischen zwei Druckbahnen gleich der Breite B einer Druckbahn. Für Füllgrade kleiner 100 % wird der Abstand entsprechend vergrößert. Die Breite einer Druckbahn wird über den vom Nutzer festgelegten Formfaktor DAR berechnet. Der Formfaktor ist ein einzigartiger Prozessparameter des AKF-Verfahrens und ist definiert als

$$DAR = \frac{B}{LT} \quad (2.2)$$

mit der Breite B einer Druckbahn und der Schichthöhe LT . Damit ein neuer Tropfen im richtigen Abstand zu einem zuvor abgelegten Tropfen platziert wird, muss auf Basis der vom Nutzer vorgegebenen Druckgeschwindigkeit u die Verschlussfrequenz f passend eingestellt werden. Aufgrund der angenommenen quadratischen Grundfläche der Tropfen folgt die Verschlussfrequenz aus

$$f = \frac{u}{B}. \quad (2.3)$$

Wird die maximale Verschlussfrequenz der Anlage rechnerisch überschritten, wird die vom Nutzer vorgegebene Druckgeschwindigkeit automatisch reduziert. Die Berechnung der Verschlussfrequenz ist jedoch kein Teil des Slicing-Prozesses, sondern wird von der Anlage auf Basis der im G-Code angegebenen aktuellen Druckgeschwindigkeit, Länge der Druckbahn und Anzahl an Tropfen unter Berücksichtigung von Beschleunigungs- und Abbremsvorgängen berechnet. Aus den aufgeführten Zusammenhängen geht hervor, dass der Formfaktor bei konstanter Schichthöhe bestimmt, wie dicht die Tropfen im AKF-Verfahren nebeneinander platziert werden.

2.1.3 Füllgrad, Porosität und Dichte

Zur Charakterisierung additiv gefertigter Strukturen hinsichtlich des Anteils von Kunststoff oder Poren am Gesamtvolumen werden in der Literatur die beiden Größen Füllgrad und Porosität herangezogen. Der Füllgrad φ_A ist ein Maß dafür,

zu welchem Anteil das Gesamtvolumen der additiv gefertigter Struktur $V_{\text{Ges,A}}$ mit Material (Kunststoff) gefüllt ist und kann nach

$$\varphi_A = \frac{V_K}{V_{\text{Ges,A}}} \quad (2.4)$$

mit dem Volumen des Kunststoffs V_K berechnet werden. Die Porosität Φ_A ist dagegen ein Maß für den Anteil der Poren am Gesamtvolumen der additiv gefertigten Struktur und berechnet sich nach

$$\Phi_A = \frac{V_P}{V_{\text{Ges,A}}} = \frac{V_{\text{Ges,A}} - V_K}{V_{\text{Ges,A}}} = 1 - \varphi_A \quad (2.5)$$

mit dem Porenvolumen V_P innerhalb der additiv gefertigten Struktur. Beide Anteilsgrößen, Füllgrad und Porosität, können mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden direkt ermittelt werden [14, 15]. So werden zum Beispiel die Mikro-Computertomographie (μCT) [16], die Lichtmikroskopie [17] und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) [18] zur Bestimmung dieser beiden Größen eingesetzt. Neben diesen beiden Anteilsgrößen wird auch die Dichte der additiv gefertigten Struktur ρ_A als absolute Größe zur Charakterisierung herangezogen. Diese wird nach

$$\rho_A = \frac{m_{\text{Ges,A}}}{V_{\text{Ges,A}}} \approx \frac{m_K}{V_{\text{Ges,A}}} \quad (2.6)$$

mit der Masse des Kunststoffs m_K berechnet, wobei die Masse des in den Poren enthaltenen Gases vernachlässigt wird. Die Dichte der additiv gefertigten Struktur wird häufig nach dem Prinzip von Archimedes bestimmt [19–21]. Dabei kann die Dichtebestimmung auch als zusätzliche Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der beiden Anteilsgrößen Füllgrad und Porosität verwendet werden [14]. So kann beispielsweise der Füllgrad einer additiv gefertigten Struktur nach

$$\varphi_A = \frac{V_K}{V_{\text{Ges,A}}} \approx \frac{m_K}{\rho_K} \cdot \frac{\rho_A}{m_K} = \frac{\rho_A}{\rho_K} \quad (2.7)$$

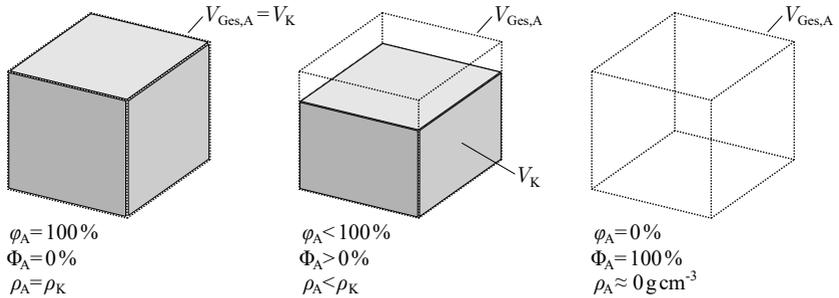


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von drei unterschiedlich gefüllten Gesamtvolumina einer additiv gefertigten Struktur. Für jedes Gesamtvolumen sind der Füllgrad φ_A , die Porosität Φ_A und die Dichte ρ_A der additiv gefertigten Struktur angegeben.

aus der Dichte der additiv gefertigten Struktur ρ_A und der Dichte des Kunststoffes ρ_K berechnet werden. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Beziehungen zwischen den drei Größen für drei unterschiedlich gefüllte Gesamtvolumina einer additiv gefertigten Struktur. Alle drei Größen sind in der Literatur zu finden [16, 19, 22], wobei je nach Charakterisierungsmethode und Untersuchungsziel die eine oder andere Größe bevorzugt wird. Dies erschwert die Vergleichbarkeit der Untersuchungen, weshalb im Folgenden der Stand der Forschung einheitlich mit dem Füllgrad beschrieben wird.

2.1.4 Beschaffenheit der Mikrostruktur

Zwischen den verschiedenen MEX-Verfahren existieren keine wesentlichen Unterschiede in der Beschaffenheit der Mikrostruktur von additiv gefertigten Strukturen. Da für das FFF-Verfahren der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Mikrostrukturcharakterisierung weiter fortgeschritten ist, wird im Folgenden von einer Mikrostruktur ausgegangen, die mit dem FFF-Verfahren hergestellt wurde. Die Merkmale dieser Mikrostruktur können jedoch auf eine Mikrostruktur des AKF-Verfahrens übertragen werden [23]. Additiv gefertigte Strukturen bestehen aus einzelnen Schichten, die in einen Randbereich und eine Füllung unterteilt sind (s. Kapitel 2.1.1). Beide Bereiche werden mit Kunststoffsträngen gefüllt, die

auf zuvor vom Slicer definierten Druckbahnen abgelegt werden. Diese Druckbahnen sind je nach Bereich unterschiedlich positioniert und orientiert. So bestimmt der Randbereich die Form des Bauteils bzw. der additiv gefertigten Struktur und damit deren Gesamtvolumen. Dementsprechend verlaufen die Druckbahnen und damit auch die Kunststoffstränge im Randbereich tangential zur Oberfläche [5]. Die Positionierung und Orientierung der Druckbahnen in der Füllung ist dagegen frei und kann durch Prozessparameter variiert werden. Auch der Füllgrad kann sich zwischen den beiden Bereichen unterscheiden. Der Randbereich wird üblicherweise mit einem vom Slicer vorgegebenen Füllgrad von 100 % gefertigt, während die Füllung auch gezielt mit geringeren Füllgraden hergestellt wird. Dabei entstehen größere erwünschte Hohlräume, wodurch beispielsweise Kunststoff eingespart oder die Fertigungszeit verkürzt werden kann [14]. Hierbei muss zwischen dem vom Slicer vorgegebenen Füllgrad $\varphi_{A,Slic}$ und dem tatsächlich vorliegenden Füllgrad φ_A unterschieden werden. Der Slicer-Füllgrad von 100 % ist so definiert, dass die additiv gefertigte Struktur mit diesem Wert keine Poren mehr enthält [5]. Dieser Wert entspricht jedoch nur einer rechnerischen Volumenfüllung, bei der die Druckbahnen so positioniert sind, dass alle Querschnitte der Kunststoffstränge zusammen einem Füllgrad von 100 % entsprechen. Wie in Kapitel 2.1.5 gezeigt wird, hängt der tatsächlich vorliegende Füllgrad von verschiedenen Einflussgrößen ab. Soll eine additiv gefertigte Struktur erzeugt werden, die theoretisch keine Poren enthält, wird der Slicer-Füllgrad in der Füllung ebenfalls auf 100 % eingestellt. Im Folgenden wird von dieser Einstellung ausgegangen. Aufgrund des beschriebenen Aufbaus weist die Mikrostruktur additiv gefertigter Strukturen eine Reihe besonderer struktureller Merkmale auf. Zwei wichtige strukturelle Merkmale sind alle Arten von Grenzflächen zwischen den Kunststoffsträngen und alle Arten von Poren, die in ihrer Gesamtheit die Porosität der additiv gefertigten Strukturen bilden [14, 24, 25]. Zur Veranschaulichung einer typischen Mikrostruktur ist in Abbildung 2.4 ein repräsentatives Volumen aus dem Bereich der Füllung schematisch dargestellt. In dieser Mikrostruktur sind die einzelnen Kunststoffstränge innerhalb einer Schicht parallel zueinander abgelegt und die einzelnen Schichten um $\pm 45^\circ$ gegeneinander verdreht. Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass durch das sequentielle Füllen eines Volumens mit einzelnen Kunststoffsträngen Grenzflächen unterschiedlicher Größe zwischen diesen

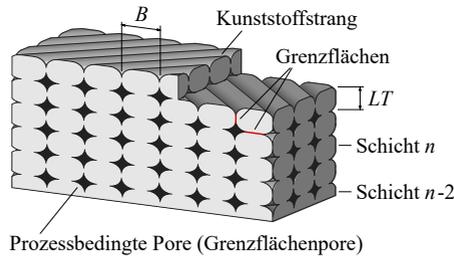


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines repräsentativen Volumens aus dem Bereich der Füllung einer additiv gefertigten Struktur. Diese Strukturen bestehen aus mehreren Schichten mit der Schichthöhe LT und Kunststoffsträngen innerhalb jeder Schicht mit der Breite B . In Anlehnung an Heuer et al. [30].

Kunststoffsträngen entstehen, deren Grenzflächenfestigkeit geringer sein kann als die Festigkeit des Grundwerkstoffs [25–29]. Dieses Merkmal beeinflusst einige mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Festigkeit und Steifigkeit einer additiv gefertigten Struktur. Die Poren stellen das optisch auffälligste Merkmal innerhalb der Mikrostruktur dar. Tao et al. [14] und Sun et al. [24] weisen in ihrem umfassenden Überblick über den Stand der Forschung auf die Notwendigkeit hin, Poren nach ihrem Entstehungsort und ihrer Entstehungsursache zu unterscheiden. Eine Unterscheidung orientiert sich daran, ob die Poren erwünscht sind und durch eine gezielte Einstellung des Slicer-Füllgrads auf einen Wert kleiner 100 % entstehen. Diese Poren können als Füllporen (engl.: Infill Voids) oder als größere erwünschte Hohlräume bezeichnet werden. Unerwünschte Poren, die im additiven Fertigungsprozess trotz eines Slicer-Füllgrads von 100 % entstehen, können als prozessbedingte Poren bezeichnet werden. Tao et al. [14] und Sun et al. [24] unterteilen die prozessbedingten Poren weiter nach ihrem Entstehungsort und ihrer Entstehungsursache. So werden prozessbedingte Poren als Druckbahnücken (engl.: Raster Gap Voids) bezeichnet, wenn der Volumenstrom der Anlage so gering eingestellt ist, dass sich die Kunststoffstränge nach dem Ablegen nicht berühren. Bilden sich prozessbedingte Poren an den Rändern der Grenzflächen zwischen den einzelnen Kunststoffsträngen, so werden diese als Grenzflächenporen (engl.: Partial Neck Growth Voids oder Inter Bead Voids) bezeichnet. Solche Grenzflächenporen sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Für die Bildung von Grenzflächenporen werden in der Literatur im Wesentlichen zwei

Ursachen genannt. Zum einen führt die abgerundete Form der ausgetragenen Kunststoffstränge zunächst zu einer Grenzfläche, deren Höhe kleiner ist als die Schichthöhe [14, 24, 31]. Beispielsweise konnte Bellini zeigen, dass eine Düse mit quadratischer Aussparung zu einer geringeren Porenbildung führt [32]. Zum anderen wird die Unterbrechung der Koaleszenz durch die Erstarrung der Polymerschmelze genannt [14, 33, 34]. Der Prozess der Koaleszenz führt über lange Zeitspannen zu einer Vergrößerung der Grenzfläche und damit zu einer Verkleinerung der Grenzflächenporen. Theoretisch nehmen die Grenzflächenporen die in Abbildung 2.4 dargestellte Form einer Raute an. Jedoch weisen beispielsweise Sun et al. darauf hin, dass die Dreiecksform häufiger anzutreffen ist [24]. Dies wird auf eine Kombination von Ursachen zurückgeführt: Dem Prozess der Koaleszenz, der wirkenden Schwerkraft und einem häufig gewählten $\pm 45^\circ$ Muster in der Füllung [24, 30, 35]. Weitere prozessbedingte Poren entstehen zum Beispiel an den Umkehrpunkten der Druckbahnen zwischen Randbereich und Füllung aufgrund der häufig unterschiedlichen Orientierung der Druckbahnen in diesen beiden Bereichen [14, 24, 36]. Jin et al. konnten zeigen, dass die Anzahl und Größe dieser Poren mit dem gewählten Muster in der Füllung zusammenhängt [36]. Wird jedoch ein eher voluminöses Bauteil hergestellt, bei dem das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen klein ist, tragen diese Poren nur zu einem relativ geringen Anteil zur Gesamtporosität bei. Neben diesen prozessbedingten Poren bilden sich auch sogenannte Gasporen (engl.: Intra Bead Voids) innerhalb von Kunststoffsträngen [14, 24]. Ihre Entstehung wird in der Literatur auf bereits im Ausgangskunststoff vorhandene Poren sowie auf das Ausgasen gelöster Stoffe zurückgeführt [14, 37–39]. Diese Poren können auch durch die gezielte Einbringung von Treibmitteln und dem daraus resultierenden Schäumprozess erzeugt werden (s. Kapitel 2.5.1). In diesem Fall werden die Poren als Schaumblasen bezeichnet.

2.1.5 Prozessparametereinfluss auf Füllgrad

Hinsichtlich des Füllgrads additiv gefertigter Strukturen können zwei Sichtweisen eingenommen werden. Zum einen kann es erwünscht sein, einen Füllgrad

einzustellen, der zu porösen Strukturen führt. Dies ist zum Beispiel dann von Interesse, wenn durch Verringerung der Masse Strukturen für den Leichtbau optimiert werden sollen [40]. Poröse Strukturen können auch funktionalisiert werden, wie dies beispielsweise in der Biomedizin mit additiv gefertigten Gerüsten für das Einwachsen von Knochengewebe untersucht wird [41–43]. Andererseits führt ein geringer Füllgrad zu einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften wie der Festigkeit und Steifigkeit, was oftmals als Nachteil angeführt wird [22–24, 44–48]. In diesem Fall werden additiv gefertigte Strukturen beispielsweise mit solchen verglichen, die im Spritzgussverfahren hergestellt werden. Unabhängig von der bevorzugten Sichtweise ist es für eine gezielte Einstellung des Füllgrads notwendig, die Einflussgrößen auf den Füllgrad und deren Einflussstärke zu kennen. Nachfolgend wird von einem Slicer-Füllgrad von 100 % ausgegangen und der Stand der Forschung zum Einfluss einiger Prozessparameter auf den tatsächlich vorliegenden Füllgrad betrachtet.

Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, dass bei allen MEX-Verfahren eine Erhöhung der Düsentemperatur und der Temperatur des Bauraums bzw. des Bauteilträgers zu einem höheren Füllgrad führt [14–16, 18, 22–24, 35, 49, 50]. Dies wird auf eine längere Abkühlzeit zurückgeführt und damit auf eine Verlängerung der Zeitspanne, in der die Koaleszenz benachbarter Kunststoffstränge stattfinden kann [18, 33, 51, 52]. Ebenso wird angemerkt, dass die Koaleszenz bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Als weitere Ursache wird beispielsweise von Wang et al. angeführt, dass die erhöhte Verformbarkeit der Kunststoffstränge dazu beitragen kann, die Größe der prozessbedingten Poren zum Zeitpunkt des Kunststoffaustrags zu verringern [22]. Die Verformbarkeit nimmt mit steigender Temperatur aufgrund der abnehmenden Viskosität zu. Als weitere Einflussgrößen auf den Füllgrad werden in der Literatur neben den unterschiedlichen Temperaturen die Prozessparameter Schichthöhe und Breite der Druckbahn genannt. So zeigen Untersuchungen für das FFF-Verfahren, dass eine Vergrößerung der Druckbahnbreite zu einer Erhöhung des Füllgrads führen kann [14, 18, 53]. Dies wird von Aliheidari et al. damit begründet, dass bei gegebenem Gesamtvolumen einer additiv gefertigten Struktur mit Vergrößerung der Druckbahnbreite die Anzahl der Druckbahnen und damit die Grenzflächen, an denen sich die prozessbedingten Poren bilden, abnehmen [18]. Während der Prozessparameter

Schichthöhe als Einflussgröße auf den Füllgrad unumstritten ist, wird die Art des Einflusses in der Literatur kontrovers diskutiert. So zeigen Untersuchungen, dass eine Verringerung der Schichthöhe zu einer Erhöhung des Füllgrads führen kann [22, 46, 54, 55], es existieren jedoch auch Untersuchungen, die genau den gegenteiligen Einfluss bzw. einen nichtlinearen Einfluss auf den Füllgrad zeigen [18, 22, 56]. Dementsprechend werden unterschiedliche Begründungen für den Einfluss der Schichthöhe auf den Füllgrad angeführt. So wird ein erhöhter Anpressdruck, der zu einer stärkeren Verformung der Kunststoffstränge führt, als Ursache für eine Erhöhung des Füllgrads bei Verringerung der Schichthöhe genannt [18, 46, 54]. Auch eine *angepasstere* Form der Kunststoffstränge, die dem rechteckigen Querschnitt näher kommt, wird erwähnt. Dagegen begründen Aliheidari et al. die Erhöhung des Füllgrads mit zunehmender Schichthöhe beispielsweise mit einer Verlängerung der Zeitspanne, in der die Koaleszenz stattfinden kann [18]. Diese Verlängerung der Zeitspanne wird wiederum damit begründet, dass die Abkühlgeschwindigkeit aufgrund des größeren Querschnitts der Kunststoffstränge abnimmt. Ein möglicher Grund, warum der Einfluss der Schichthöhe nicht eindeutig angegeben werden kann und daher in der Literatur kontrovers diskutiert wird, kann in dem unerwünschten Einfluss der Schichthöhe auf den Volumenstrom der Anlage vermutet werden. Beim FFF-Verfahren wird der Volumenstrom aus der Schichthöhe, der Druckbahnbreite und der Druckgeschwindigkeit berechnet [6]. Technisch wird eine Änderung des Volumenstroms durch eine Druckänderung in der Düse erreicht, die eine höhere Kraft auf das Kunststoff-Filament erfordert. Abhängig von der Größe dieser Kraft ergibt sich ein unterschiedlicher Schlupf im Fördermechanismus [57, 58] und da der Volumenstrom beim FFF-Verfahren nicht geregelt wird, führt jede Änderung des Volumenstroms gleichzeitig auch zu einer Änderung der Abweichung zwischen dem Ist- und Soll-Volumenstrom [57, 58]. So führt eine Erhöhung des Volumenstroms zwar zu einer Verkürzung der Fertigungszeit, jedoch konnten Kuznetsov et al. zeigen, dass diese Erhöhung auch zu einer Verringerung der Masse einer additiv gefertigten Struktur und damit zu einer Verringerung des Füllgrads führt [35]. Diesen unerwünschten Einfluss auf den Volumenstrom konnten Kuznetsov et al. [35] und Wang et al. [22] auch für die Düsentemperatur sowie die Druckgeschwindigkeit nachweisen. Moretti und Rossi konnten an einer Testanlage mit

Volumenstromregelung für das FFF-Verfahren zeigen, dass dieser unerwünschte Einfluss auf den Volumenstrom wiederum einen deutlichen Einfluss auf den Füllgrad einer additiv gefertigten Struktur hat [57, 58]. Somit ist der Einfluss der Prozessparameter auf den Füllgrad beim FFF-Verfahren komplexer als in manchen Untersuchungen dargestellt.

Dieser unerwünschte Einfluss der Prozessparameter auf den Volumenstrom existiert beim AKF-Verfahren nicht (s. Kapitel 2.1.2). Auch für das AKF-Verfahren wurde der Einfluss der Prozessparameter auf den Füllgrad untersucht. Eine Vielzahl von Untersuchungen lässt vermuten, dass eine Verringerung des Formfaktors, vergleichbar mit der Druckbahnbreite beim FFF-Verfahren, zu einer Erhöhung des Füllgrads führt [16, 19, 50, 59, 60], was im Widerspruch zu den Untersuchungen beim FFF-Verfahren steht. Bei diesem führt eine Vergrößerung der Druckbahnbreite zu einer Erhöhung des Füllgrads. Die beiden Verfahren unterscheiden sich jedoch darin, dass die Slicer des FFF-Verfahrens eine Änderung der Schichthöhe und der Druckbahnbreite durch eine Änderung des Volumenstroms berücksichtigen, während dies beim AKF-Verfahren nicht geschieht. Dementsprechend wird der Einfluss des Formfaktors auf den Füllgrad von Hirsch et al. damit begründet, dass bei gegebenem Gesamtvolumen ein kleinerer Formfaktor zu mehr Druckbahnen führt und entsprechend mehr Kunststoff in das Gesamtvolumen eingebracht werden kann [61]. Als weitere Einflussgröße auf den Füllgrad wird wiederum der Prozessparameter Schichthöhe genannt. So kann für das AKF-Verfahren festgestellt werden, dass eine Verringerung der Schichthöhe zu einer Erhöhung des Füllgrads führt [23, 59]. Dies wird von Charlon und Soules-tin zum einen damit begründet, dass die Düse bei kleineren Schichthöhen mehr Wärme eintragen kann und dies für die Koaleszenz benachbarter Kunststoffropfen von Vorteil ist [23]. Zum anderen wird ähnlich wie beim Formfaktor als weitere Begründung angeführt, dass bei gegebenem Gesamtvolumen eine kleinere Schichthöhe zu mehr Schichten führt und entsprechend mehr Kunststoff in das Gesamtvolumen eingebracht werden kann. Neben den beiden Prozessparametern Schichthöhe und Formfaktor ist der Austrag eine weitere frei einstellbare Größe des AKF-Verfahrens. Beim AKF-Verfahren wird der Volumenstrom durch den Austrag beeinflusst, weshalb es nicht unerwartet ist, dass mit steigendem Austrag auch eine Erhöhung des Füllgrads beobachtet wurde [23, 60].

2.2 Thermophysikalische Eigenschaften von Polymerschmelzen

Kunststoffe bestehen aus vielen einzelnen ineinander verknäulten Makromolekülen - den Polymerketten, die aus vielen miteinander verknüpften Monomeren aufgebaut sind. Je nachdem, ob und wie diese Makromoleküle miteinander vernetzt sind, werden Kunststoffe in die drei Hauptgruppen Thermoplaste, Elastomere und Duromere eingeteilt. Eine Betrachtung der thermophysikalischen Eigenschaften von Polymerschmelzen kann jedoch nur an Kunststoffen erfolgen, die keine vollständige Vernetzung der Makromoleküle aufweisen und bei denen die Makromoleküle daher bei ausreichend hohen Temperaturen aneinander abgleiten können. Während dies bei Elastomeren und Duromeren nur für teilvernetzte Zustände erfüllt ist, gilt dies, von wenigen Ausnahmen abgesehen, für die gesamte Gruppe der Thermoplaste. Thermoplastische Kunststoffe werden als Homopolymere bezeichnet, wenn die Makromoleküle aus nur einer Monomerart aufgebaut sind [62]. Werden für den Aufbau der Makromoleküle unterschiedliche Monomerarten verwendet, wird allgemein von Copolymeren gesprochen. Ein Beispiel für einen komplizierten Aufbau eines Copolymers stellt der thermoplastische Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol dar (s. Kapitel 3.1). Wenn unterschiedliche Kunststoffe in der Schmelze miteinander vermischt werden, ohne dass eine chemische Reaktion zwischen den Makromolekülen stattfindet, werden die daraus entstehenden Kunststoffe als Polymerblends bezeichnet [62]. Der Aufbau von Makromolekülen kann sich auch darin unterscheiden ob diese nur als lange lineare Polymerketten vorliegen oder darüber hinaus Verzweigungen aufweisen. So besteht der thermoplastische Kunststoff Weich-Polyethylen (engl.: Low-Density-Polyethylen) aus Makromolekülen, die aus einer Hauptpolymerkette mit vielen unterschiedlich langen Verzweigungen, wie die Seitenäste eines Baumes, aufgebaut sind. Solche Verzweigungen wirken wie Abstandhalter und vergrößern den Raum zwischen den einzelnen Makromolekülen [62]. Die Gesamtheit des Aufbaus der Makromoleküle bestimmt entscheidend, ob Thermoplaste aus der Schmelze als teilkristalline oder amorphe Strukturen erstarren und damit auch welche Dichte bzw. welches (massen-)spezifische Volumen

eines perfekten Kristalls $v_K(T)$ entspricht und bei einer Temperatur von 0 K der empirische Zusammenhang $v_K(0) = 1,3 \cdot v_w$ gilt [63, 64]. Das interstitielle Volumen vergrößert sich durch temperaturbedingte Molekülschwingungen und kann innerhalb dieser Grenzen durch Druck komprimiert werden [65]. Im Hinblick auf die Löslichkeit von kleinen Molekülen in Kunststoffen (s. Kapitel 2.3.2) sei angemerkt, dass nach gängigen Theorien das interstitielle Volumen hierfür nicht zur Verfügung steht und für Diffusionsvorgänge nicht durchlässig ist [66, 67]. Aufgrund des Aufbaus von Thermoplasten aus Makromolekülen können diese nicht komplett kristallin erstarren [62, 63]. So falten sich beispielsweise Makromoleküle zu Lamellen, wodurch Kristallite gebildet werden. Aufgrund der durchgehenden Polymerketten ist an den Rändern von Kristalliten jedoch keine perfekte Faltung möglich, wodurch die Polymerketten Schleifen und Knäuel bilden und als amorphe Strukturen bestehen bleiben. Auch der eingangs erwähnte Aufbau der Makromoleküle beeinflusst, ob und wie viele Kristallite sich bilden können. Insgesamt verbleiben in den amorphen Strukturen größere freie Räume als in einem Kristallit, weshalb die Summe dieser Räume als freies Volumen bezeichnet wird. Ohne nennenswert stattfindende Kristallisation lässt sich im Vergleich zu teilkristallinen Thermoplasten ein größeres freies Volumen beobachten, weshalb deren feste Struktur auch als *eingefrorene Schmelze* oder als *glasartig* betrachtet wird. In Polymerschmelzen liegen die Makromoleküle in einem ungeordneten amorphen Zustand vor, der ein großes freies Volumen aufweist. Die Makromoleküle sind frei beweglich und können aneinander abgleiten. Bei einer Abkühlung dieser Polymerschmelze verkleinert sich das freie Volumen durch Umlagerung von Makromolekülen, wodurch diese näher zusammenrücken, ihre Beweglichkeit reduzieren und hierdurch die Viskosität der Polymerschmelze ansteigt. Ist die Beweglichkeit der Makromoleküle zu gering, erstarrt das verbleibende freie Volumen in der aktuellen Größe. Dieses Erstarren geschieht am Glasübergang. Eine weitere Temperaturreduktion führt nur zu einer Verringerung der temperaturbedingten Molekülschwingungen und damit des interstitiellen Volumens, weshalb ab dem Glasübergang die temperaturabhängige Änderungsrate des spezifischen Volumens der eines perfekten Kristalls entspricht (s. Abbildung 2.5). Für den hypothetischen Fall, dass weit unterhalb des Glasübergangs noch Umlagerungen von Makromolekülen stattfinden können, verringert sich das spezifische

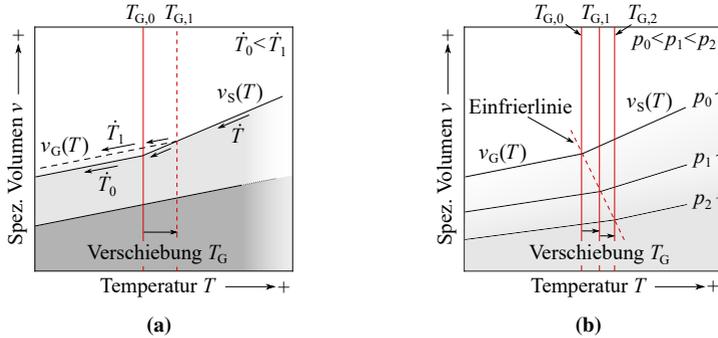


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des spezifischen Volumens eines amorphen Thermoplasten im glasartigen Zustand v_G und nach Überschreiten des Glasübergangs T_G in der Polymerschmelze v_S . In (a) wird der Einfluss einer schnellen (Index 1) und langsamen (Index 0) Abkühlgeschwindigkeit \dot{T} und (b) der Einfluss des Drucks p auf das spezifische Volumen dargestellt. In Anlehnung an Rudolph [70].

Volumen entsprechend der temperaturabhängigen Änderungsrate der Polymerschmelze und führt letztendlich zu $v_S(0) = v_K(0)$. Aus unterschiedlichen experimentellen Daten konnte dieser Zusammenhang auf unterschiedliche Weise bestätigt werden [63].

Hierdurch kann eine weitere Abhängigkeit des spezifischen Volumens von Thermoplasten nachvollzogen werden. Wird eine Polymerschmelze sehr schnell abgekühlt, bleibt den Makromolekülen weniger Zeit für eine Umlagerung, wodurch ein größeres freies Volumen erstarrt und der Glasübergang zu höherer Temperatur verschoben wird [63, 68, 69]. In Abbildung 2.6 (a) wird dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Thermoplaste unterhalb des Glasübergangs befinden sich jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Entsprechend tritt eine extrem langsame Volumenrelaxation auf, die jedoch bei schnell abgekühlten Polymerschmelzen und bei Umgebungstemperaturen nahe am Glasübergang beschleunigt abläuft. Eine weitere wesentliche Abhängigkeit des spezifischen Volumens ist durch den Druck gegeben. Abbildung 2.6 (b) stellt diese Abhängigkeit in einem p v T -Diagramm schematisch dar. Ein zunehmender Druck komprimiert vor allem das freie Volumen weshalb die Beweglichkeit der Makromoleküle und damit die Möglichkeit zur Umordnung schon bei höheren Temperaturen verloren geht. Entsprechend wird der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben

[71]. Da ein zunehmender Druck auch etwas das interstitielle Volumen komprimiert, verändert sich auch die temperaturabhängige Änderungsrate des spezifischen Volumens der Polymerschmelze [65, 71].

Zur quantitativen Bestimmung der spezifischen Volumina von Thermoplasten bei Druck- und Temperaturänderungen wurden in der Vergangenheit verschiedene Zustandsgleichungen vorgeschlagen [63]. Eine der ältesten Gleichungen ist die rein empirische Tait-Gleichung. Gleichungen, die auf physikalischen Größen beruhen, aber mathematisch weniger zugänglich sind, wurden ebenfalls vorgeschlagen. Eine robuste semi-empirische Gleichung wurde von Hartmann und Haque entwickelt [72]. Die Hartmann–Haque-Gleichung der Form

$$\tilde{p} \cdot \tilde{v}^5 = \tilde{T}^{3/2} - \ln \tilde{v} \quad (2.8)$$

basiert auf den dimensionslosen Größen $\tilde{p} = p/B_0$, $\tilde{v} = v/v_0$ und $\tilde{T} = T/T_0$. Die drei Konstanten B_0 , v_0 und T_0 innerhalb der dimensionslosen Größen können mit Eigenschaften des zu beschreibenden Thermoplasten in Verbindung gebracht werden, weshalb die Gleichung auch als semi-empirisch betrachtet wird [63]. Das Lösen der Gleichung wird allerdings durch ihre transzendente Form erschwert.

Mithilfe von pVT-Diagrammen lässt sich die Schwindung des Volumens zwischen zwei Zuständen berechnen. Schwindung ist dabei die Verringerung des Volumens eines Körpers unter Beibehaltung der Form [62]. Der Schwindungsfaktor S zwischen zwei Zuständen kann bei Massenerhaltung als

$$S_{0 \rightarrow n} = 1 - \frac{v_n}{v_0} \quad (2.9)$$

mit dem spezifischen Volumen v_n in einem beliebigen Zustand (Index n) und v_0 im Anfangs-Zustand (Index 0) ausgedrückt werden. Der hier eingeführte Index des Schwindungsfaktors gib an, von welchem Zustand zu welchem anderen Zustand die Schwindung erfolgt.

Werden in Kunststoffen kleine Moleküle wie zum Beispiel Gasmoleküle gelöst, so besetzen diese Raum im freien Volumen. Der Lösungsvorgang von kleinen Molekülen führt jedoch auch zu einer Vergrößerung des freien Volumens, was

als Quellung bezeichnet wird [63, 73]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Moleküle auch als Lösungsmittel wirken und zu einer Verdünnung des Kunststoffs führen, wodurch der Zusammenhalt der Makromoleküle verringert wird. Dadurch kann zusätzlicher Raum im freien Volumen geschaffen werden. Die Quellung bezeichnet eine Zustandsänderung von einem nicht gequollenen zu einem gequollenen Zustand. Sie kann mit dem Quellungsfaktor Q als

$$Q = \frac{V_Q}{V_0} - 1 \quad (2.10)$$

mit dem gequollenen Volumen V_Q und dem nicht gequollenen anfänglichen Volumen V_0 ausgedrückt werden. Da zwischen den beiden Zuständen weitere Masse zugeführt wird und somit keine Massenerhaltung gilt, hängt der Quellungsfaktor von der Stoffmengenkonzentration des gelösten Stoffes bzw. der Moleküle ab. Dementsprechend ist der Quellungsfaktor, bezogen auf die spezifischen Volumina der beiden Zustände, definiert als

$$Q = \frac{v_Q}{v_0} \cdot (1 - c_S) - 1 \quad (2.11)$$

mit den spezifischen Volumina v_Q und v_0 der beiden Zustände und der Konzentration des gelösten Stoffes bei Sättigung c_S (s. Kapitel 2.3.2) [74–76]. Die Stoffmengenkonzentration bei Sättigung ist deshalb zu wählen, weil im Sättigungszustand üblicherweise das spezifische Volumen des gequollenen Zustands bestimmt wird.

2.3 Schäumen von thermoplastischen Kunststoffen

2.3.1 Die Physik des Schäumens

Mit dem Begriff des Schaums wird in der Regel ein Werkstoff bezeichnet, der aus vielen einzelnen Wänden unterschiedlicher Anzahl besteht, die ein gasgefülltes Volumen einschließen [77] bzw. nach DIN EN ISO 472 (Kunststoffe -

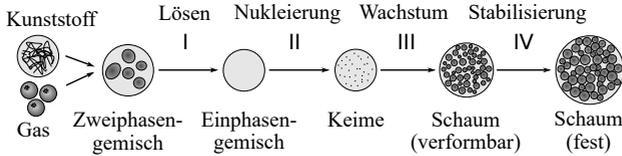


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte (I, II, III und IV), die beim Prozess des Schäumens unterschieden werden können, sowie der Zustände, in denen sich Gas und Kunststoff zwischen den Schritten (gemeinsam) befinden. In Anlehnung an Altstädt und Mantey [79].

Fachwörterverzeichnis) [78] als Werkstoff, dessen Dichte durch viele offene oder geschlossene Hohlräume verringert ist. Wird von gasgefüllten Hohlräumen in thermoplastischen Kunststoffen ausgegangen, ist für die Herstellung von Kunststoffschäumen ein Prozess erforderlich, mit dem Gasblasen in Kunststoffe eingebracht werden können. Unabhängig von der technologischen Umsetzung zur Herstellung von Kunststoffschäumen lässt sich ein solcher Prozess in einzelne Schritte zerlegen, die von unterschiedlichen physikalischen Größen beeinflusst werden. Diese einzelnen Schritte, in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt, sind das Lösen von Gas(en) in dem zu schäumenden Kunststoff, das Entstehen einzelner Keime aus denen Schaumblasen wachsen können (Nukleierung), das Wachstum der Schaumblasen und die Stabilisierung bzw. im ungünstigen Fall die Destabilisierung der Schaumstruktur [79].

Der erste Schritt des Lösens von Gas hat zum Ziel ein homogenes einphasiges Gemisch aus Gas und Kunststoff zu erzeugen. Ist ein solches Gemisch nicht gegeben, wird die Möglichkeit zur Erzeugung einer homogenen Schaumstruktur deutlich reduziert [79–81]. Grund dafür ist die destabilisierende Wirkung von nicht gelösten Gaseinschlüssen in der Polymerschmelze auf die entstehenden Schaumblasen. Dieser Schritt wird von zwei physikalischen Größen dominiert: Der Diffusionsgeschwindigkeit und der Löslichkeit von Gasen in Kunststoffen. Eine ausführliche Auseinandersetzung mit der Löslichkeit findet sich im folgenden Kapitel 2.3.2. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der Gasmoleküle innerhalb von Kunststoffen diffundieren können und ist nach dem ersten Fick'schen Gesetz abhängig vom örtlichen Gradienten der gelösten Gasmenge (Stoffmengenkonzentration) und dem Diffusionskoeffizienten

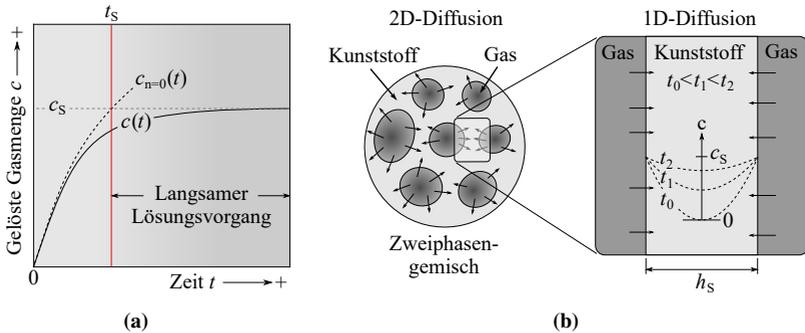


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der gelösten Gasmenge. In (a) für eine beliebige Kunststoffmenge bis zum Erreichen der Sättigung c_s . Die Sättigungszeit t_s kann aus der gelösten Gasmenge $c_{n=0}(t)$ bestimmt werden, wenn der langsame Lösungsvorgang vernachlässigt wird. In (b) für drei Zeitpunkte t_0 , t_1 und t_2 unter Vereinfachung der zweidimensionalen instationären Diffusion zu einer eindimensionalen, von zwei Seiten stattfindenden instationären Diffusion in ein Volumenelement der Dicke h_s . In Anlehnung an Kiran et al. und Muth et al. [74, 83].

[63, 79, 82]. Der Gradient ist hierbei die treibende Kraft für den Transport der Gasmoleküle. Es wird angenommen, dass die Absorption von Gasmolekülen an der Oberfläche unendlich schnell verläuft [82]. Wird ein Ort innerhalb des Kunststoffs betrachtet, ist der Gradient an diesem Ort zu Beginn des Lösungsvorgangs groß und wird mit zunehmender gelöster Gasmenge kleiner. Abbildung 2.8 (a) zeigt schematisch die in einer beliebigen Menge Kunststoff gelöste Gasmenge in Abhängigkeit der Zeit bis zur Sättigung. Die gelöste Gasmenge erreicht im Sättigungszustand entsprechend der Löslichkeit ihr Maximum. Infolge des kleiner werdenden Gradienten nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab und der Lösungsvorgang dauert entsprechend länger. In vielen Anwendungsfällen ist nur die Zeitspanne bis zum Erreichen der Sättigung von Interesse. Für eine instationäre Diffusion kann unter bestimmten örtlichen Randbedingungen eine Lösung der Differenzialgleichung (Diffusionsgesetze) für die gelöste Gasmenge in Abhängigkeit der Zeit gefunden werden. Für gleichmäßig verteilte Gasblasen in einer Polymerschmelze, wie dies in Abbildung 2.8 (b) dargestellt ist, kann die Diffusion auch als eindimensionale, von zwei Seiten stattfindende instationäre Diffusion in ein Volumenelement konstanter Dicke vereinfacht werden [84]. Für

eine Diffusion unter solchen örtlichen Randbedingungen können Lösungen angegeben werden, die allerdings aufgrund ihrer Darstellung als Funktionenreihe nicht nach der Zeit umgestellt werden können [74, 85, 86]. Wenn nur die Größenordnung der Zeitspanne bis zum Erreichen der Sättigung von Interesse ist, kann folgende vereinfachende Annahme getroffen werden: Da die gelöste Gasmenge im Bereich des langsamen Lösungsvorgangs nur noch geringfügig zunimmt, kann dieser Bereich vernachlässigt werden [74, 87]. In diesem Fall kann der nullte Term $c_{n=0}(t)$ einer Lösung für die Diffusion in eine ebene Platte verwendet werden, um die allgemeine Darstellung der gelösten Gasmenge als Funktion der Zeit abzuschätzen. Die gelöste Gasmenge ist dementsprechend gegeben durch

$$c(t) \approx c_{n=0}(t) = 4 \cdot c_S \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi \cdot h_S^2}} \quad (2.12)$$

mit der gelösten Gasmenge bei Sättigung c_S , der Dicke h_S und dem Diffusionskoeffizienten D [74]. Die Zeit bis zur Sättigung t_S kann mit der Bedingung $c_{n=0}(t) = c_S$ nach

$$t_S \approx \frac{\pi}{16} \cdot \frac{h_S^2}{D} \quad (2.13)$$

berechnet werden. Die Größe des Diffusionskoeffizienten hängt von der Kombination aus Gas und Kunststoff ab. Hierbei ist das freie Volumen in Kunststoffen von entscheidender Bedeutung, da das interstitielle Volumen auch für kleine Moleküle als nicht durchlässig betrachtet wird [63]. Entsprechende Ansätze den Diffusionskoeffizienten aus dem freien Volumen zu bestimmen, wurden beispielsweise von Vrentas und Duda erfolgreich durchgeführt [66]. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass größere Räume im freien Volumen das Diffundieren größerer Moleküle ermöglichen und umgekehrt der Diffusionskoeffizient klein wird, wenn dies nicht gegeben ist [63]. Der Diffusionskoeffizient ist in starkem Maße von der Temperatur abhängig. So liegt der Diffusionskoeffizient von Kohlenstoffdioxid in Kunststoffen bei einer Temperatur von 200 °C in der Größenordnung von $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, während er bei Raumtemperatur nur noch etwa $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

beträgt [63, 84]. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann mit einer Arrhenius-Gleichung der Form

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_D}{R \cdot T}} \quad (2.14)$$

mit dem konstanten Diffusionskoeffizienten D_0 , der Aktivierungsenergie ΔE_D und der universellen Gaskonstante R abgebildet werden. Es sei angemerkt, dass bei stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen und den Makromolekülen des Kunststoffs sowie zwischen den Gasmolekülen untereinander der Diffusionskoeffizient nicht mehr unabhängig von der örtlich gelösten Gasmenge ist [63, 88–90] und modifizierte Fick'sche Gesetze die Diffusionsgeschwindigkeit besser beschreiben [63]. Die Diffusion von Wasser in polaren Kunststoffen ist ein Beispiel dafür [91, 92]. Zusammengefasst: Je schneller Gas in einem Kunststoff gelöst werden soll, umso höher muss die Diffusionsgeschwindigkeit sein. Auch lässt sich aus Gleichung 2.12 ableiten, dass der Lösungsvorgang um so schneller erfolgt, je besser das Gas zuvor im Kunststoff dispergiert wurde.

Im zweiten Schritt des Schäumens findet in der Polymerschmelze eine Nukleierung statt [79, 84]. Darunter wird die Entstehung von Keimen verstanden, aus denen potentiell Schaumblasen wachsen können. Keime sind zufällige Anhäufungen von Gasmolekülen, die eine größere Anzahl von Gasmolekülen pro Volumeneinheit enthalten, als sich aus der gelösten Gasmenge ergibt. Die Nukleierung wird durch eine Zustandsänderung hervorgerufen, wodurch das Einphasengemisch aus Gas und Kunststoff thermodynamisch destabilisiert wird und der Kunststoff entsprechend mit Gas übersättigt vorliegt. Diese Zustandsänderung allein reicht jedoch nicht aus, damit die zufällig gebildeten Keime stabil bleiben und sich die enthaltenen Gasmoleküle nicht wieder gleichmäßig verteilen [84]. Ein Keim bzw. eine Schaumblase stellt innerhalb des Einphasengemischs eine neue Phase dar, die eine Grenzfläche zur umgebenden Polymerschmelze aufweist. Die Bildung und Vergrößerung einer Grenzfläche erfordert die Verrichtung von Grenzflächenarbeit. Dieser Arbeit steht die Volumenarbeit gegenüber, die durch die Ausdehnung des enthaltenen Gases frei wird. Unterhalb eines kritischen Radius ist mit wachsendem Radius die Volumenarbeit für die im Keim enthaltenen Gasmoleküle kleiner als die aufzubringende Grenzflächenarbeit. In

diesem Fall ist der Keim metastabil und beginnt sich wieder aufzulösen. Wenn sich in diesem Zustand zufällig weitere Gasmoleküle am Keim anlagern, besteht die Möglichkeit, dass der kritische Radius überschritten wird und sich der Keim stabil zu einer Schaumblase entwickelt. Der kritische Radius kann durch eine Temperaturerhöhung, einen größeren Druckabfall oder bereits vorhandene Grenzflächen durch Fremdpartikel verringert werden [79–81, 93–95]. Findet eine Nukleierung an Fremdpartikeln statt, wird von einer heterogenen Nukleierung gesprochen, ohne diese Fremdpartikel von einer homogenen Nukleierung [79, 84]. Aus dieser klassischen Nukleierungstheorie lässt sich mit Hilfe der genannten physikalischen Größen eine Nukleierungsrate berechnen, die die Anzahl der Keime pro Volumeneinheit und Zeit ausdrückt. Eine hohe Nukleierungsrate ist für die Homogenität der Schaumstruktur von Vorteil, so dass sich das gelöste Gas gleichmäßig auf viele Schaumblasen und nicht nur auf wenige große Schaumblasen verteilt [94–97]. Es gibt jedoch noch weitere Größen, die die Nukleierung beeinflussen. So wird die Nukleierungsrate durch hohe Schergeschwindigkeiten oder das Vorhandensein kleinster Mikroporen an Fremdpartikeln erhöht, weshalb es auch Modellerweiterungen der klassischen Nukleierungstheorie gibt [84, 98, 99].

Im dritten Schritt des Schäumens wachsen die stabilen Keime zu Schaumblasen heran. Ist der zeitliche Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit bekannt, kann durch Zeitintegration die maximale Größe der Schaumblasen und damit der maximal mögliche Aufschäumgrad des Schaums (Begriffserklärung s. Kapitel 2.4) bestimmt werden [100, 101]. Diese Wachstumsgeschwindigkeit wird von einer Vielzahl physikalischer Größen beeinflusst, die über weitere physikalische Größen voneinander abhängen und sich entsprechend gegenseitig beeinflussen. Aufgrund dessen basieren Modelle zur Beschreibung der Wachstumsphase von Schaumblasen auf vereinfachenden Annahmen und werden häufig numerisch gelöst [79, 99–102]. Im Folgenden werden nur die wichtigsten physikalischen Größen und ihre Abhängigkeiten betrachtet. Wie auch beim ersten Schritt des Schäumens, dem Lösen von Gas, sind die Diffusionsgeschwindigkeit und Löslichkeit entscheidende physikalische Größen [100–102]. Gasmoleküle müssen aus dem Einphasengemisch in Schaumblasen diffundieren, damit diese wachsen können. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen ist entsprechend mit

der Diffusionsgeschwindigkeit verknüpft. Eine sinkende gelöste Gasmenge in der näheren Umgebung führt folglich zu einer sich verringernden Wachstumsgeschwindigkeit. Unter isothermen Randbedingungen wachsen die Schaumblasen so lange, bis das Einphasengemisch wieder thermodynamisch stabil ist und sich ein Gleichgewicht zwischen der Grenzflächenarbeit und der Volumenarbeit eingestellt hat [79, 84, 100]. Isotherme Randbedingungen sind jedoch nicht zulässig. In der Literatur werden Einflussgrößen wie zum Beispiel die Verdampfungsenthalpie gelöster Gase (Gase liegen im Einphasengemisch kondensiert vor [84]) oder der Joule-Thomson-Effekt (Temperatursenkung durch Entspannung von Gas) genannt, die die Temperatur absenken [101, 103]. Wenn die Temperatur jedoch sinkt, nimmt die Diffusions- und Wachstumsgeschwindigkeit zusätzlich ab. Relativ zum Startzeitpunkt der Wachstumsphase gesehen, führt eine sinkende Temperatur auch zu einer Erhöhung der Löslichkeit (s. Kapitel 2.3.2), wodurch ein Teil des gelösten Gases im Einphasengemisch dem Wachsen der Schaumblasen nicht mehr zur Verfügung steht. Auch die notwendige Grenzflächenarbeit nimmt mit sinkender Temperatur zu [66], sodass sich das theoretische Gleichgewicht aus Grenzflächenarbeit und der Volumenarbeit verschiebt. Neben der Grenzflächenarbeit müssen Schaumblasen während des Wachsens auch Verformungsarbeit leisten, die ihnen durch Dehnung der umgebenden viskosen Polymerschmelze aufgeprägt wird [100, 102]. Hieraus folgt als weitere wichtige physikalische Größe die transiente equibiaxiale Dehnviskosität des Einphasengemischs, die die Größe der Verformungsarbeit beeinflusst [99, 101, 104, 105]. Eine transiente Viskosität ist eine zeitlich veränderliche Viskosität, die bei einer bestimmten Scher- oder Dehngeschwindigkeit gemessen werden kann, bevor sich eine stationäre Viskosität einstellt [63, 106, 107]. Die equibiaxiale Dehnviskosität gibt an, welche Spannung bei konstanter Dehngeschwindigkeit erforderlich ist, um ein Volumenelement gleichmäßig in zwei Richtungen zu dehnen. Die Bestimmung einer (biaxialen) Dehnviskosität für Polymerschmelzen ist jedoch nicht trivial [107]. Daher werden zum Teil komplizierte analytische Modelle verwendet, um aus bekannten Scherviskositäten geeignete Dehnviskositäten berechnen zu können [63, 106, 108]. Ausgehend von der Nullviskosität bei sehr kleinen Scher- und Dehngeschwindigkeiten führen hohe Scher- und Dehngeschwindigkeiten zu einer Abnahme der Viskosität, während als Besonderheit

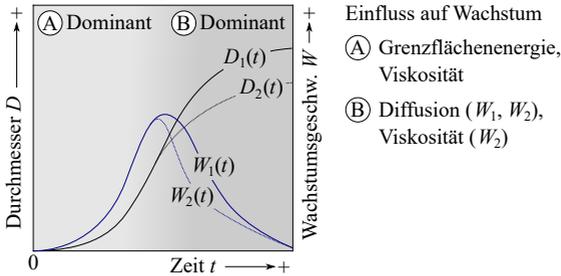


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Wachstumsgeschwindigkeit und des Durchmessers einer einzelnen Schaumblase in einer viskosen Polymerschmelze. Je nach Durchmesser der Schaumblase wird ihr weiteres Wachstum von anderen physikalischen Größen dominiert. Isotherme Randbedingung bei W_1 und schnelle Abkühlung bei W_2 . In Anlehnung an Koopmans et al. und Shafi et al. [101, 102].

bei geringen bis mittleren Dehngeschwindigkeiten eine Zunahme der Dehnviskosität zu beobachten ist [63, 106, 108]. Diese Zunahme der Dehnviskosität wird als Dehnverfestigung (engl.: Strain Hardening) bezeichnet. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass sowohl die Scher- als auch die Dehnviskosität mit sinkender Temperatur ansteigt. Gelöste Gase bewirken eine Viskositätserniedrigung, indem sie sich an die Makromoleküle anlagern und hierdurch deren Beweglichkeit erhöhen [79, 84, 109, 110]. Folglich steigt auch in diesem Fall die Viskosität wieder an, wenn die Menge des in der Polymerschmelze gelösten Gases abnimmt. Die erforderliche Verformungsarbeit nimmt entsprechend mit sinkender Temperatur und gelöster Gasmenge zu. Somit wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen von der Viskosität beeinflusst, die wiederum von der Dehngeschwindigkeit, Temperatur und gelösten Gasmenge abhängig ist. Da sich die Dehngeschwindigkeit aus der Wachstumsgeschwindigkeit ergibt, beeinflussen sich diese beiden Größen gegenseitig. Schließlich führt bei Schäumprozessen, die nicht adiabaten Randbedingungen unterliegen, eine zu- oder abgeführte Wärmemenge zu einer weiteren deutlichen Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit. Zusammenfassend zeigt Abbildung 2.9 den prinzipiellen Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit und deren Zeitintegration im Vergleich für zwei unterschiedliche Randbedingungen.

Der letzte Schritt des Schäumens basiert auf den gleichen physikalischen Zusammenhängen, die auch die Wachstumsphase der Schaumblasen beschreiben [79]. Hierbei wird der letzte Teil der Wachstumsphase näher betrachtet, in dem sich der Übergang von einem noch verformbaren Schaum zu einem festen Schaum vollzieht. In der Regel geht es darum, eine gewünschte Schaumstruktur so gut wie möglich zu erhalten [111]. In diesem Zusammenhang wird von einer Stabilisierung des Schaums gesprochen, wenn die Schaumblasen relativ unabhängig voneinander wachsen und bei Erreichen ihrer maximalen Größe die Polymerschmelze erstarrt. Dies kann beispielsweise durch eine geeignete Temperaturführung erreicht werden, sodass sich am Ende der Wachstumsphase die Viskosität der Polymerschmelze deutlich erhöht [79, 103, 105, 111–114]. Umgekehrt tritt eine Vergrößerung und Destabilisierung des Schaums ein, wenn Schaumblasen miteinander verschmelzen, wieder kleiner werden oder platzen und kollabieren. Da Schaumblasen oftmals nicht unabhängig voneinander wachsen, kann bei Kontakt unterschiedlich großer Schaumblasen Gas von der kleineren zur größeren diffundieren, wodurch die kleinere Schaumblase an Größe verliert. Dies kann auf den unterschiedlichen Innendruck zurückgeführt werden, der aufgrund des Gleichgewichts aus Grenzflächenarbeit und Volumenarbeit in kleineren Schaumblasen höher ist [79]. Schaumblasen, die miteinander in Kontakt stehen oder sich nahe der Oberfläche befinden, sind oftmals nur noch von einem dünnen Film aus Polymerschmelze umschlossen. Auch in diesem Fall können die Schaumblasen wieder an Größe verlieren, indem Gas durch den dünnen Film in die Umgebung diffundiert [103, 112]. Zudem neigen diese Schaumblasen bei zunehmender Dehnung des dünnen Films und geringer Stabilität der Polymerschmelze zum Platzen und damit aufgrund des fehlenden Innendrucks zum Kollabieren [115].

2.3.2 Löslichkeit von Gasen in Polymerschmelzen

Die veränderliche Löslichkeit von Gasen in thermoplastischen Kunststoffen ist von entscheidender Bedeutung für den Prozess des Schäumens. Bei allen existierenden Prozessen wird ausgenutzt, dass sich die Löslichkeit zwischen zwei

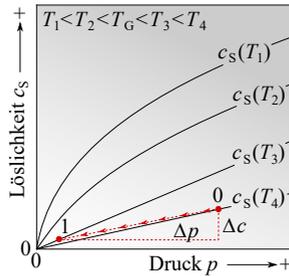


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Löslichkeit eines Gases in einem amorphen Thermoplasten im glasartigen Zustand und nach Überschreiten des Glasübergangs T_G in der Polymerschmelze. Die Löslichkeit zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur T und vom Druck p . Beispielhaft ist eine Druckänderung Δp bei gleichzeitiger Temperaturänderung vom Zustand 0 zum Zustand 1 mit der dabei freigesetzten Gasmenge Δc dargestellt. In Anlehnung an Van Krevelen und Te Nijenhuis und Paul [63, 116].

verschiedenen Zuständen deutlich voneinander unterscheidet und das Einphasengemisch aus Gas und Kunststoff in einem Zustand mit Gas übersättigt ist. Zwei wichtige Einflussgrößen auf die Löslichkeit von Gasen in Kunststoffen sind die Temperatur und der Druck [63, 79, 84]. Ist eine Löslichkeit vorhanden, nimmt diese mit steigendem Druck zu, während sie mit steigender Temperatur häufig abnimmt. Ob die Löslichkeit temperaturbedingt zu- oder abnimmt, hängt davon ab, ob es sich bei dem Lösungsvorgang um einen exothermen oder endothermen Vorgang handelt. Bei einem exothermen Lösungsvorgang nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Abbildung 2.10 zeigt exemplarisch vier Löslichkeitsisothermen, für einen thermoplastischen Kunststoff im glasartigen Zustand und in der Polymerschmelze, die diese beiden Abhängigkeiten der Löslichkeit veranschaulichen. Während sich in einer Polymerschmelze der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Druck annähernd linear verhalten kann, ist dies im glasartigen Zustand oftmals nicht gegeben. Im Extremfall eines hypothetisch vollständig kristallinen Kunststoffs ist eine Löslichkeit von Gasen praktisch nicht vorhanden, da kein freies Volumen zur Verfügung steht, in dem sich Gasmoleküle aufhalten können [63]. Dementsprechend ist die Löslichkeit von Gasen in Kunststoffen an das Vorhandensein eines freien Volumens gebunden und steht

in Beziehung mit der Größe der Gasmoleküle im Verhältnis zur Größe der Räume im freien Volumen. Zur Berechnung der zum Teil komplizierten Löslichkeitsisothermen existieren verschiedene Modelle wie das Flory-Huggins-Modell [117], das Sanchez-Lacombe-Modell [118] oder das Simha-Somcynsky-Modell [119], die die Löslichkeit durch die Besetzung von imaginären Gitterplätzen mit Gas- oder Makromolekülen beschreiben [63, 74, 84, 120]. Grundsätzlich können die Unterschiede des Löslichkeitsverhaltens auch auf die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen und den Makromolekülen des Kunststoffs sowie zwischen den Gasmolekülen untereinander zurückgeführt werden. Sind alle Wechselwirkungen gering (was bei Polymerschmelzen häufig der Fall ist), lässt sich eine annähernd lineare Zunahme der Löslichkeit mit steigendem Druck beobachten. Dieser Zusammenhang kann mit dem Henry-Gesetz beschrieben werden, welches das Löslichkeitsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten beschreibt. Hierbei wird im Zustand der Sättigung die Proportionalität zwischen der gelösten Gasmenge c_S und dem Druck p nach

$$c_S = H \cdot p \quad (2.15)$$

mit dem Henry-Löslichkeitskoeffizienten H beschrieben [63, 79]. In einem Gasgemisch, zum Beispiel Luft, wird die Löslichkeit für jedes Gas einzeln mit dem Partialdruck des Gases im Gasgemisch berechnet. Auf die Konsistenz der Einheiten ist besonders zu achten. Experimentell gemessen und angegeben wird die gelöste Gasmenge bei Sättigung c_S in der Einheit g(Gas)/g(Kunststoff) bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur [63, 74, 89, 121]. Der Henry-Löslichkeitskoeffizient H wird jedoch üblicherweise in der Einheit $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}/\text{bar}$ angegeben, wobei sich der Zähler auf das Volumen des Gases bei in der Chemie definierten Standardbedingungen (engl.: Standard Temperature and Pressure, STP) bezieht und der Nenner auf die Masse des Kunststoffs. Entsprechend erfolgt die Berechnung des Henry-Löslichkeitskoeffizienten H aus experimentellen Daten nach

$$H = \frac{c_{S,\text{Exp.}}}{p_{\text{Exp.}}} \cdot \frac{V_m}{M} \quad (2.16)$$

mit der experimentell bestimmten gelösten Gasmenge bei Sättigung $c_{S,Exp.}$, dem eingestellten Druck $p_{Exp.}$, der molaren Masse M des Gases und dem molaren Volumen V_m eines idealen Gases bei STP (etwa $22400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den (Makro-)Molekülen führen zu unterschiedlichen Henry-Löslichkeitskoeffizienten, die für verschiedene Kombinationen aus Gas und Kunststoff nachgeschlagen werden können. Die Abhängigkeit des Henry-Löslichkeitskoeffizienten von der Temperatur T kann wiederum durch eine Arrhenius-Gleichung der Form

$$H(T) = H_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_S}{R \cdot T}} \quad (2.17)$$

mit dem konstanten Henry-Löslichkeitskoeffizienten H_0 , der Lösungsenthalpie ΔH_S und der universellen Gaskonstante R abgebildet werden. Dabei entspricht eine negative Lösungsenthalpie einem exothermen Lösungsvorgang.

Löslichkeitsisothermen für Wasserdampf in Kunststoffen zeigen oftmals einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Druck [63, 122]. Dies ist auf die starke Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen (Wasserstoffbrückenbindung) und zusätzlich, je nach Art des Kunststoffs, auf die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den polaren Bereichen eines Monomers zurückzuführen. So können sich zum Beispiel Cluster von Wassermolekülen in Kunststoffen bilden, die diesen aufquellen lassen und so Raum für weitere Wassermoleküle schaffen [91, 92]. Bei unpolaren Kunststoffen, wie beispielsweise Polyolefinen, ist aufgrund der fehlenden Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Makromolekülen eine lineare Abhängigkeit zwischen Druck und Löslichkeit zu beobachten, die durch das Henry-Gesetz beschrieben werden kann. Die Löslichkeit von Wasserdampf ist in diesen Kunststoffen jedoch gering [62, 63, 123, 124].

2.3.3 Schäumen mit chemischen Treibmitteln

Die Entscheidung, auf welche Art und Weise das Gas in den Kunststoff eingebracht wird, geht dem Prozess des Schäumens voraus. Hierbei existieren zwei

gängige Methoden, um Gase in Kunststoffe einzubringen. Zum einen können Gase physikalisch durch hohen Druck in den Kunststoff eingepresst werden, zum anderen können sie durch eine chemische Reaktion und Zersetzung von Treibmitteln direkt im Kunststoff entstehen [79, 84]. Dementsprechend wird zwischen dem Schäumen mit physikalischen und chemischen Treibmitteln unterschieden. Das Schäumen mit physikalischen Treibmitteln erfordert eine maschinenseitige Anpassung, sodass die hohen Gasdrücke aufgebracht werden können und das Gas an geeigneter Stelle eingebracht werden kann [79, 114]. In der Regel kann auf das Schäumen mit chemischen Treibmitteln zurückgegriffen werden, wenn eine solche Anpassung nicht existiert [125]. Dabei werden dem zu schäumenden Kunststoff chemische Treibmittel (feste pulverförmige Stoffe) zugegeben, die ab ihrer Zersetzungstemperatur durch eine chemische Reaktion Gase abspalten [84, 125, 126]. Viele chemische Treibmittel sind organische Verbindungen und werden entsprechend ihrer Zersetzungsreaktion in verschiedene Kategorien eingeteilt. Dabei werden beispielsweise exotherme und endotherme Zersetzungsreaktionen unterschieden. Ein typischer Vertreter der exothermen Zersetzungsreaktion ist Azodicarbonamid, typische Vertreter der endothermen Zersetzungsreaktion sind Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure. Des Weiteren wird zwischen reversiblen und irreversiblen Zersetzungsreaktionen unterschieden. Reversible Reaktionen können je nach Umgebungsbedingungen in beide Richtungen ablaufen. Ein Vertreter, der eine solche reversible Reaktion zeigt, ist zum Beispiel Natriumhydrogencarbonat. Bei der Zersetzung der chemischen Treibmittel bleiben in der Regel Zersetzungsrückstände zurück, die teilweise als Nachteil, teilweise aber auch als Vorteil angesehen werden. Sie wirken sich nachteilig aus, wenn es sich um toxische Zersetzungsrückstände handelt oder wenn sie korrosiv auf Anlagenteile wirken [114, 125, 126]. Aufgrund ihrer Wirkung als Nukleierungsmittel, wodurch höhere Nukleierungsraten erreicht werden können, werden sie jedoch auch als vorteilhaft angesehen [84, 127].

Chemische Treibmittel müssen so ausgewählt werden, dass ihre Zersetzungstemperatur nicht (wesentlich) über der Fließ- bzw. Schmelztemperatur und unter der Zersetzungstemperatur des thermoplastischen Kunststoffs liegt [84, 125]. Darüber hinaus können bei der Auswahl auch die Gase berücksichtigt werden, die bei der Zersetzungsreaktion entstehen. So ist bekannt, dass in vielen Kunststoffen

Kohlenstoffdioxid eine bis zu einer Größenordnung höhere Löslichkeit als Stickstoff aufweist und schneller innerhalb der Kunststoffe diffundiert [76, 114, 128–130]. Allerdings zeigen Li et al. [130] und Kim et al. [81], dass sich eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit auch nachteilig auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen auswirken kann, wenn die Viskosität der Polymerschmelze zu niedrig ist, um die Schaumstruktur zu stabilisieren. Eine weitere Auswahl betrifft die Form, in der die chemischen Treibmittel dem Prozess des Schäumens zugeführt werden. Hier hat sich inzwischen die Form der Masterbatches (Granulate) weit verbreitet, da diese im Prozess einfacher zu dosieren sind als die direkte Dosierung von pulverförmigen Treibmitteln [79, 126]. Masterbatches sind industriell hergestellte Mischungen aus einem gewünschten Additiv, in diesem Fall einem chemischen Treibmittel, und einem Trägerpolymer zum Binden des Additivs. Die Angabe über die Dosierung des Masterbatches erfolgt als Massenanteil w_M , der den relativen Anteil der Masse des Masterbatches m_M an der Masse der Gesamtmischung aus Masterbatch und zu schäumendem Kunststoff m_{Ges} nach

$$w_M = \frac{m_M}{m_{Ges}} \quad (2.18)$$

ausdrückt. Eine Vielzahl von Untersuchungen hat gezeigt, dass eine Erhöhung des Masterbatchanteils bzw. des Anteils an chemischem Treibmittel zu einer Vergrößerung des Aufschäumgrads führt, was durch eine Zunahme der abgespaltenen Gasmenge begründet wird [79, 127, 131, 132]. So konnte Lee et al. einen progressiven Anstieg des Aufschäumgrads mit steigendem Masterbatchanteil feststellen [132]. Es gibt allerdings auch Untersuchungen, die zunächst eine Vergrößerung des Aufschäumgrads mit steigendem Masterbatch- bzw. Treibmittelanteil zeigen, der jedoch ab einem bestimmten Masterbatch- bzw. Treibmittelanteil stagniert oder abnimmt [84, 115, 132, 133]. Dieser gegenläufige Einfluss wird beispielsweise von Matuana et al. [115] und Mengeloglu und Matuana [133] mit der Zunahme destabilisierender Einflüsse durch zu viel Gas begründet. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist noch darauf zu achten, dass die Zersetzung des Treibmittels nicht bereits in der Einzugszone der Plastifiziereinheit erfolgt, um Gasverluste zu vermeiden [84].

2.4 Größen zur Charakterisierung von Schaumstrukturen

Zur Charakterisierung von Schäumen bzw. Schaumstrukturen hinsichtlich der Volumenfüllung durch gasgefüllte Hohlräume können verschiedene Größen verwendet werden. Die Porosität Φ_S drückt das Verhältnis des Volumens der normalerweise gasgefüllten Hohlräume V_G zum Gesamtvolumen des Schaums $V_{Ges,S}$ aus. Für Schäume wird sie nach

$$\Phi_S = \frac{V_G}{V_{Ges,S}} = \frac{V_{Ges,S} - V_K}{V_{Ges,S}} = 1 - \frac{V_K}{V_{Ges,S}} \quad (2.19)$$

berechnet werden, wobei die Summe aus dem Volumen der gasgefüllten Hohlräume V_G und dem Volumen des Kunststoffes V_K gleich dem Gesamtvolumen des Schaums $V_{Ges,S}$ ist. Zur Charakterisierung der Volumenfüllung durch gasgefüllte Hohlräume wird neben der Porosität als Anteilsgröße auch die Dichte von Schaumstrukturen ρ_S als absolute Größe herangezogen [84, 127, 133]. Nach

$$\rho_S = \frac{m_{Ges,S}}{V_{Ges,S}} \approx \frac{m_K}{V_{Ges,S}} \quad (2.20)$$

wird diese mit der Masse des Kunststoffes m_K berechnet, wobei die Masse des in den Schaumblasen enthaltenen Gases vernachlässigt wird. Mit Hilfe der Dichte der Schaumstrukturen ρ_S kann die Porosität dieser Schaumstrukturen nach

$$\Phi_S = 1 - \frac{V_K}{V_{Ges,S}} \approx 1 - \frac{m_K}{\rho_K} \cdot \frac{\rho_S}{m_K} = 1 - \frac{\rho_S}{\rho_K} \quad (2.21)$$

aus der Dichte des Kunststoffes ρ_K berechnet werden. Eine weitere Größe stellt der Aufschäumgrad Φ_S^A dar, der angibt, um wie viel sich das ursprüngliche Volumen (Volumen des porenfreien Kunststoffes) durch das Schäumen vergrößert hat [79, 132]. Er ist als

$$\Phi_S^A = \frac{V_G}{V_K} = \frac{\Phi_S}{1 - \Phi_S} \quad (2.22)$$

definiert und kann auch aus der Porosität Φ_S bestimmt werden. Entspricht beispielsweise das Volumen der gasgefüllten Hohlräume dem Volumen des Kunststoffes, hat sich das ursprüngliche Volumen verdoppelt. Neben dem Aufschäumgrad wird in der Literatur häufig die Volumenexpansionsrate Φ_S^{VE} für Schäume angegeben [81, 84, 95, 103, 112, 114], welche als

$$\Phi_S^{VE} = \frac{V_{\text{Ges,S}}}{V_K} = 1 + \Phi_S^A \quad (2.23)$$

definiert ist. In den folgenden Untersuchungen zum Schäumen in der kunststoffbasierten additiven Fertigung wird häufig die Dichte der additiv gefertigten geschäumten Strukturen angegeben. Da die Dichte dieser Strukturen jedoch unabhängig vom Prozess des Schäumens mit der Dichte des verwendeten Kunststoffes zusammenhängt, was die Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen Kunststoffen erschwert, wird der Stand der Forschung im Folgenden einheitlich mit dem Aufschäumgrad beschrieben.

2.5 Schäumen in der kunststoffbasierten additiven Fertigung

2.5.1 Überblick über bisherige Herstellungsansätze

Bisher wurden zahlreiche Ansätze zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen untersucht, die sich mehr oder weniger dem klassischen Prozess des Schäumens zuordnen lassen [134–136]. Eine Absenkung des Slicer-Füllgrads unter 100 % wird dabei nicht als Schäumen von additiv gefertigten Strukturen angesehen. Ein Ansatz, der in den Grenzbereich des Schäumens fällt, ist die Verwendung von Kunststoff-Filamenten mit gasgefüllten Glaskugeln (engl.: Glass Microballoons), die zuvor in einem Compoundierprozess dem Kunststoff zugemischt werden [137–140]. In diesem Fall enthalten die Filamente bereits die gasgefüllten Hohlräume, sodass im Prozess der additiven Fertigung

kein Schäumen im klassischen Sinne stattfindet. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, wird das Schäumen nach gängiger Auffassung durch eine Zustandsänderung und die damit verbundene thermodynamische Destabilisierung eines Einphasengemischs verursacht. Wird diesem Ansatz ein Aufschäumgrad zugeordnet, so konnten Bharath et al. damit einen maximalen Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von 41 % erreichen [139]. Weitere Ansätze, die dem klassischen Schäumen zugeordnet werden können, lassen sich nach Nofar et al. nach dem Zeitpunkt der Entstehung der Schaumstrukturen unterteilen [135]. Ansätze, bei denen die Schaumstruktur nach der additiven Fertigung entsteht, werden als *ex situ* bezeichnet, während Ansätze, bei denen die Schaumstruktur während des additiven Fertigungsprozesses entsteht, als *in situ* bezeichnet werden.

Ein Ansatz für das *ex situ* Schäumen besteht in der Verwendung eines Autoklaven, mit dem Gase in additiv gefertigten Strukturen gelöst werden können [141, 142]. Ist der Lösungsvorgang nach ausreichender Wartezeit abgeschlossen, kann der Umgebungsdruck reduziert werden und die anschließende Erwärmung der additiv gefertigten Struktur führt zum Schäumen des Kunststoffes. Park et al. konnten mit diesem Ansatz einen maximalen Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von etwa 40 % erreichen [142]. Das *ex situ* Schäumen ist jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden: So liegt die Sättigungszeit bei niedrigen Temperaturen selbst bei Strukturen von wenigen Millimetern Größe im Bereich von Stunden bis Tagen [142]. Die Notwendigkeit eines zusätzlichen Prozessschrittes (Autoklav) und die Veränderung der Form und des Gesamtvolumens der additiv gefertigten Strukturen sind hier ebenfalls zu nennen.

Beim *in situ* Schäumen wird dem zu schäumenden Kunststoff, der als Filament oder Granulat vorliegt, vor dem additiven Fertigungsprozess ein Treibmittel zugegeben [135, 136]. Sowohl chemische als auch physikalische Treibmittel (s. Kapitel 2.3.3) wurden bereits für das *in situ* Schäumen mit dem FFF-Verfahren untersucht. Ein Ansatz, der mit der Verwendung chemischer Treibmittel vergleichbar ist, aber auf dem Prinzip des physikalischen Schäumens beruht, ist die Verwendung von expandierbaren Mikrosphären (engl.: Thermally Expandable Microspheres, TEM) [143–147]. Diese enthalten einen flüssigen Stoff, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, der bei ausreichender Erwärmung gasförmig wird

und eine entsprechende Volumenzunahme bewirkt. Solche TEMs sind beispielsweise über Masterbatches erhältlich, in denen sie wie chemische Treibmittel in einem Trägerpolymer gebunden sind [143, 144, 147, 148]. Als Trägerpolymer wird laut Kalia et al. häufig Polyethylen mit einem Massenanteil am Masterbatch von 50 % verwendet [143, 144, 148]. Kalia et al. verwendeten für die Herstellung von Filamenten einen Compoundierprozess, bei dem der Masterbatch dem zu schäumenden Kunststoff zugemischt wurde [148]. Ähnlich wie beim Compoundieren von Kunststoffen mit chemischen Treibmitteln verhinderten sie ein vorzeitiges Schäumen, indem sie die Masstemperatur der Polymerschmelze unter der Verdampfungstemperatur der Flüssigkeit hielten. Es wurde allerdings nicht untersucht, ob die Verwendung von Masterbatches und dem daraus resultierenden Polymerblend aus Trägerpolymer und zu schäumendem Kunststoff einen Einfluss auf das Schäumen ausübt. Filamente, die TEMs in unterschiedlichen Massenanteilen enthalten, können jedoch auch direkt bezogen werden [145]. Beispielsweise verwendeten Pawar et al. in ihren Untersuchungen Filamente mit einem Massenanteil von 2 % bis 12 % [145], bei denen jedoch nicht bekannt ist, ob durch den Herstellungsprozess auch ein Polymerblend entsteht. Kalia und Ameli [143] und Kalia et al. [144] nennen als Vorteil der TEMs, dass der Schritt des Lösens von Gasen in den Kunststoffen entfällt und somit eine homogene Schaumstruktur erreicht werden kann. Eine homogene Schaumstruktur ist jedoch an eine homogene Verteilung der TEMs im Compoundierprozess gebunden. Dies zeigt die Untersuchung von Andersson et al., die bei der Verwendung von selbst hergestellten Filamenten eine inhomogene Schaumstruktur beobachten konnten [147]. Bei einem Massenanteil der TEMs im Filament von 2,5 % und einer Volumenfüllung, bei der prozessbedingte Poren qualitativ nicht mehr nachweisbar waren, konnten Kalia und Ameli mit diesem Ansatz des in situ Schäumens einen maximalen Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von etwa 85 % erreichen [143]. Durch Erhöhung des Massenanteils auf 12 % konnten Pawar et al. sogar einen maximalen Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von etwa 250 % erreichen [145]. Ein weiterer Ansatz des in situ Schäumens ist die Verwendung von chemischen Treibmitteln [149–151]. Auch diese müssen bei der Herstellung von Filamenten für das FFF-Verfahren in einem Compoundierprozess dem zu schäumenden

Kunststoff zugemischt werden. Dabei muss ein vorzeitiges Schäumen während des Compoundierprozesses verhindert werden, um Gasverluste und damit einen geringeren Aufschäumgrad während der additiven Fertigung zu vermeiden. Dies gelang Zarybnicka et al. mit dem chemischen Treibmittel Azodicarboxamid jedoch nicht, obwohl die Masstemperatur der Polymerschmelze unterhalb der Zersetzungstemperatur von Azodicarboxamid gehalten wurde [150]. Es wurde vermutet, dass eine lokale Überhitzung der Polymerschmelze durch eine zu hohe Scherung des Kunststoff-Granulats auftrat. In der Folge betrug der Aufschäumgrad der Filamente bereits etwa 10 % bzw. 45 %, wenn während des Compoundierprozesses ein Nukleierungsmittel zugegeben wurde. Mit dem Filament ohne Nukleierungsmittel konnte ein Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von etwa 23 % erreicht werden, während der Aufschäumgrad bei Verwendung des Filaments mit Nukleierungsmittel bei etwa 25 % lag. Demnach wurde die Schaumstruktur im Prozess der additiven Fertigung sogar teilweise verdichtet und damit der Aufschäumgrad verringert. Filamente, die chemische Treibmittel enthalten, können allerdings auch direkt bezogen werden [149]. So verwendeten Damanpack et al. ein Filament mit einem endothermen chemischen Treibmittel zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen [149]. Dabei konnte ein maximaler Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von etwa 145 % erreicht werden.

Die Verwendung von physikalischen Treibmitteln stellt einen weiteren Ansatz des *in situ* Schäumens dar [152–158]. Eine der ersten Untersuchungen zu diesem Ansatz wurde von Marascio et al. durchgeführt, die Kohlenstoffdioxid in Filamenten mit Hilfe eines Autoklaven lösten [152]. Dabei musste ein Temperatur- und Druckprofil gefunden werden, das ein vorzeitiges Schäumen nach dem Lösungsvorgang und der Druckreduzierung auf Umgebungsdruck verhinderte. Sie stellten fest, dass dies am besten gelang, wenn die Temperatur während des Lösungsvorgangs unterhalb des Glasübergangs des Kunststoffs blieb und die Druckreduzierung sehr langsam mit $0,1 \text{ bars}^{-1}$ erfolgte. Auf diese Weise konnte ein Massenanteil des Kohlenstoffdioxids im Filament von etwa 14 % erreicht werden. Mit diesen Filamenten wurden einzelne Kunststoffstränge extrudiert und der Aufschäumgrad als auch die Größe der Schaumblasen charakterisiert. Über einen Temperaturbereich von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen Volumenstrombereich

von etwa $8 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ bis $80 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ konnte eine erhebliche Variation der Größe von Schaumblasen festgestellt werden. Der maximal ermittelte Aufschäumgrad eines Kunststoffstranges betrug etwa 210 %. Die alleinige Bereitstellung eines gesättigten Filaments, das bei der Entnahme aus dem Autoklaven nicht schäumt, reicht für einen stationären Prozess in der additiven Fertigung jedoch nicht aus. So konnten Li et al. für die beiden Kunststoffe Polyetherimid (PEI) und Polylactid (PLA) zeigen, dass innerhalb der ersten 10 h nach der Entnahme aus dem Autoklaven das Gas Kohlenstoffdioxid zu einem erheblichen Massenanteil wieder aus dem Filament in die Umgebung diffundierte [153]. Diese Abnahme des Massenanteils war bei PLA 26 mal bis 72 mal größer als bei PEI. Da sich diese Abnahme nach einer Wartezeit von 48 h immer mehr verlangsamte, gingen Li et al. nach dieser Wartezeit von einem stationären Prozess in der additiven Fertigung aus, sofern die Fertigungszeit nur wenige Stunden betrug [153]. Li et al. untersuchten auch das Schäumen von Kunststoffsträngen (Kunststoff PEI) und konnten nach einer Wartezeit von 24 h noch einen maximalen Aufschäumgrad von etwa 80 % erreichen [153]. Beim in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren wurde dagegen ein maximaler Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur von etwa 280 % erreicht. Der große Unterschied zwischen dem Aufschäumgrad der Kunststoffstränge und der additiv gefertigten Struktur wurde auf das Vorhandensein von prozessbedingten Poren zurückgeführt. In einer weiteren Untersuchung der selben Autoren wurden additiv gefertigte Strukturen nach unterschiedlichen Wartezeiten von einem Tag bis zu mehreren Tagen hergestellt [155]. Dabei nahm der Aufschäumgrad mit zunehmender Wartezeit kontinuierlich ab und die Schaumstruktur wurde zunehmend inhomogener. Diese kontinuierliche Abnahme des Aufschäumgrads von additiv gefertigten Strukturen mit zunehmender Wartezeit konnte auch von Zhang et al. nachgewiesen werden [157]. In ihren Untersuchungen betrug der Aufschäumgrad von additiv gefertigten Strukturen nach einer Wartezeit von 6 h noch etwa 65 %, während er nach einer Wartezeit von 120 h nur noch etwa 35 % betrug. Neben dem unvermeidlichen Gasverlust nach der Entnahme aus dem Autoklaven stellten Dugad et al. auch fest, dass das gelöste Gas eine weichmachende Wirkung auf die Filamente ausübt und somit deren Förderung im FFF-Verfahren erschwert [154]. Aus diesem Grund wurde

eine minimale Wartezeit eingeführt, damit die Filamente wieder eine ausreichende Steifigkeit erreichen, um durch das Extrusionssystem gefördert werden zu können. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Li et al. [153] konnten Dugad et al. [154] bei der Extrusion von Kunststoffsträngen erhebliche Instabilitäten des Schäumprozesses feststellen, die zu unregelmäßigen Oberflächen führten. Es wurde vermutet, dass dies durch Druckschwankungen in der Düse verursacht wird, die durch ein ungleichmäßiges Schäumen in der Düse entstehen.

Alle bisherigen Ansätze des *in situ* Schäumens mit dem FFF-Verfahren erfordern zum Teil aufwändige zusätzliche Prozessschritte, um dem zu schäumenden Kunststoff ein Treibmittel zuzuführen. So müssen beispielsweise TEMs oder chemische Treibmittel in einem Compoundierprozess zugemischt oder Gase mit Hilfe eines Autoklaven in Filamenten gelöst werden. In ihrem Überblick über die bisherigen Ansätze zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen schlagen Nofar et al. daher einen weiteren Ansatz vor, der auf Kunststoff-Filamente verzichtet und stattdessen Granulate einsetzt [135]. Für diesen neuen Ansatz wird das AKF-Verfahren als geeignetes Verfahren vorgeschlagen. Aufgrund der geschlossenen Plastifiziereinheit erwarten Nofar et al. keine nennenswerten Gasverluste [135]. Da dieser Ansatz des *in situ* Schäumens mit dem AKF-Verfahren jedoch noch nicht untersucht wurde, wird der Stand der Forschung zum Prozessverständnis des *in situ* Schäumens und zum Einfluss der Prozessparameter nachfolgend nur anhand des FFF-Verfahrens betrachtet.

2.5.2 Prozessverständnis des *in situ* Schäumens

Für das *in situ* Schäumen mit dem FFF-Verfahren ist eine getrennte Untersuchung des Prozess des Schäumens in den klassischen vier Schritten Lösen, Nukleierung, Wachstum und Stabilisierung bzw. Destabilisierung (s. Abbildung 2.7) bisher nur in begrenztem Umfang durchgeführt worden. Bei Verwendung physikalischer Treibmittel findet der erste Schritt des Lösens von Gas separat in einem Autoklaven vor dem *in situ* Schäumen mit dem FFF-Verfahren statt [152–158]. Allerdings wurde dieser Schritt bisher nur teilweise näher untersucht. So wurden keine Sättigungszeiten berechnet, sondern nur beliebig lange Aufenthaltszeiten von

1 h bis 48 h im Autoklaven gewählt. Dagegen wurden die Desorptionszeiten für Kohlenstoffdioxid aus den Kunststoff-Filamenten nach der Entnahme aus dem Autoklaven häufig experimentell durch Wägung bestimmt [153–155, 157, 158] und die Kunststoffe teilweise danach ausgewählt, wie lange das Kohlenstoffdioxid in den Filamenten gelöst bleibt [153, 157]. Bei der Verwendung von TEMs und chemischen Treibmitteln ist bisher nicht untersucht worden, ob der Schritt des Lösens von Gas beim in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren stattfindet und welche Auswirkungen ein mögliches Fehlen dieses Schrittes hat. Der zweite Schritt der Nukleierung und der dritte Schritt des Wachstums der Schaumblasen wurden in vielen Untersuchungen zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren übereinstimmend im Bereich der Düse lokalisiert, in dem der Kunststoff aufgeschmolzen wird [135, 143, 145, 153, 155–158]. In der überwiegenden Zahl der Untersuchungen wurde dies jedoch nur vermutet und nicht experimentell bestätigt. So wird beispielsweise von Kalia und Ameli behauptet, dass der Beginn dieser beiden Schritte in der Düse vom Druck, der Düsentemperatur und der Verweildauer des Kunststoffs in der Düse abhängt, was jedoch nicht durch eine geeignete Prozesscharakterisierung belegt werden konnte [143]. Aufgrund des geringen Drucks in der Düse erscheint es jedoch plausibel, dass diese beiden Schritte in der Düse beginnen. So konnten Pawar et al. beobachten, dass die Düse durch aufsteigenden Schaum nach oben blockiert wurde, wenn die Verweildauer des Kunststoffs in der Düse eine bestimmte Zeitspanne überschritten hatte [145]. Dies trat auf, wenn die Druckgeschwindigkeit oder der Volumenstrom unter einen bestimmten Grenzwert reduziert wurde. Zhang et al. konnten den Bereich in der Düse, in dem die Nukleierung und das Wachstum der Schaumblasen beginnt, näher lokalisieren [156]. Sie werteten REM-Aufnahmen eines Filament-Abschnitts aus, der sich genau in dem Bereich der Düse befand, in dem die Kühleinheit in den Heizblock überging. In diesem Filament-Abschnitt konnten kleine Schaumblasen identifiziert werden, die über das Filament verteilt waren, ohne miteinander verschmolzen zu sein. Untersuchungen zur Wachstumsphase bzw. Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen wurden jedoch noch nicht durchgeführt. Ebenso wurde bisher nicht untersucht, wo eine Stabilisierung bzw. Destabilisierung der Schaumstruktur eintritt und ab wann der Schäumprozess als abgeschlossen betrachtet werden kann.

Um einen Prozess regeln zu können, ist ein tieferes Prozessverständnis erforderlich. So kann zwar der Einfluss eines Prozessparameters auf eine gewünschte Eigenschaft bestimmt werden, die Veränderung anderer Prozessparameter kann diesen Einfluss jedoch durch Wechselwirkungen völlig verändern. Aufbauend auf den Grundlagen zur Physik des Schäumens (s. Kapitel 2.3.1) und dem Stand der Forschung auf diesem Gebiet könnte ein tieferes Prozessverständnis für das in situ Schäumen durch folgende Schritte erreicht werden: Die mikrostrukturelle Charakterisierung von Schaumstrukturen, die Bestimmung von Größen wie dem Aufschäumgrad oder die Prozessbeobachtung mit geeigneten Charakterisierungsmethoden bei gleichzeitiger Variation der Prozessparameter. Darauf aufbauend kann der Einfluss der Prozessparameter mit physikalischen Einflussgrößen wie Löslichkeit, Diffusionsgeschwindigkeit oder Viskosität verknüpft werden, wodurch deren Einfluss auf physikalischer Ebene erklärt werden kann. Beispielsweise sind in der Wachstumsphase von Schaumblasen die Diffusionsgeschwindigkeit und die Viskosität entscheidende physikalische Einflussgrößen (s. Kapitel 2.3.1). Ist auf diese Weise ein ausreichendes Prozessverständnis aufgebaut worden, kann in einem letzten Schritt der Prozess des in situ Schäumens durch analytische oder numerische Modelle abgebildet und diese anhand experimenteller Daten validiert werden. Diese Aufteilung in einzelne Schritte zur Erlangung eines Prozessverständnisses kann zur Einschätzung des aktuellen Forschungsstandes zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren herangezogen werden. Demnach befindet sich dieser überwiegend im ersten Schritt, der Charakterisierung additiv gefertigter geschäumter Strukturen. Hierbei lassen sich in der Literatur zwei unterschiedliche Vorgehensweisen identifizieren. Zum einen eine getrennte Charakterisierung von frei extrudierten Kunststoffsträngen und additiv gefertigten geschäumten Strukturen und zum anderen nur die Charakterisierung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen. In Tabelle 2.1 sind die bisherigen Untersuchungen jeweils einer dieser beiden Vorgehensweisen zugeordnet. Je nach Ansatz des in situ Schäumens ist die eine oder die andere Vorgehensweise weiter verbreitet. Diese Selektivität kann vermutlich damit erklärt werden, dass es sich beim in situ Schäumen in der additiven Fertigung um ein junges Forschungsfeld handelt und die jeweiligen Ansätze von teilweise gleichen Personengruppen erforscht werden, die ein ähnliches Vorgehen in ihren Untersuchungen nutzen.

Tabelle 2.1: Einordnung aller bisherigen Untersuchungen zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren nach der angewandten Vorgehensweise zur Charakterisierung der Schaumstrukturen. Die Untersuchungen werden weiterhin in die drei Ansätze expandierbare Mikrosphären (engl.: Thermally Expandable Microspheres, TEM), chemische Treibmittel (engl.: Chemical Blowing Agent, CBA) und physikalische Treibmittel (engl.: Physical Blowing Agent, PBA) unterteilt.

Vorgehensweise bei Charakterisierung	Ansatz des in situ Schäumens		
	TEM	CBA	PBA
Kunststoffstrang + additiv gefertigte Struktur	-	-	[152], [153], [154], [157]
Nur additiv gefertigte Struktur	[143], [144], [145], [146], [147]	[149], [150], [151]	[155], [156], [158]

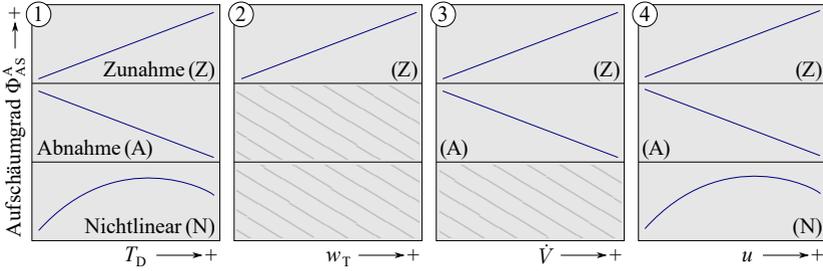
Lediglich bei der Verwendung von physikalischen Treibmitteln wurden bisher beide Vorgehensweisen angewandt, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass hier mehr unterschiedliche Personengruppen beteiligt sind und eine größere Anzahl an Untersuchungen vorliegt.

Mit Hilfe der Charakterisierung von frei extrudierten Kunststoffsträngen unter Verwendung physikalischer Treibmittel konnten bisher die Düsentemperatur und die Extrusionsgeschwindigkeit bzw. der Volumenstrom als Einflussgrößen auf den Prozess des Schäumens identifiziert werden [152–154]. So stellten Marascio et al. fest, dass mit steigender Düsentemperatur der Aufschäumgrad deutlich zunimmt [152]. Dies wurde mit einer sinkenden Viskosität erklärt, die zu einer höheren Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen und damit zu größeren Schaumblasen vor dem Erstarren der Polymerschmelze führen sollte. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der Volumenstrom in Abhängigkeit von der Düsentemperatur einen unterschiedlichen Einfluss auf den Aufschäumgrad ausübt. Ist die Düsentemperatur niedrig, führt eine Erhöhung des Volumenstroms zu einer Verringerung des Aufschäumgrads. Dies wurde von Marascio et al. mit einer ineffizienten Wärmeübertragung in der Düse begründet, wodurch bei steigendem Volumenstrom ein verringerter Wärmeeintrag stattfindet, der zu einer Erhöhung

der Viskosität der Polymerschmelze führt und das Wachstum der Schaumblasen hemmt [152]. Ist die Düsentemperatur dagegen hoch, führt eine Erhöhung des Volumenstroms zu einer Erhöhung des Aufschäumgrads. Nach Marascio et al. kann dies auf eine Verringerung der Scherviskosität durch den steigenden Volumenstrom zurückgeführt werden, was zu einer höheren Nukleierungsrate und damit zu einem höheren Aufschäumgrad führen sollte [152]. Keine der Begründungen wurde jedoch durch weitere Experimente oder Berechnungen zur Wärmeübertragung, zur Viskosität, zur Nukleierungsrate oder zur Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen untermauert. Auch Li et al. konnten eine Erhöhung des Aufschäumgrads mit steigender Düsentemperatur beobachten [153]. Ab einer bestimmten Düsentemperatur nahm der Aufschäumgrad jedoch wieder ab, was mit einem erhöhten Gasverlust an die Umgebung und einer Destabilisierung der Schaumstruktur begründet wurde. Bei diesen hohen Düsentemperaturen wurden vermehrt offene Schaumblasen an der Oberfläche der Kunststoffstränge beobachtet. Solche offenen Schaumblasen an der Oberfläche konnten auch Zhang et al. [157] und Zhang et al. [156] beobachten. Dugad et al. stellten für die von ihnen untersuchten Düsentemperaturen eine monotone Verringerung des Aufschäumgrads mit steigender Düsentemperatur fest [154]. Sie vermuteten eine Destabilisierung der Schaumstruktur bei allen untersuchten Düsentemperaturen. Weiterhin konnten sie eine Erhöhung des Aufschäumgrads mit steigendem Volumenstrom feststellen, was Dugad et al. [154] im Gegensatz zu Marascio et al. [152] mit einer effektiv geringeren Massetemperatur des Kunststoffes in der Düse aufgrund der ineffizienten Wärmeübertragung erklärten. Der Einfluss des Volumenstroms ist demnach gleichzusetzen mit einer effektiv geringeren Düsentemperatur. Diese Begründung wurde jedoch nicht weiter untermauert, indem beispielsweise die Temperatur der Polymerschmelze bestimmt wurde. Insgesamt lässt sich aus der Charakterisierung der frei extrudierten Kunststoffstränge ableiten, dass die beiden Prozessparameter Düsentemperatur und Volumenstrom einen nichtlinearen Einfluss auf den Aufschäumgrad ausüben und miteinander in Wechselwirkung stehen. Die unterschiedlichen Begründungen für die gleichen Beobachtungen können auf die Verwendung unterschiedlicher Kunststoffe zurückgeführt werden oder auch darauf, dass es sich bei den genannten Begründungen eher um Vermutungen als um belegte Argumentationsketten handelt.

Mit Hilfe der Charakterisierung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen konnten bisher die Düsentemperatur, der Massenanteil des Treibmittels, der Volumenstrom und die Druckgeschwindigkeit als Einflussgrößen auf den Prozess des Schäumens identifiziert werden. Ähnlich wie bei der Charakterisierung von frei extrudierten Kunststoffsträngen kann mit steigender Düsentemperatur je nach Untersuchung eine Abnahme [145, 147, 158] und/oder Zunahme [143, 145–147, 149, 151] des Aufschäumgrads einer additiv gefertigten Struktur beobachtet werden. Die Begründungen hierfür ähneln denen, die im Zusammenhang mit der Charakterisierung frei extrudierter Kunststoffstränge genannt wurden. Ergänzend wird bei der Verwendung chemischer Treibmittel erwähnt, dass eine Düsentemperatur unterhalb bzw. nahe der Zersetzungstemperatur zu einer geringen Abspaltung von Gas und damit zu einem niedrigen Aufschäumgrad führt [149, 151]. Eine experimentelle Bestimmung oder Berechnung physikalischer Einflussgrößen wurde jedoch auch bei der Charakterisierung additiv gefertigter geschäumter Strukturen nicht durchgeführt. Der Einfluss des Massenanteils des Treibmittels am Filament auf den Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur wurde bisher nur für das in situ Schäumen mit TEMs untersucht [144, 145, 147]. Kalia et al. konnten feststellen, dass mit steigendem Massenanteil von 1 % bis 5 % der Aufschäumgrad zwar zunimmt, sich diese Zunahme jedoch asymptotisch einem maximalen Aufschäumgrad annähert [144]. Hierbei wurden allerdings keine Änderungen der anderen Prozessparameter vorgenommen, sodass bei einem Massenanteil der TEMs von 2,5 % qualitativ keine prozessbedingten Poren mehr in der Mikrostruktur zu erkennen waren. Es stellt sich daher die Frage, ob nicht vielmehr der Füllgrad der additiv gefertigten Struktur den Aufschäumgrad begrenzt (s. Kapitel 2.5.3). Im Gegensatz dazu konnten Pawar et al., die Probekörper so herstellen, dass sich die Kunststoffstränge frei in der Breite ausdehnen konnten, bis zu einem maximal untersuchten Massenanteil von 12 % eine proportionale Zunahme des Aufschäumgrads mit steigendem Massenanteil feststellen [145]. Auch der Einfluss des Volumenstroms auf den Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur wurde bisher nur für das in situ Schäumen mit TEMs untersucht [143, 146, 147]. Dabei konnte übereinstimmend in allen Untersuchungen festgestellt werden, dass mit steigendem Volumenstrom der Aufschäumgrad abnimmt. Kalia und Ameli erklärten dies damit, dass bei gleicher Schichthöhe

und Druckbahnbreite der für eine Druckbahn zur Verfügung stehende Raum unverändert bleibt und durch die Erhöhung des Volumenstroms gleichzeitig mehr Kunststoff in das Gesamtvolumen einer additiv gefertigten Struktur gepresst wird [143]. Dadurch verringert sich die Größe der prozessbedingten Poren und der Aufschäumgrad der additiv gefertigten Struktur nimmt insgesamt ab. Des Weiteren wird angeführt, dass mit steigendem Volumenstrom der Wärmeeintrag in die Polymerschmelze aufgrund der ineffizienten Wärmeübertragung in der Düse abnimmt, weshalb die TEMs bzw. die daraus resultierenden Schaumblasen weniger groß wachsen können [143, 146]. Der Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf den Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur wurde für alle Ansätze des in situ Schäumens untersucht [143, 151, 158]. Dabei zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Druckgeschwindigkeit auf den Aufschäumgrad. Zhang et al. konnten bei der Verwendung physikalischer Treibmittel feststellen, dass der Aufschäumgrad mit steigender Druckgeschwindigkeit zunimmt [158]. Erklärt wurde dies mit der Verweildauer des Kunststoffs in der Düse, die mit abnehmender Druckgeschwindigkeit zunimmt. Eine lange Verweildauer soll dabei zu einem verstärkten Verschmelzen von Schaumblasen noch in der Düse und damit zu einer Destabilisierung der Schaumstruktur führen. Im Gegensatz dazu konnten Yoo et al. bei der Verwendung von chemischen Treibmitteln feststellen, dass mit steigender Druckgeschwindigkeit der Aufschäumgrad [151] abnimmt. Sie führen dies darauf zurück, dass der Kunststoff in der Düse aufgrund der ineffizienten Wärmeübertragung eine effektiv niedrigere Massetemperatur aufweisen sollte, was wiederum eine geringere Abspaltung von Gas zur Folge hätte. Auch Kalia und Ameli konnten bei der Verwendung von TEMs feststellen, dass mit steigender Druckgeschwindigkeit der Aufschäumgrad abnimmt [143]. Dies wurde jedoch auch bei einer Verringerung der Druckgeschwindigkeit beobachtet, weshalb sie einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem Aufschäumgrad und der Druckgeschwindigkeit vermuteten. Nach Kalia und Ameli führt bei niedriger Druckgeschwindigkeit die lange Verweildauer des Kunststoffs in der Düse zu einer langen Wachstumsphase der Schaumblasen und am Ende dieser Phase zu einem erhöhten Gasverlust und einer Destabilisierung der Schaumstruktur [143]. Ist die Druckgeschwindigkeit dagegen zu hoch, reicht die Verweildauer des Kunststoffs in der Düse nicht aus, um genügend Wärme für



Ursachen für Einfluss Prozessparameter auf Aufschäumgrad	Vorkommen
- Ineffiziente Wärmeübertragung → Temperatur sinkt → Viskosität steigt	3Z, 3A
- Ineffiziente Wärmeübertragung → Abspaltung/Bildung von Gas nimmt ab	4A, 4N
- (Scher-)Viskosität sinkt	1Z, 1N, 3Z
- Gasverlust an Umgebung → Destabilisierung Schaumstruktur	1A, 1N
- Abspaltung von Gas nimmt zu	1Z
- Mehr Kunststoff bei begrenztem Gesamtvolumen	3A
- Verweildauer in Düse nimmt ab → Stabilisierung Schaumstruktur	4Z, 4N

Abbildung 2.11: Schematische Darstellung aller bisher beobachteten Einflüsse der Prozessparameter Düsentemperatur T_D , Massenanteil des Treibmittels w_T , Volumenstrom \dot{V} und Druckgeschwindigkeit u auf den Aufschäumgrad. In den schraffierten Bereichen wurde bisher kein Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Prozessparameter und dem Aufschäumgrad festgestellt. Zusätzlich werden die genannten Ursachen tabellarisch aufgelistet und verschiedenen Einflüssen zugeordnet.

die Verdampfung der Flüssigkeit in den TEMs zu übertragen, sodass die entstehenden Schaumblasen nicht ihre maximale Größe erreichen können. Alle bisher beobachteten Einflüsse der Prozessparameter Düsentemperatur, Massenanteil des Treibmittels, Volumenstrom und Druckgeschwindigkeit auf den Aufschäumgrad sind mit möglichen Ursachen nochmals in Abbildung 2.11 zusammengefasst. In Abgrenzung zum Aufschäumgrad einer allgemeinen Schaumstruktur Φ_S^A wird dabei der Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur Φ_{AS}^A eingeführt. Als eine Ursache für den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf den Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur wird häufig die Verweildauer des Kunststoffs in der Düse genannt. Dies wurde von Kalia und Ameli aufgegriffen und für einen ersten Ansatz zur analytischen Modellierung des Aufschäumgrads verwendet [143]. Dabei wurde ein normierter Parameter vorgeschlagen, der von Null bis Eins den Energieeintrag in die Polymerschmelze beschreibt und aus der

Düsentemperatur, der Druckgeschwindigkeit und dem Volumenstrom, die beide die Verweildauer bestimmen, berechnet werden kann. Die Auftragung des Aufschäumgrads gegen diesen normierten Parameter zeigt, dass mit steigendem Wert der Aufschäumgrad zunächst zunimmt, um dann wieder abzufallen. Dementsprechend wurden niedrige Werte des normierten Parameters einer Stabilisierung und hohe Werte einer Destabilisierung der Schaumstruktur zugeordnet. Da es sich um ein rein empirisches Modell handelt, ist die Übertragbarkeit auf andere Ansätze des in situ Schäumens jedoch fraglich. Das Modell berücksichtigt auch keine Abkühlzeiten, die eine weitere Abschätzung stabilisierender und destabilisierender Einflüsse auf die Schaumstruktur erlauben würden. So stellen Kalia und Ameli in ihrer Untersuchung bei einer Erhöhung der Düsentemperatur von 200 °C auf 225 °C eine Deformation der Schaumblasen fest, die sie auf eine Destabilisierung der Schaumstruktur zurückführten [143]. Der Wert ihres normierten Parameters für den Energieeintrag in die Polymerschmelze liegt jedoch bei dieser Düsentemperatur von 225 °C im Bereich der Stabilisierung der Schaumstruktur und führt bei weiterer Erhöhung zu einer Vergrößerung des Aufschäumgrads.

Neben dem primären Ziel der bisherigen Untersuchungen, den Einfluss der Prozessparameter auf das in situ Schäumen zu ermitteln, deuten einige Ergebnisse der Untersuchungen auch darauf hin, dass die additive Fertigung durch das Ablegen und Verformen von Kunststoffsträngen den Prozess des Schäumens zusätzlich beeinflusst. In diesem Zusammenhang erweist sich die vergleichende Charakterisierung von frei extrudierten Kunststoffsträngen bzw. Filamenten und additiv gefertigten geschäumten Strukturen als hilfreich. So konnte von Zarybnicka et al. festgestellt werden, dass eine bereits im Filament enthaltene unerwünschte Porosität durch die additive Fertigung wieder verkleinert wurde, da der Aufschäumgrad der additiv gefertigten Strukturen geringer war als der des Filaments [150]. Daraus folgerten Zarybnicka et al., dass bei der additiven Fertigung eine Deformation von Schaumblasen auftritt und die zuletzt erzeugten Schichten komprimiert werden [150]. Li et al. konnte feststellen, dass an der Oberfläche ihrer frei extrudierten Kunststoffstränge eine große Anzahl offener Schaumblasen vorhanden war [153]. Kunststoffstränge, die sich innerhalb einer additiv gefertigten Struktur befanden, zeigten eine erhebliche Vergrößerung dieser offenen Schaumblasen. Sie vermuteten, dass durch den periodischen Wärmeeintrag beim

Ablegen neuer Kunststoffstränge Schaumblasen in bereits abgelegten Kunststoffsträngen kollabieren. Auch Zhang et al. [156] und Zhang et al. [158] konnten eine Veränderung der Schaumstruktur zwischen frei extrudierten Kunststoffsträngen und additiv gefertigten geschäumten Strukturen feststellen. Darüber hinaus stellten sie fest, dass viele Schaumblasen in den abgelegten Kunststoffsträngen eine elliptische Form aufwiesen, was zu der Vermutung führte, dass die Verformung der Kunststoffstränge für diese Form verantwortlich ist und somit die Wachstumsphase der Schaumblasen beeinflusst. Als weiteren Hinweis für den Einfluss der additiven Fertigung auf den Aufschäumgrad kann die Bildung einer kompakten Randschicht mit wenigen kleinen Schaumblasen um einzelne Kunststoffstränge in einer additiv gefertigten geschäumten Struktur angesehen werden [152, 153, 155, 157, 158]. Zhang et al. sind der Ansicht, dass dies durch das erneute Aufschmelzen der Randschicht durch neu abgelegte Kunststoffstränge erklärt werden kann [158].

2.5.3 Prozessparametereinfluss auf Füllgrad

Die Mikrostrukturen von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen unterscheiden sich dadurch, dass bei geschäumten Strukturen die Schaumblasen als zusätzliche Poren enthalten sind. So weisen Nofar et al. in ihrem Überblick über bisherige Ansätze zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen darauf hin, dass selbst bei einem Slicer-Füllgrad von 100 % von prozessbedingten Poren in diesen Strukturen ausgegangen werden muss [135]. Eine additiv gefertigte geschäumte Struktur enthält also keineswegs nur erwünschte Poren. Zur Veranschaulichung einer solchen Mikrostruktur ist in Abbildung 2.12 ein repräsentatives Volumen aus dem Bereich der Füllung schematisch dargestellt. Auch diese Strukturen sind aus einzelnen Schichten und Kunststoffsträngen aufgebaut. Die einzelnen Kunststoffstränge enthalten hierbei die Schaumblasen, während sich zwischen den Kunststoffsträngen prozessbedingte Poren befinden. Je nach Größe der prozessbedingten Poren ist eine Abgrenzung zu den Schaumblasen nur schwer möglich [30]. Ausgehend von einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur mit einem Slicer-Füllgrad von

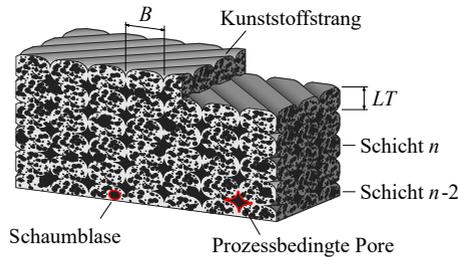


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines repräsentativen Volumens aus dem Bereich der Füllung einer additiv gefertigten geschäumten Struktur. Diese Strukturen bestehen aus mehreren Schichten mit der Schichthöhe LT und Kunststoffsträngen innerhalb jeder Schicht mit der Breite B . Prozessbedingte Poren und Schaumblasen treten in diesen Strukturen gleichzeitig auf. In Anlehnung an Heuer et al. [30].

100 % und einem tatsächlich vorliegenden Füllgrad nahe 100 % ist es naheliegend, dass bei gleichen Prozessparametern kein weiterer Raum für eine Volumenzunahme durch geschäumte Kunststoffstränge vorhanden ist. Einige Untersuchungen weisen auf diesen Umstand hin und schlagen vor, den Volumenstrom zu reduzieren [145–147, 149, 150]. So stellten Zarybnicka et al. bei ihren additiv gefertigten geschäumten Strukturen eine Überfüllung fest und reduzierten daraufhin den Volumenstrom solange, bis qualitativ die vorgegebene Form des digitalen Modells erreicht wurde [150]. Als Überfüllung wird ein Zustand bezeichnet, bei dem zu viel Material (Kunststoff) in ein vorgegebenes Gesamtvolumen extrudiert wird, sodass sich die Form der additiv gefertigten Struktur verändert und sich ihr Gesamtvolumen vergrößert [159, 160]. Im Gegensatz dazu wählten Damanpack et al. einen geeigneten Volumenstrom aus, indem sie einige additiv gefertigte geschäumte Strukturen mit unterschiedlichen Volumenströmen herstellten und die Abstände zwischen den Kunststoffsträngen mit Hilfe eines Mikroskops untersuchten [149]. Ausgewählt wurde der Volumenstrom, bei dem sich die Kunststoffstränge gerade noch berührten und keine Lücken zwischen ihnen vorhanden waren. Anstelle einer Änderung des Volumenstroms wurde von Zhang et al. eine Anpassung der Druckbahnbreite vorgeschlagen [157]. Dabei wird die Volumenexpansionsrate mit dem Durchmesser der Düse multipliziert, um die neue Druckbahnbreite zu erhalten. Die Volumenexpansionsrate errechnet sich aus der Dichte des Kunststoffs und der Dichte einer additiv gefertigten

geschäumten Struktur, die nur die Breite einer Druckbahn umfasst. Warum für jede Kombination von Prozessparametern die Druckbahnbreite vom Düsendurchmesser abhängen soll, wurde nicht erläutert. Es wurde auch nicht gezeigt, wie gut dieser Ansatz die Volumenfüllung abbilden kann. Die Idee zu diesem Ansatz könnte aus der Beobachtung entstanden sein, dass sich die Kunststoffstränge durch den Prozess des Schäumens im Wesentlichen nur in der Breite ausdehnen. So konnten einige Untersuchungen zeigen, dass die Düse und die zuletzt erzeugte Schicht eine Ausdehnung der Kunststoffstränge in diese Richtungen verhindern [144, 145, 155, 157]. Eine Ausdehnung in Richtung der Druckbahn ist ebenfalls nicht möglich, sodass nur die Möglichkeit einer Ausdehnung in die Breite bleibt. Ein weiterer Ansatz zur Berücksichtigung der Volumenzunahme von geschäumten Kunststoffsträngen wurde von Zhai et al. vorgeschlagen [155]. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich die Kunststoffstränge nur in der Breite und nicht in der Höhe (Aufbauichtung) ausdehnen. Durch die Herstellung von mehreren additiv gefertigten geschäumten Strukturen mit einer variablen Anzahl von parallel abgelegten Druckbahnen können Korrekturfaktoren zwischen der tatsächlichen Breite und der im digitalen Modell definierten Breite berechnet werden. Diese Korrekturfaktoren können verwendet werden, um alle im digitalen Modell vorhandenen Breiten anzupassen. Die Praktikabilität eines solchen Vorgehens ist jedoch fraglich.

Ob Anpassungen des Volumenstroms oder der Druckbahnbreite zu einer geeigneten Volumenfüllung geführt haben, lässt sich aus den meisten Untersuchungen zum in situ Schäumen jedoch nicht ableiten, da häufig keine Bauteile oder Probekörper abgebildet werden. So werden in der Regel nur REM-Aufnahmen von Mikrostrukturen dargestellt und der Zustand, bei dem die prozessbedingten Poren verschwinden, als optimal herausgestellt [143, 144, 146, 155, 156, 158]. Ob der Zustand, bei dem die prozessbedingten Poren verschwinden, nicht bereits eine Überfüllung der additiv gefertigten geschäumten Struktur darstellt, wurde bisher in keiner Untersuchung geklärt. In einigen Untersuchungen, in denen Bauteile bzw. Probekörper dargestellt werden, ist eine deutliche Abweichung von der vorgegebenen Form und dem Gesamtvolumen zu erkennen [145–147, 153]. Diese Nichtbeachtung einer möglichen Überfüllung der additiv gefertigten geschäumten Struktur kann zu falschen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Einflusses der

Prozessparameter auf den Aufschäumgrad führen. So stellten Andersson et al. bei Verwendung von TEMs ab einer Düsentemperatur von 230 °C eine Verringerung des Aufschäumgrads fest, die mit einer zunehmenden Destabilisierung der Schaumstruktur begründet wurde [147]. In dieser Untersuchung wurden einige Probekörper gezeigt, die eine deutliche Überfüllung aufwiesen. Dies wurde von Andersson et al. auch nicht verschwiegen, sondern bewusst vernachlässigt [147]. Die Verringerung des Aufschäumgrads könnte daher auch durch den Einfluss der additiven Fertigung auf den Prozess des Schäumens erklärt werden (s. Kapitel 2.5.2). Auch in der Untersuchung von Kalia und Ameli stellt sich die Frage, ob bei Verwendung von TEMs ab einer Düsentemperatur von 200 °C der Aufschäumgrad und die Größe der Schaumblasen wirklich konstant bleiben, nur weil die Düsentemperatur zu hoch eingestellt ist [143]. Bei dieser Düsentemperatur sind in den REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen keine prozessbedingten Poren mehr erkennbar und oberhalb dieser Düsentemperatur findet vermutlich eine Überfüllung der additiv gefertigten geschäumten Struktur statt. So konnte in der Untersuchung von Pawar et al. mit Hilfe eines beheizbaren Mikroskops gezeigt werden, dass für typische TEMs eine Destabilisierung der Schaumblasen erst bei einer Temperatur von 250 °C einsetzt [145].

Neben der Frage, wie die Volumenzunahme der geschäumten Kunststoffstränge berücksichtigt wird, stellt sich die weitere Frage, welchen Einfluss die Prozessparameter Schichthöhe und Druckbahnbreite auf den Füllgrad von additiv gefertigten geschäumten Strukturen ausüben. So konnte ein Einfluss der Prozessparameter Schichthöhe und Druckbahnbreite auf den Füllgrad additiv gefertigter nicht geschäumter Strukturen nachgewiesen werden (s. Kapitel 2.1.5). Eine Beeinflussung des Füllgrads und damit auch der Schaumblasen durch die beiden Prozessparameter kann daher als wahrscheinlich angesehen werden, zumal in einigen Untersuchungen erste Hinweise gefunden wurden, dass die additive Fertigung den Prozess des Schäumens beeinflusst (s. Kapitel 2.5.2). Ein möglicher Einfluss der Druckbahnbreite auf den Füllgrad additiv gefertigter geschäumter Strukturen wurde bisher jedoch nicht untersucht. Hinsichtlich eines möglichen Einflusses der Schichthöhe wird von Pawar et al. vermutet, dass eine geringe Schichthöhe zu einer höheren Verformung des Kunststoffstranges sowie zu einem höheren Wärmeeintrag durch die Düse in den Kunststoffstrang führen sollte,

wodurch das Kollabieren von Schaumblasen begünstigt wird [145]. Der Einfluss der Schichthöhe auf den Aufschäumgrad additiv gefertigter Strukturen wurde bisher nur von Zhang et al. untersucht [158]. Sie konnten feststellen, dass mit steigender Schichthöhe eine Vergrößerung des Aufschäumgrads auftrat. Dabei blieb die Größe der prozessbedingten Poren, die aus REM-Aufnahmen ermittelt wurde, für alle Schichthöhen annähernd konstant. Weiterhin wurde festgestellt, dass mit steigender Schichthöhe die Dicke der kompakten Randschicht um die einzelnen Kunststoffstränge abnahm und der Kern dieser Kunststoffstränge eine höhere Porosität aufwies. Dieser Einfluss wurde zum einen mit der Veränderung des Volumenstroms begründet, der bei großen Schichthöhen zunimmt, zu einer Verkürzung der Verweildauer des Kunststoffs in der Düse führt und damit einer möglichen Destabilisierung von Schaumblasen entgegenwirkt (s. Kapitel 2.5.2). Zum anderen wurde angeführt, dass die Verformung der Kunststoffstränge bei großen Schichthöhen geringer ausfällt, was einer möglichen Destabilisierung der Schaumstruktur entgegenwirkt. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass mögliche Einflüsse der Prozessparameter Schichthöhe und Druckbahnbreite auf die Volumenfüllung additiv gefertigter geschäumter Strukturen bisher kaum Gegenstand von Untersuchungen waren.

2.6 Offene Fragestellungen

Das in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren stellt unter allen MEX-Verfahren den bisher einzigen Ansatz zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen dar. Dementsprechend gibt es bisher keine Untersuchungen, die sich mit dem in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren befassen. Schon allein daraus ergibt sich eine Forschungslücke für das AKF-Verfahren, aus der sich eine Reihe von Forschungsfragen ableiten lassen. Darüber hinaus ergeben sich aber auch aus den bisherigen Untersuchungen zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren weitere Fragestellungen hinsichtlich des Prozessverständnisses und einer geeigneten Volumenfüllung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen. Die bisherigen Ergebnisse zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren zeigen, dass

es sich hierbei um ein junges Forschungsfeld handelt, in dem derzeit die Entwicklung verschiedener Ansätze zur Herstellung additiv gefertigter geschäumter Strukturen sowie die Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf diese Strukturen im Vordergrund stehen. So konnte in vielen Untersuchungen gezeigt werden, dass ein in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren sowohl mit TEMs, als auch mit chemischen und physikalischen Treibmitteln möglich ist. Jeder dieser unterschiedlichen Ansätze bringt zum Teil eigene Herausforderungen mit sich, wie beispielsweise den stetigen Gasverlust physikalischer Treibmittel aus den Filamenten nach der Entnahme aus dem Autoklaven oder das vorzeitige Schäumen des Treibmittels während des Compoundierprozesses. Allen diesen Ansätzen ist jedoch gemeinsam, dass der Prozess des Schäumens mit der Nukleierung und dem Wachstum der Schaumblasen relativ sicher in dem Bereich der Düse beginnt, in dem der Kunststoff aufgeschmolzen wird. Dies hat zur Folge, dass der Aufschäumgrad der Kunststoffstränge vom Volumenstrom und der Druckgeschwindigkeit abhängt. Im Vergleich zum FFF-Verfahren steht beim AKF-Verfahren die Polymerschmelze in der Düse jedoch unter hohem Druck, sodass sich nach gängiger Theorie zur Löslichkeit von Gasen bis zum Austragen des Kunststoffs aus der Düse ein Einphasengemisch ausbilden könnte. Daraus ergeben sich die beiden Forschungsfragen:

- F 1)** Löst sich das durch die chemische Reaktion abgespaltene Gas innerhalb der Düse vollständig in der Polymerschmelze?
- F 2)** Lässt sich auch beim in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren eine Abhängigkeit des Aufschäumgrads vom Volumenstrom feststellen?

Darüber hinaus wurde in einigen Untersuchungen zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren eine Abhängigkeit des Aufschäumgrads von der Düsentemperatur als auch dem Massenanteil des Treibmittels festgestellt. Diese beiden Abhängigkeiten wurden bisher hinsichtlich der Physik des Schäumens nicht näher untersucht. Daraus lassen sich wiederum folgende Forschungsfragen für das AKF-Verfahren ableiten:

- F 3)** Lässt sich auch beim in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren eine Abhängigkeit des Aufschäumgrads von der Düsentemperatur und dem Massenanteil des Treibmittels beobachten und wenn ja, wie wirken sich diese Prozessparameter aus?
- F 4)** Auf welche Ursachen können solche Abhängigkeiten zurückgeführt werden? Sind sie allein durch die Physik des Schäumens zu erklären oder muss auch die (temperaturbedingte) Schwindung des Kunststoffes aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke berücksichtigt werden?

Mit Ausnahme der Untersuchungen, bei denen physikalische Treibmittel zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen verwendet wurden, erfolgte die Bestimmung des Aufschäumgrads nur an additiv gefertigten geschäumten Strukturen und nicht an frei extrudierten Kunststoffsträngen. Aus diesem Grund ist es beim derzeitigen Stand der Forschung schwierig abzuschätzen, ob die additive Fertigung einen destabilisierenden Einfluss auf die Schaumstruktur ausübt, auch wenn einige Untersuchungen darauf hindeuten. Aus methodischer Sicht lassen sich daher weitere Forschungsfragen formulieren:

- F 5)** Kann durch die kombinierte Charakterisierung des Aufschäumgrads von frei extrudierten Kunststoffsträngen bzw. beim AKF-Verfahren von Tropfenketten und additiv gefertigten geschäumten Strukturen ein tieferes Prozessverständnis aufgebaut werden?
- F 6)** Kann durch diese kombinierte Charakterisierung ein destabilisierender Einfluss der additiven Fertigung auf die Schaumstruktur beobachtet werden?

Mit diesen beiden Forschungsfragen ist auch verbunden, wie eine geeignete Volumenfüllung für additiv gefertigte geschäumte Strukturen aussehen könnte. Hier lässt sich eine große Forschungslücke identifizieren. In einigen Untersuchungen wurde nicht berücksichtigt, dass sich additiv gefertigte geschäumte Strukturen bereits im Bereich der Überfüllung befanden. Zudem wurden Strukturen als optimal bezeichnet, bei denen qualitativ keine prozessbedingten Poren mehr vorhanden waren. Allerdings wurde bisher keine systematische Untersuchung der

Volumenfüllung durchgeführt, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Verschwinden der prozessbedingten Poren gar nicht einem optimalen Zustand der Volumenfüllung entspricht. Daraus lassen sich abschließend weitere Forschungsfragen für die vorliegende Arbeit ableiten:

- F 7)** Wie kann eine unterschiedliche Volumenfüllung bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen charakterisiert werden und sind in verschiedenen Bereichen der Volumenfüllung unterschiedliche Einflüsse auf den Prozess des Schäumens zu beobachten?
- F 8)** Welche Prozessparameter beeinflussen die Volumenfüllung und wie kann ihr Einfluss begründet werden?
- F 9)** Wie könnte eine erstmalige analytische Modellierung der Volumenfüllung im AKF-Verfahren für additiv gefertigte geschäumte und nicht geschäumte Strukturen umgesetzt werden?

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur Prozess- und Werkstoffcharakterisierung von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen sollen, eingebettet in den bisherigen Stand der Forschung und die Grundlagen der additiven Fertigung sowie der Physik des Schäumens, zur Beantwortung der aufgestellten Forschungsfragen beitragen.

3 Kunststoff, Treibmittel und Probekörperformen

Zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen aus dem thermoplastischen Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol wurde ein chemisches Treibmittel eingesetzt. Dieses chemische Treibmittel ist ein Bestandteil eines kommerziell erhältlichen Masterbatches, der dem thermoplastischen Kunststoff in Form von Granulat zugemischt wurde. Nachfolgend werden der thermoplastische Kunststoff als auch der Masterbatch mit enthaltenem chemischen Treibmittel beschrieben. Ebenfalls werden die Probekörperformen aufgeführt, die für die Prozess- und Werkstoffcharakterisierung von additiv gefertigten geschäumten als auch nicht geschäumten Strukturen genutzt wurden.

3.1 Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol

Der thermoplastische Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) ist aus den drei im Namen enthaltenen Monomeren Styrol, Butadien und Acrylnitril aufgebaut. Es handelt sich um ein Copolymer, bei dem an eine Polybutadien-basierte Hauptkette das Copolymer Styrol-Acrylnitril (SAN) aufgepfropft wird. Aufgrund des größeren Gesamtanteils von SAN am Kunststoff ABS liegt das Pfropfcopolymerisat aus Polybutadien und SAN in der Regel als Mikrophasenseparation in einer Matrix aus SAN vor. Innerhalb gewisser Grenzen sind die Anteile der eingesetzten Monomere bei der Polymerisation von ABS variabel. Zur Eingrenzung der Materialeigenschaften und zur Ableitung von Prozessparametern ist daher eine genaue Herstellerbezeichnung unerlässlich.

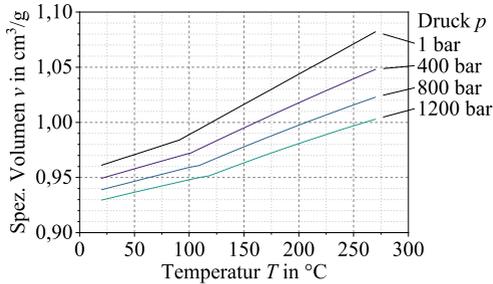


Abbildung 3.1: Spezifisches Volumen von ABS für unterschiedliche Drücke in Abhängigkeit der Temperatur [161]. Das spezifische Volumen ist der Kehrwert der Dichte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ABS mit der Bezeichnung Terluran GP-35 des Unternehmens INEOS Styrolution Group GmbH genutzt, das im Folgenden weiterhin verkürzt als ABS bezeichnet wird. Es handelt sich hierbei um einen leicht fließenden Spritzgusstyp, der unterhalb des Glasübergangs als amorpher Kunststoff vorliegt. Laut Datenblatt des CAMPUS-Informationssystems der Chemie Wirtschaftsförderungsgesellschaft GmbH hat ABS bei Laborbedingungen eine Dichte von $1,04 \text{ g cm}^{-3}$ [161]. Diese Dichte konnte durch eigene Messungen an Granulat-Körnern verifiziert werden.

Innerhalb des AKF-Verfahrens ist der zu schäumende Kunststoff großen Druck- und Temperaturänderungen ausgesetzt. Daher ist für eine Prozesscharakterisierung des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren die Kenntnis des spezifischen Volumens in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur unerlässlich. Abbildung 3.1 stellt für ABS in einem pVT-Diagramm das spezifische Volumen in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur dar. Eine Erhöhung des Drucks führt zu einer Verringerung des spezifischen Volumens während eine Temperaturerhöhung das spezifische Volumen vergrößert. Oberhalb des Glasübergangs (bei 1 bar Umgebungsdruck etwa bei 90°C) ist die temperaturbedingte Änderung des spezifischen Volumens größer als unterhalb des Glasübergangs. Des Weiteren wurden rheologische Kennwerte wie die Scherviskosität von ABS in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit und Temperatur im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Diese sind unter den Ergebnissen in Kapitel 6.3 zu finden.

Zur Eingrenzung geeigneter Prozesstemperaturen für die additive Fertigung sind

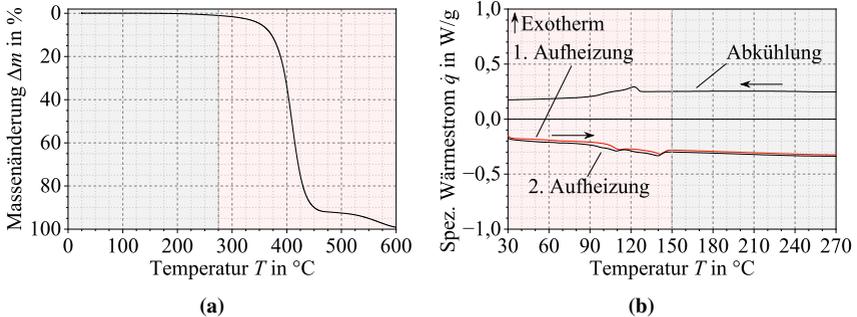


Abbildung 3.2: Zwei thermische Analysen von ABS. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. In (a) ist die Massenänderung und in (b) der spezifische Wärmestrom innerhalb eines untersuchten Temperaturbereichs bei konstanter Temperaturänderung (10 K min^{-1}) dargestellt. Prinzipiell geeignete Temperaturbereiche für die additive Fertigung mit dem AKF-Verfahren sind grau hinterlegt.

thermischen Analysen hinsichtlich der Massenänderung sowie des abgegebenen und aufgenommenen Wärmestroms in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Temperaturänderung von Interesse. Solche Analysen können über eine thermogravimetrische Analyse (TGA) und eine dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC) durchgeführt werden. Abbildung 3.2 (a) zeigt die Massenänderung von ABS bei konstanter Temperaturerhöhung im Temperaturbereich von 25°C bis 600°C . Die Massenänderung wurde mithilfe der Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris des Unternehmens NETZSCH-Gerätebau GmbH im Rahmen einer TGA-Messung bestimmt. Zwischen 25°C bis 275°C (Grenze: $1,0\%$ Massenänderung) findet keine wesentliche Massenänderung statt, weshalb ABS in diesem Bereich sicher verarbeitet werden kann. Über 275°C beginnt die Zersetzung des Kunststoffs. Abbildung 3.2 (b) stellt den abgegebenen und aufgenommenen Wärmestrom von ABS bei konstanter Temperaturerhöhung und -absenkung im Temperaturbereich von 30°C bis 270°C dar. Der spezifische Wärmestrom wurde mithilfe des Analysegeräts DSC 1 Star System des Unternehmens Mettler-Toledo GmbH im Rahmen einer DSC-Messung bestimmt. Der amorphe Kunststoff ABS hat seinen Glasübergang bei etwa 100°C und ist oberhalb von 150°C fließfähig. Wesentliche Unterschiede zwischen der ersten und zweiten Aufheizung liegen nicht vor. Aus

den thermischen Analysen folgt für ABS ein für die additive Fertigung prinzipiell geeigneter Temperaturbereich von 150 °C bis 275 °C. Das Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG gibt als Standarddüsentemperatur für ABS im AKF-Verfahren 260 °C an.

Sowohl für das AKF-Verfahren als auch für das Mischen von ABS mit dem Masterbatch wurde ABS-Granulat mit einer mittleren Korngröße von 4 mm beschafft. ABS ist ein hygroskopischer Kunststoff, weshalb das Granulat vor der Verarbeitung bei 80 °C für 2,5 h in einem Drucklufttrockner des Unternehmens LABOTEK DEUTSCHLAND GmbH mit Druckluft bei 7 bar getrocknet wurde.

3.2 Chemischer Treibmittel-Masterbatch

Die Nutzung von Masterbatches im Prozess des Schäumens setzt einen vorge-schalteten Compoundierprozess voraus, der das chemische Treibmittel homogen in einem plastifizierten Trägerpolymer verteilt. Es ist wichtig, die Zersetzung des chemischen Treibmittels während des Compoundierprozesses zu vermeiden. Daher muss die Massetemperatur (Temperatur einer Polymerschmelze) des Trägerpolymers deutlich unter der Zersetzungstemperatur des chemischen Treibmittels liegen. Aufgrund der niedrigen Massetemperatur beim Compoundieren von Weich-Polyethylen (engl.: Low-Density-Polyethylen, LDPE) wird dieser Kunststoff häufig als Trägerpolymer für Masterbatches verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Masterbatch Hydrocerol ITP 815 (CH815) des Unternehmens Clariant International Ltd. genutzt, der als Trägerpolymer LDPE enthält. Neben diesem Masterbatch wurden die weiteren Masterbatches Hydrocerol ITP 810 (CH810) und Hydrocerol ITP 818 (CH818) eingesetzt, die das-selbe chemische Treibmittel enthalten, allerdings mit unterschiedlichen Treibmit-telanteilen. Alle Masterbatches wurden 2019 erworben, bevor das Masterbatch-Geschäft 2020 an Avient Corporation verkauft wurde. In Tabelle 3.1 sind die Treibmittel- und LDPE-Anteile der verwendeten Masterbatches aufgeführt.

Laut Datenblatt der Polymer-Service PSG GmbH enthalten die Masterbatches ein endothermes chemisches Treibmittel, welches sich ab einer Temperatur von

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Masterbatches. Weiterhin sind die prozentualen Anteile von Treibmittel und LDPE im jeweiligen Masterbatch angegeben.

Masterbatch	Anteil Treibmittel	Anteil LDPE
	$w_{T,M}$ in %	$w_{LDPE,M}$ in %
CH810 [162]	5	95
CH815 [163]	40	60
CH818 [164]	65	35

160 °C zu zersetzen beginnt und für eine optimale Gasausbeute (vollständige Zersetzung) bis 220 °C aufgeheizt werden muss [162–164]. Zur Vermeidung von Gasverlusten darf die Temperatur in der Einzugszone der Plastifiziereinheit 180 °C nicht überschreiten. Für das Thermoplast-Schaumspritzgießen (TSG) wird als Dosierempfehlung für alle verwendeten Masterbatches ein Masterbatchanteil von 0,1 % bis 3 % angegeben. Weitere Informationen zur genauen chemischen Zusammensetzung des Treibmittels und zur exakten Herstellerbezeichnung des LDPEs liegen nicht vor. Der Masterbatch CH815 hat unter Laborbedingungen eine Dichte von $(1,160 \pm 0,011) \text{ g cm}^{-3}$, während ein generisches LDPE laut Areerat et al. [109], Liang et al. [165], Zoller [166] und der Werkstoffdatenbank RIWETA 4.2 [167] der Kern GmbH eine Dichte von $0,917 \text{ g cm}^{-3}$ bis $0,92 \text{ g cm}^{-3}$ aufweist. Ohne die Herstellerbezeichnung des LDPEs zu kennen, wird daher der Mittelwert von $0,918 \text{ g cm}^{-3}$ aller Dichteangaben verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden rheologische Kennwerte bestimmt, die Aufschluss über das Fließverhalten des enthaltenen LDPEs geben können. Diese sind unter den Ergebnissen in Kapitel 6.3 zu finden.

Das Schäumen mit einem chemischen Treibmittel setzt voraus, dass die Prozesstemperaturen des zu schäumenden Kunststoffes und des Masterbatches aufeinander abgestimmt sind. Abbildung 3.3 (a) zeigt die aus einer TGA-Messung ermittelte Massenänderung für den Masterbatch CH815 bei konstanter Temperaturerhöhung im Temperaturbereich von 25 °C bis 600 °C. Zusätzlich wurde die TGA-Messung mit einem Massenspektrometer (MS) gekoppelt, sodass die in der TGA freigesetzten Gase im MS identifiziert werden konnten. Neben der

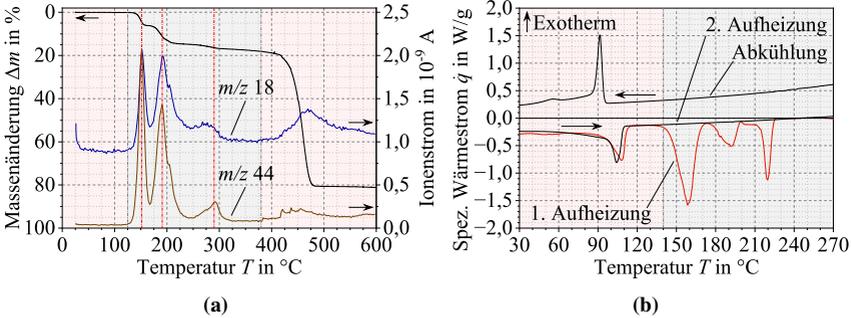


Abbildung 3.3: Zwei thermische Analysen des Masterbatches CH815. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. In (a) ist die Massenänderung sowie der Ionenstrom bestimmter Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z und in (b) der spezifische Wärmestrom innerhalb eines untersuchten Temperaturbereichs bei konstanter Temperaturänderung (10 K min^{-1}) dargestellt. Prinzipiell geeignete Temperaturbereiche, die zur Freisetzung von Gas führen, sind grau hinterlegt.

Massenänderung wird daher zusätzlich der aus dem MS ermittelte Ionenstrom für bestimmte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z dargestellt. Dabei entspricht m/z 18 dem Molekül Wasser (H_2O) und m/z 44 dem Molekül Kohlenstoffdioxid (CO_2). Die Zuordnung der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse zu bestimmten Molekülen erfolgte mithilfe der Massenspektrenbibliothek des NIST. Massenänderung und Ionenstrom wurden mithilfe der Thermo-Mikrowaage TG 209 F1 Iris und dem Massenspektrometer QMS 403 C Aeolos des Unternehmens NETZSCH-Gerätebau GmbH bestimmt. Die Masse des Masterbatches CH815 verringert sich in zwei Stufen bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ um insgesamt $14,8 \%$, wobei die Gase H_2O und CO_2 freigesetzt werden. Eine weitere kleine Verringerung der Masse kann bei etwa $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden. Ab einer Temperatur von $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Grenze: $1,0 \%$ Massenänderung nach Peak bei $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$) beginnt die Zersetzung des LDPEs. Abbildung 3.3 (b) stellt den abgegebenen und aufgenommenen Wärmestrom für den Masterbatch CH815 bei konstanter Temperaturerhöhung und -absenkung im Temperaturbereich von $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dar. Der spezifische Wärmestrom wurde mithilfe des Analysegeräts DSC 1 Star System des Unternehmens Mettler-Toledo GmbH im Rahmen einer DSC-Messung bestimmt. Das thermische Verhalten des Masterbatches CH815 wird von seinem Trägerpolymer

LDPE und dem chemischen Treibmittel beeinflusst. Der Schmelzpunkt des teilkristallinen LDPEs liegt bei etwa 105 °C. Mithilfe der DSC-Messung lässt sich zeigen, dass die Zersetzungsreaktion des chemischen Treibmittels in drei Stufen aufgeteilt ist, die bei den Temperaturen 160 °C, 190 °C und 220 °C liegen. Die Stufen bei 190 °C und 220 °C sind in der TG-MS schwer voneinander zu unterscheiden. Insgesamt entzieht die endotherme Zersetzungsreaktion dem LDPE etwa 205 J g⁻¹ und ist nach einmaligen Aufheizen vollständig abgeschlossen. Aus den thermischen Analysen folgt, dass der Masterbatch CH815 für eine optimale Gasausbeute mindestens auf 220 °C erwärmt werden muss und zur Vermeidung der Zersetzung von LDPE maximal auf 380 °C erwärmt werden darf.

Wie auch der thermoplastische Kunststoff ABS wurde der Masterbatch in Form von Granulat mit einer mittleren Korngröße von 3,5 mm beschafft. Da die Wasseraufnahme des enthaltenen LDPEs vernachlässigt werden kann, wurde das Masterbatch-Granulat vor der Verarbeitung nicht getrocknet.

3.3 Probekörperformen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Prozess- und Werkstoffcharakterisierung des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren drei verschiedene Probekörperformen verwendet, die in Abbildung 3.4 und 3.5 dargestellt sind. Zum einen wurde für die Prozesscharakterisierung die Form einer frei extrudierten Tropfenkette gewählt (s. Abbildung 3.4 (a)) und zum anderen für die übergreifende Charakterisierung von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen die Form eines Quaders (s. Abbildung 3.4 (b)). Darüber hinaus wurde für eine abschließende reine Werkstoffcharakterisierung an Demonstratorbauteilen die Form eines Lasthakens ausgewählt (s. Abbildung 3.5). Die kleinste Einheit im Slicing-Prozess ist eine einzelne Druckbahn, auf der im AKF-Verfahren Tropfenketten abgelegt werden. Eine vergleichbare Probekörperform kann in den frei extrudierten Tropfenketten gefunden werden. Tropfenketten bestehen aus einzelnen, miteinander verbundenen Kunststofftropfen bestimmter Länge und bestimmten Volumens. Mit Hilfe von frei extrudierten Tropfenketten können lokale

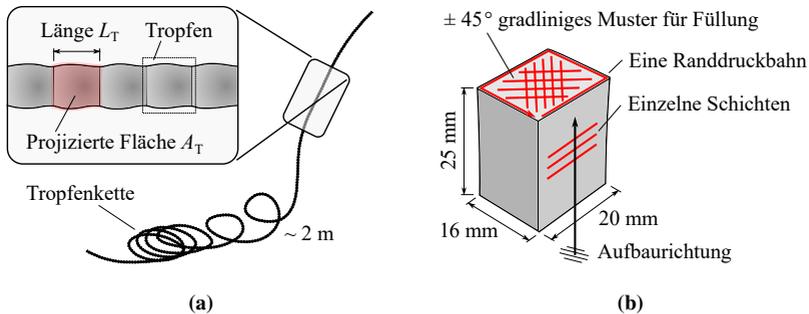


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der beiden am häufigsten verwendeten Probekörperformen. In (a) die frei extrudierte Tropfenkette und in (b) der additiv gefertigte Quader. Wesentliche Merkmale für die beiden Probekörperformen sind angegeben.

Eigenschaften wie beispielsweise der Aufschäumgrad von geschäumten Kunststoffen bestimmt werden. Ohne Überlagerung mit dem Prozess der additiven Fertigung ist eine genaue Charakterisierung des Schäumens des thermoplastischen Kunststoffes möglich. Es wurden Tropfenketten mit einer Länge von etwa 2 m hergestellt. Die Herstellung einer frei extrudierten Tropfenkette mit dieser Länge dauert nur 20 s bis 60 s, weshalb eine Beurteilung, ob der Prozess des Schäumens stationär abläuft, an dieser Probekörperform nur bedingt möglich ist. Durch die Probekörperform des Quaders können globale Eigenschaften wie die Dichte von additiv gefertigten Strukturen bestimmt werden, wodurch beispielsweise die Wechselwirkung zwischen dem Prozess des Schäumens und der additiven Fertigung untersucht werden kann. Die Quader wurden mit einer Grundfläche von $16 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ und einer Höhe von 25 mm hergestellt. Dabei ist die Aufbaurichtung entlang der Höhe orientiert, sodass in jeder Schicht die Grundfläche gefüllt wird. Im Slicing-Prozess wurde die Anzahl der Randdruckbahnen auf Eins und die Füllung auf ein $\pm 45^\circ$ gradliniges Muster mit einem Slicer-Füllgrad von 100 % gesetzt. Weitere Parameter des Slicing-Prozesses sind in Kapitel 4.2 aufgeführt. Die Dauer der Probekörperherstellung liegt bei dieser Größe der Quader zwischen 30 min bis 120 min, sodass anhand dieser Probekörperform beurteilt werden kann, ob der Prozess des Schäumens stationär abläuft. Die Probekörperform des Lasthakens ermöglicht eine bauteilnahe mechanische

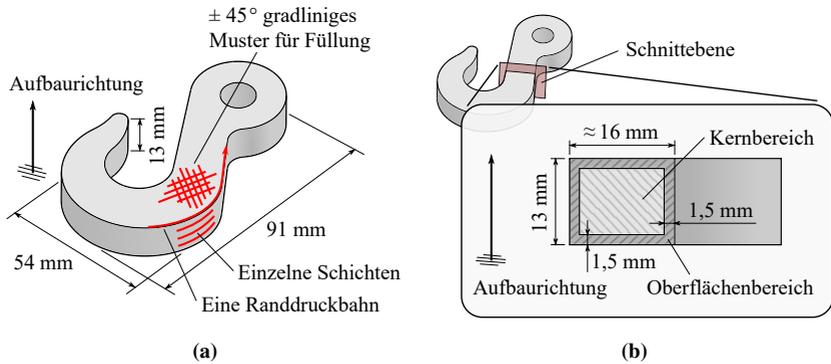


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Probekörperform des Lasthakens. In (a) sind die wesentlichen Merkmale und Hauptabmessungen des Lasthakens angegeben, während in (b) innerhalb einer beliebig gewählten Schnittebene seine Aufteilung in einen Oberflächen- und einen Kernbereich dargestellt ist. Je nach Untersuchungsziel weisen die beiden Bereiche unterschiedliche additiv gefertigte Strukturen auf.

Prüfung von additiv gefertigten Strukturen. Dabei können die Ergebnisse aus der Prozess- und Werkstoffcharakterisierung der beiden anderen Probekörperformen genutzt werden, um additiv gefertigte Strukturen innerhalb eines Lasthakens optimal herzustellen. Es wurden Lasthaken mit der in DIN 7540 beschriebenen Probekörperform Nr. 19 [168] hergestellt, deren Hauptabmessungen in Abbildung 3.5 (a) dargestellt sind. Dabei wurde die Aufbaurichtung entlang der Dicke der Lasthaken orientiert, wobei abweichend von DIN 7540 aufgrund der geometrischen Einschränkungen der additiven Fertigung eine konstante Dicke von 13 mm in Aufbaurichtung eingestellt wurde. Das Gesamtvolumen der Lasthaken wurde in einen Oberflächen- und einen Kernbereich unterteilt, wobei der Oberflächenbereich aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur und der Kernbereich je nach Untersuchungsziel aus einer additiv gefertigten geschäumten oder nicht geschäumten Struktur bestand. Diese Aufteilung in einen Oberflächen- und Kernbereich ist in Abbildung 3.5 (b) dargestellt. Als Wanddicke für den Oberflächenbereich wurde 1,5 mm gewählt. Im Slicing-Prozess wurde für beide Bereiche, den Oberflächenbereich und den Kernbereich, die Anzahl der Randdruckbahnen auf Eins und die Füllung auf ein $\pm 45^\circ$ gradliniges Muster gesetzt.

Der Slicer-Füllgrad betrug im Oberflächenbereich für alle Lasthaken 100 %, während er im Kernbereich in Abhängigkeit vom Untersuchungsziel auch reduziert wurde. Weitere Parameter des Slicing-Prozesses sind in Kapitel 4.2 aufgeführt.

4 Prozess des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren

Aufbauend auf dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen AKF-Verfahren wurde ein Prozess entwickelt, der das in situ Schäumen während der additiven Fertigung ermöglicht. Dazu wurden Masterbatches, die ein chemisches Treibmittel enthalten, mit dem zu schäumenden Kunststoff gemischt. Nachfolgend werden die verwendete Anlage für die additive Fertigung und der Prozessablauf zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen beschrieben. Ebenfalls wird das Prozessparameterspektrum eingeführt, welches sowohl die im Rahmen der Prozess- und Werkstoffcharakterisierung variierten Prozessparameter als auch die konstanten Prozessparameter enthält.

4.1 Verwendete Anlage und Prozessablauf

Anlage für die additive Fertigung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anlage Freeformer 200-3X des Maschinenbauunternehmens ARBURG GmbH + Co KG mit der Firmwareversion V1.240 eingesetzt. Der Freeformer 200-3X besitzt zwei separat ansteuerbare Aggregate bestehend aus einer Austrageinheit und Plastifiziereinheit. Eine schematische Darstellung eines solchen Aggregats findet sich in Abbildung 2.1. Die Austrageinheit besteht wiederum aus einer beheizbaren Düse mit einem innen liegenden Nadelverschluss. Verwendet wurde eine Düse mit einem Bohrungsdurchmesser von 200 μm . Mithilfe eines μCT -Scans, der mit dem YXLON Precision μCT des Unternehmens Comet Yxlon GmbH erstellt wurde, konnte für die Düsenbohrung

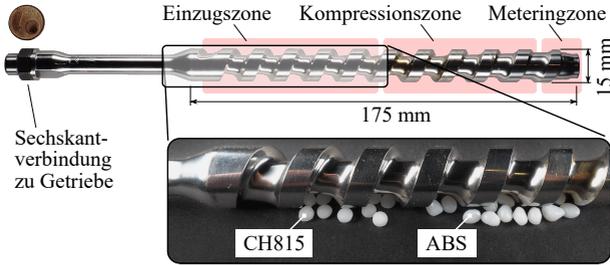


Abbildung 4.1: Schnecke der Plastifiziereinheit des Freeformers 200-3X. In diesem ausgebauten Zustand ist keine Rückstromsperre eingeschraubt. Granulatkerne des Masterbatchs CH815 und des thermoplastischen Kunststoffes ABS zum Größenvergleich. Die mittlere Korngröße des ABS-Granulats beträgt etwa 4 mm und die des CH815-Granulats etwa 3,5 mm.

eine Länge von etwa 350 μm ermittelt werden. Laut Spiller hebt sich der Nadelverschluss während des Austragens von Kunststoff nur etwa 11 μm an, wodurch zwischen Nadelverschluss und Düsenwand ein kleiner ringförmiger Spalt entsteht [169]. Die Düse öffnet und schließt sich während der additiven Fertigung mit einer variablen Verschlussfrequenz. Hierbei bleibt jedoch die Zeitspanne, innerhalb derer der Nadelverschluss geöffnet und geschlossen wird, gemäß der Firmware der Anlage konstant bei 2,2 ms. Die beiden Austrageinheiten ragen in einen beheizbaren Bauraum, in dem sich der in drei Raumrichtungen bewegliche Bauteilträger befindet. Eine Umluftheizung sorgt für eine konstante Lufttemperatur im Bauraum. Die Plastifiziereinheit besteht aus einem beheizbaren Massezylinder und einer Schnecke mit eingeschraubter Rückstromsperre. Der Massezylinder des Freeformers 200-3X weist zwei separat ansteuerbare Heizzonen auf, die den Schneckenorraum und die Kompressionszone der Schnecke beheizen und hat einen Innendurchmesser von 15 mm. Abbildung 4.1 zeigt die verbaute Schnecke mit ihren drei vorhandenen Zonen sowie zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse einzelne ABS- und Masterbatch-Granulatkerne zwischen den Gewindeflanken. Im Vergleich zu größeren Spritzgusschnecken besitzt die Schnecke des Freeformers 200-3X nur eine Einzugs- und Kompressionszone, während eine Homogenisier- bzw. Meteringzone aufgrund der kurzen Schneckenlänge praktisch nicht vorhanden ist. Wird die Schnecke beim Austragen von

Kunststofftropfen vorwärts bewegt, beträgt die Konstante L_0 (s. Kapitel 2.1.2) zur Berechnung des vorgegebenen Tropfenvolumens exakt $0,00115 \mu\text{m} \%^{-1}$. Die Anlage unterscheidet mehrere Betriebsarten für den Austrag von Kunststoff, von denen zwei von Interesse sind: Kunststoffsaustrag für das Einregeln des Massedrucks zur Gewährleistung eines konstanten Tropfenvolumens und Kunststoffsaustrag für die Herstellung von additiv gefertigten Strukturen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten frei extrudierten Tropfenketten wurden mit der ersten Betriebsart erzeugt, während die additiv gefertigten Quader mit der zweiten Betriebsart hergestellt wurden. Lasthaken für eine abschließende reine Werkstoffcharakterisierung wurden ebenfalls mit der zweiten Betriebsart erzeugt. Zwischen den beiden Betriebsarten unterscheidet sich die Steuerung des Nadelverschlusses. Während die Verschlussfrequenz in der zweiten Betriebsart variiert, um unterschiedliche Druckgeschwindigkeiten zu ermöglichen, ist die Verschlussfrequenz in der ersten Betriebsart konstant.

Der G-Code für die Herstellung der additiv gefertigten Strukturen wurde mit dem Slicer ARBURG Freeformer v2.31 erzeugt und im Anschluss auf die Anlage geladen.

Prozessablauf des in situ Schäumens

Der Prozessablauf zur Herstellung von Probekörpern gliedert sich in mehrere Schritte: Der Slicing-Prozess, die Erzeugung der Granulatmischungen, die Inbetriebnahme der Anlage, die Verwendung der ersten Betriebsart für den Regelvorgang und die Herstellung von frei extrudierten Tropfenketten sowie die Verwendung der zweiten Betriebsart für die Herstellung von additiv gefertigten Quadern und Lasthaken. Alle diese Schritte sind in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Gestartet wird mit der Erzeugung eines G-Codes im Slicer, der für die Herstellung additiv gefertigter Strukturen benötigt wird. Hierbei führt eine Variation der Prozessparameter Schichthöhe und Formfaktor zu unterschiedlichen G-Codes. Unabhängig von der Probekörperform wird im Anschluss eine Mischung aus dem ABS- und Masterbatch-Granulat erzeugt. Entsprechend dem angestrebten Masterbatchanteil an der Gesamtmischung (s. Kapitel 4.2) müssen die Granulat-Mengen von ABS und Masterbatch separat abgewogen und während des Zusammenschüttens sowie durch anschließendes Rühren und Schütteln

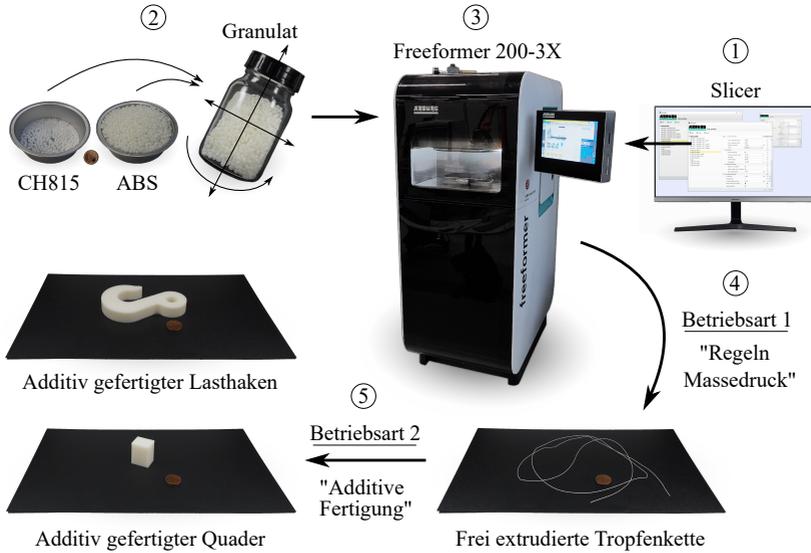


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte im Prozessablauf des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren. 1. Slicing-Prozess, 2. Erzeugung von Granulatmischungen, 3. Inbetriebnahme der Anlage, 4. Regelvorgang mit erster Betriebsart und Herstellung von frei extrudierten Tropfenketten, 5. Herstellung von additiv gefertigten Quadern und Lasthaken mit zweiter Betriebsart.

manuell miteinander vermischt werden. Anhand von eingefärbten Granulatkörnern konnte im Vorfeld gezeigt werden, dass dieser Vorgang relativ homogene Granulatmischungen hervorbringt, soweit dies im Rahmen der geringen Anzahl von Granulatkörnern des Masterbatches möglich ist. Für einen Masterbatchanteil von 6% des Masterbatches CH815 zeigt Abbildung 4.3 die Verteilung der Masterbatch-Granulatkörner in der Granulatmischung. Sollten entsprechend dem Untersuchungsziel ausschließlich nicht geschäumte Probekörper hergestellt werden, wurde der Schritt zur Erzeugung einer Granulatmischung ausgelassen. Im nächsten Schritt wird die Anlage für den Betrieb vorbereitet. Es ist sicherzustellen, dass jeglicher in der Anlage verbliebene Kunststoff entfernt und die Granulatmischung in den Trichter gefüllt wird und dass die in Kapitel 4.2 aufgeführten Prozessparameter korrekt eingestellt sind. Anschließend wird die Plastifizier-

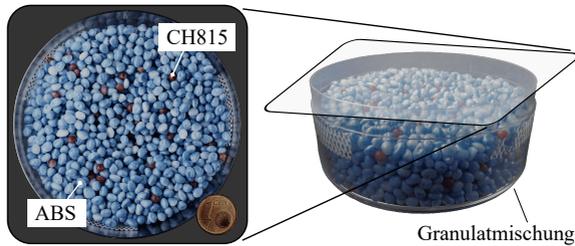


Abbildung 4.3: Alle Granulatkörner wurden eingefärbt, um die Verteilung des Masterbatch-Granulats in der Granulatmischung aus ABS- und Masterbatch-Granulat sichtbar zu machen. Die Granulatkörner des Masterbatchs CH815 sind rot und die des thermoplastischen Kunststoffes ABS blau eingefärbt.

und Austrageinheit mindestens sechsmal bzw. etwa 5 min gespült. Während des Spülens verharrt der Nadelverschluss der Düse dauerhaft in einer geöffneten Position und beim Aufdosieren bewegt sich die Schnecke um einen Dosierweg von 15 mm zurück. Der Vorgang des Spülens führt zu einer gleichmäßigen Füllung der Plastifiziereinheit mit Kunststoff. Im vorletzten Schritt wird die erste Betriebsart der Anlage genutzt, um geeignete Regelparameter für einen konstanten Volumenstrom bzw. ein konstantes Tropfenvolumen zu finden. Nach Erreichen eines konstanten Tropfenvolumens können Probekörper in Form von frei extrudierten Tropfenketten hergestellt werden, wobei der Regelvorgang bei jeder Änderung von Prozessparametern wiederholt erfolgen muss. Die Herstellung von additiv gefertigten Quadern sowie additiv gefertigten Lasthaken kann im letzten Schritt nach dem Regelvorgang unter Verwendung der zweiten Betriebsart gestartet werden. Die additiv gefertigten Quader und Lasthaken werden einzeln hergestellt und zwischen den einzelnen Fertigungszyklen wird die Plastifizier- und Austrageinheit mindestens dreimal gespült.

4.2 Prozessparameterspektrum

Das in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren bietet ein weites Spektrum an Prozessparametern. Dieses Spektrum kann in verschiedene Bereiche unterteilt

werden, die von den Prozessparametern des Slicers und der Anlage bis hin zu den Prozessparametern reichen, die durch das in situ Schäumen neu hinzukommen. Im Vorfeld durchgeführte Untersuchungen führten zu einer Auswahl von Prozessparametern, die im Rahmen dieser Arbeit variiert wurden. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über diese Prozessparameter.

Tabelle 4.1: Übersicht über die variierten Prozessparameter des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren. Die Einteilung folgt den Kategorien Slicer, Anlage und in situ Schäumen.

	Prozessparameter	Symbol	Wert	Einheit
Slicer	Schichthöhe	LT	150; 200; 250	μm
	Formfaktor	DAR	1,1; 1,4; 1,7	-
	Füllgrad Slicer	$\varphi_{A,Slic}$	100; 74,5	%
Anlage	Austrag	DR	25 bis 155	%
	Massezylinder-Temperatur-1	T_{Z1}	140; 170; 200; 220	$^{\circ}\text{C}$
	Massezylinder-Temperatur-2	T_{Z2}	170; 200; 220; 250	$^{\circ}\text{C}$
	Düsentemperatur	T_D	210 bis 270	$^{\circ}\text{C}$
Schäumen	Masterbatch	-	CH810; CH815; CH818	-
	Masterbatchanteil CH810	w_{CH810}	48	%
	Masterbatchanteil CH815	w_{CH815}	0; 2; 6; 10; 14	%
	Masterbatchanteil CH818	w_{CH818}	3,7; 10,3	%

Schichthöhe, Formfaktor, Austrag und Slicer-Füllgrad

Eine ausführliche Beschreibung der drei Prozessparameter Schichthöhe, Formfaktor und Austrag kann in Kapitel 2.1.2 gefunden werden. Da diese Prozessparameter einen entscheidenden Einfluss auf die Füllung einer Schicht und damit auf die Dichte einer additiv gefertigten Struktur haben, kann durch ihre Variation der Füllgrad von geschäumten und nicht geschäumten Strukturen untersucht

und miteinander verglichen werden. Der Wertebereich einzelner Prozessparameter wurde anhand von Vorversuchen so festgelegt, dass die Haftung zwischen den einzelnen Schichten bei jedem Parametersatz gewährleistet ist. Der Parametersatz fasst die drei Prozessparameter Schichthöhe, Formfaktor und Austrag als Gruppe zusammen und verkürzt die Schreibweise auf $LT(x)DAR(y)DR(z)$, wobei (x) für die Schichthöhe in μm , (y) für den zehnfachen Formfaktor und (z) für den Austrag in % steht. Abgesehen von einer einzigen Untersuchung, bei der ermittelt wurde, wie sich ein unterschiedlicher Kernbereich des Lasthakens auf dessen maximale Tragkraft auswirkt, wurde der Slicer-Füllgrad mit einem Wert von 100 % so eingestellt, dass theoretisch ein maximaler Füllgrad von 100 % erreicht werden kann. Eine ausführliche Beschreibung des Slicer-Füllgrads kann in Kapitel 2.1.4 gefunden werden.

Prozesstemperaturen

Die Massezylinder-Temperatur-1 entspricht der Temperatur der Heizzone um die Kompressionszone der Schnecke während sich die Massezylinder-Temperatur-2 auf die Temperatur der Heizzone des Schneckenorraums und der Meteringzone der Schnecke bezieht. Die Düsentemperatur gibt die Temperatur der Austragseinheit an. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Düsentemperatur einen großen Einfluss auf den Aufschäumgrad von Kunststofftropfen hat. Für die Massezylinder-Temperatur-2 und die Düsentemperatur wird aufgrund der thermischen Analysen des thermoplastischen Kunststoffes ABS und des Masterbatches ein optimaler Temperaturbereich von $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ angenommen (s. Kapitel 3.1 und 3.2). Überschreitet eine Prozesstemperatur den Toleranzbereich von $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, schaltet die Anlage den laufenden Prozess automatisch ab. Vorversuche haben gezeigt, dass die Massezylinder-Temperaturen nur einen geringen Einfluss auf den Prozess der additiven Fertigung haben, weshalb die Massezylinder-Temperaturen nur in einer Untersuchung variiert und ansonsten bei den vom Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG für ABS vorgeschlagenen Werten von $T_{Z1} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T_{Z2} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ belassen wurden.

Masterbatch und Masterbatchanteil

Die Angabe des Masterbatches bezieht sich darauf, welche der drei in Tabelle 3.1 aufgeführten Masterbatches für die Mischungen mit dem thermoplastischen Kunststoff ABS verwendet werden. Der Masterbatchanteil ist der auf die Masse bezogene prozentuale Anteil des Masterbatches an der Gesamtmischung aus ABS und Masterbatch. Aus dem Masterbatchanteil lässt sich wiederum der Anteil des Treibmittels und des Trägerpolymers LDPE an der Gesamtmischung vor der Verarbeitung berechnen. Vorversuche haben gezeigt, dass der Masterbatchanteil einen großen Einfluss auf den Aufschäumgrad von Kunststofftropfen hat. Die Variation des Masterbatches ermöglicht es, den Einfluss von Treibmittel und LDPE auf den Aufschäumgrad getrennt zu betrachten. Es wurde festgestellt, dass die im Datenblatt angegebenen Dosierempfehlungen (s. Kapitel 3.2) für das in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren zu niedrig sind, sodass höhere Masterbatchanteile gewählt wurden. Für die Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen wurde nur der Masterbatch CH815 bei einem Masterbatchanteil von 6 % genutzt.

Neben diesen variierten Prozessparametern gibt Tabelle 4.2 eine Übersicht über weitere Prozessparameter des Slicers und der Anlage, die zur Einordnung der Ergebnisse der Prozess- und Werkstoffcharakterisierung relevant sind, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht verändert wurden.

Weitere Prozessparameter des Slicers

Der Schwindungsfaktor des Slicers kompensiert die temperaturbedingte Schwindung von additiv gefertigten Strukturen, nachdem diese aus dem beheizten Bau- raum entfernt wurden. Da die Einhaltung eines bestimmten Volumens nicht erforderlich ist, wurde der Wert auf Eins belassen (keine Kompensation). Das Füllungsmuster wurde so gewählt, dass theoretisch ein maximaler Füllgrad von 100 % erreicht werden kann. Die weiteren Prozessparameter Füllungsorientierung, Anzahl der Randdruckbahnen, Überlappung zwischen Rand und Füllung, Druckgeschwindigkeit der Füllung und Druckgeschwindigkeit des Rands wurden auf den für das AKF-Verfahren üblichen Werten belassen.

Tabelle 4.2: Übersicht über die Prozessparameter des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren, die konstant gehalten wurden. Die Einteilung folgt den Kategorien Slicer und Anlage.

	Prozessparameter	Symbol	Wert	Einheit
Slicer	Schwindungsfaktor	S_{Slic}	1	-
	Füllungsmuster	-	Gradlinig	-
	Füllungsorientierung	Θ_{F}	± 45	$^{\circ}$
	Anzahl Randdruckbahnen	n_{R}	1	-
	Überlappung Rand Füllung	ΔL_{RF}	50	%
	Druckgeschwindigkeit Füllung	u_{F}	65	mm s^{-1}
	Druckgeschwindigkeit Rand	u_{R}	20	mm s^{-1}
Anlage	Lufttemperatur Bauraum	T_{B}	100	$^{\circ}\text{C}$
	Verschlussfrequenz (Betriebsart 1)	f	143	Hz
	Umfangsgeschwindigkeit	u_{U}	4	m min^{-1}
	Dosierweg	L_{Dos}	4	mm
	Staudruck	p_{S}	50	bar
	Dekompression Geschwindigkeit	u_{Dek}	2	mm s^{-1}
	Dekompression Weg	L_{Dek}	5	mm

Weitere Prozessparameter der Anlage

Die Lufttemperatur im Bauraum wurde so gewählt, dass sie etwa im Bereich des Glasübergangs von ABS liegt (s. Kapitel 3.1). Dadurch werden temperaturbedingte geometrische Verformungen vermieden, die sich nachteilig auf die Werkstoffcharakterisierung auswirken können [170, 171]. Überschreitet die Lufttemperatur den Toleranzbereich von $\pm 8^{\circ}\text{C}$, schaltet die Anlage den laufenden Prozess automatisch ab. Die Verschlussfrequenz (Beschreibung siehe Kapitel 2.1.2) in der ersten Betriebsart, die Umfangsgeschwindigkeit der Schnecke, der Dosierweg und der Staudruck beim Dosieren von Kunststoff wurden auf den vom Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG für ABS angegebenen Standardwerten belassen. Die Umfangsgeschwindigkeit beeinflusst die Plastifizierzeit

und sollte nicht zu hoch gewählt werden, da sonst die Homogenität der Polymer-schmelze negativ beeinflusst wird. Der Dosierweg ist der Weg, den die Schnecke während des Dosiervorgangs von der Nullposition bis zur Endposition zurücklegt. Große Dosierwege erhöhen die Verweildauer des Kunststoffes innerhalb des Schneckenvorraums und können damit zu einem stärkeren Abbau der Polymerketten führen. In beiden Betriebsarten beträgt die Zeitspanne für das Austragen einer aufdosierten Kunststoffmenge bei dem gewählten Dosierweg zwischen 90 s bis 270 s (bei einem Austrag von 150 % bzw. 50 %). Die gesamte Verweildauer des Kunststoffes ist jedoch länger, da sich innerhalb der Austragseinheit weiterer Kunststoff befindet [172]. Die Nutzung eines Staudruck trägt dazu bei, die Homogenität der Kunststoffschmelze zu verbessern.

Prozessparameter der Dekompression

Die Dekompression ist das aktive Zurückziehen der Schnecke nach dem Dosieren von Kunststoff, wodurch unter anderem der Druck im Schneckenvorraum abgebaut wird. Dieser Vorgang wird beim TSG-Verfahren nicht angewendet, um ein vorzeitiges Schäumen des aufdosierten Kunststoffes zu vermeiden [79, 173]. Allerdings hat sich in Vorversuchen gezeigt, dass die Rückstromsperre des Freeformers 200-3X ohne Dekompression nicht zuverlässig schließt, wodurch die Regelung des konstanten Tropfenvolumens gestört wird. Deshalb wurde für das in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren weiterhin eine Dekompression mit den vom Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG für ABS angegebenen Standardwerten eingesetzt.

5 Charakterisierungsmethoden

Das in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren wurde durch eine Prozess- und Werkstoffcharakterisierung an Probekörpern auf Basis der im Kapitel 3.3 beschriebenen Probekörperformen umfassend untersucht. Nachfolgend werden die Charakterisierungsmethoden beschrieben, die für die Prozess- und Werkstoffcharakterisierung eingesetzt wurden. Die Reihenfolge der Auflistung bildet die Grundlage für die Gliederung der nachfolgenden Ergebnisse.

5.1 Optische und infrarote Hochgeschwindigkeits-Bildgebung

Hochgeschwindigkeitsaufnahmen im optischen und infraroten Spektrum des Lichts, die den Austrag von Kunststoff aus der Düse zur Erzeugung von frei extrudierten Tropfenketten zeigen, wurden mit der optischen Hochgeschwindigkeitskamera (HGK) IDT Model Os8-S3 der Unternehmen IS-Imaging Solutions GmbH sowie Integrated Design Tools, Inc. und der infraroten HGK ImageIR 9400 mit dem Mikroskopobjektiv M=1,0x des Unternehmens InfraTec GmbH aufgenommen. Für die optische HGK wurde zur Vergrößerung der Tropfenkette und der Austrittsöffnung der Düse einer Austragseinheit das Mikroskopobjektiv Optem FUSION 125 des Unternehmens Qioptiq Photonics GmbH & Co. KG genutzt. Die leistungsstarke Beleuchtungseinheit Constellation 120E der Unternehmen, die auch die optische HGK vertreiben, wurde bei hohen Bildwiederholraten für die Beleuchtung eingesetzt. Für die Erzeugung der HGK-Aufnahmen wurden

beide HGK-Systeme, bestehend aus HGK und Objektiv, auf Stativen vor der Anlage platziert und die Objektive auf die Austrittsöffnung einer Düse fokussiert. Bei beiden HGK-Systemen war der minimale Arbeitsabstand zwischen Objektiv und Austrittsöffnung kleiner als der Abstand zwischen Austrittsöffnung und Tür des Bauraums. Dementsprechend blieb die Tür während der Erzeugung der HGK-Aufnahmen geöffnet und die Heizung des Bauraums abgeschaltet. Der Arbeitsabstand des optischen HGK-Systems betrug 190 mm und der des infraroten HGK-Systems 40 mm. Für die optische HGK wurde eine Bildwiederholrate von 8000 Hz bei einer Belichtungszeit von 123 μ s gewählt, während für die infrarote HGK eine Bildwiederholrate von 622 Hz bei einer Belichtungszeit von 45 μ s gewählt wurde. Die Aufnahmedauer wurde so eingestellt, dass ein zum Beginn der Aufnahme ausgetragener Kunststofftropfen am Ende der Aufnahme sicher das Bild verlassen hat. Aufgrund des geringen Arbeitsabstands musste die infrarote HGK schräg angeordnet werden, wodurch die vertikale Extrusionsrichtung der Tropfenketten nicht in deren Schärfenebene lag. Aus diesem Grund und um die Schwingungen der Tropfenketten zu reduzieren, wurden diese mit einer Pinzette manuell geführt und dabei leicht unter Spannung gesetzt.

Anschließend wurden die beiden HGK-Aufnahmen auf unterschiedliche Weise weiterverarbeitet und ausgewertet. Die optischen HGK-Aufnahmen wurden als Einzelbilder exportiert und der Kontrast mit dem Bildverarbeitungsprogramm Fiji verbessert. Mit Hilfe des bekannten Düsendurchmessers der Austragseinheit konnte die Auflösung bestimmt werden. Zeitabhängige Ereignisse wie das Schäumen von Kunststofftropfen wurden anhand von Formänderungen ermittelt. Beispielsweise wurde die Länge eines Tropfens über viele Einzelbilder hinweg gemessen und das Ende eines Ereignisses mit dem Beginn einer konstanten Längenänderung verknüpft. Ziel der infraroten HGK-Aufnahmen war die Bestimmung der Abkühlgeschwindigkeit. Für eine korrekte Temperaturbestimmung musste vor der Weiterverarbeitung der infraroten HGK-Aufnahmen der Emissionsgrad bestimmt werden. Dieser wurde in der Software IRBIS 3.1 Professional des Unternehmens InfraTec GmbH anhand des ersten ausgetragenen Kunststofftropfens ermittelt, indem die Temperatur dieses Tropfens mit der Düsentemperatur gleichgesetzt wurde. Anschließend wurden aus den infraroten

HGK-Aufnahmen Einzelbilder mit Grauwerten exportiert, deren Grauwertskala einer Temperaturskala zugeordnet werden konnte. Jeweils zehn Einzelbilder einer infraroten HGK-Aufnahme wurden mit dem Bildverarbeitungsprogramm Fiji durch ein im Rahmen der Arbeit entwickeltes Skript ausgewertet. Eine Anzahl von Kunststoffropfen wurde in einem Einzelbild manuell markiert, wobei der erste Tropfen nach Verlassen der Düse ausgelassen wurde. Mit Hilfe eines Schwellwerts nach der IsoData-Methode [174] wurden alle Tropfen automatisch vom Hintergrund getrennt. Anschließend wurden die einzelnen Tropfen durch eine Wasserscheidentransformation (engl.: Watershed Transformation) voneinander getrennt und mit Hilfe von MorphoLibJ [175] jedem einzelnen Tropfen eine eindeutige Kennung zugewiesen. Anhand dieser eindeutigen Kennung konnte aus allen Grauwerten innerhalb der einzelnen Tropfen ein mittlerer Grauwert berechnet und mit Hilfe der Grauwertskala bzw. der Temperaturskala eine mittlere Temperatur für einen einzelnen Tropfen bestimmt werden. Mit einer Zeitverzögerung, die dem Kehrwert der Verschlussfrequenz entspricht, wurden die einzelnen Kunststoffropfen nacheinander ausgetragen. Somit konnte aus benachbarten Kunststoffropfen und deren mittlerer Temperatur mit Hilfe der Verschlussfrequenz eine Abkühlgeschwindigkeit berechnet werden.

5.2 Volumenbestimmung von Kunststoffropfen

Das Volumen und die Länge von Kunststoffropfen einer frei extrudierten Tropfenkette wurden aus der projizierten Fläche einzelner Tropfen angenähert. Hierfür wurden zunächst zehn lichtmikroskopische Aufnahmen entlang einer frei extrudierten Tropfenkette mit dem digitalen Inversmikroskop Axiovert 200 MAT des Unternehmens Carl Zeiss AG mit eingestellter Auflicht-Polarisation erzeugt. Innerhalb des Bildverarbeitungsprogramms Fiji wurden die einzelnen Aufnahmen durch ein im Rahmen der Arbeit entwickeltes Skript ausgewertet. Eine Anzahl von Kunststoffropfen wurde in einer Aufnahme manuell markiert und diese Tropfen wurden mit Hilfe eines Schwellwerts nach der IsoData-Methode [174]

automatisch vom Hintergrund getrennt. Auf diese Weise konnten die Gesamtfläche und die Gesamtlänge der markierten Tropfen bestimmt werden. Aus der bekannten Anzahl der Tropfen innerhalb der Auswahl folgte die gemittelte projizierte Fläche und Länge eines einzelnen Tropfens. Unter der Annahme einer zylindrischen Form kann das Tropfenvolumen V_T nach

$$V_T = \frac{\pi \cdot A_T^2}{4 \cdot L_T} \quad (5.1)$$

mit der projizierte Fläche A_T und projizierte Länge L_T eines Tropfens berechnet werden. Aus den zehn einzelnen lichtmikroskopischen Aufnahmen lässt sich der Mittelwert und die Standardabweichung des Tropfenvolumens bestimmen. Die Genauigkeit dieser Näherung wurde in Vorversuchen anhand von Tropfenketten aus dem thermoplastischen Kunststoff ABS bei verschiedenen Austrägen überprüft. Dabei wurde das berechnete Tropfenvolumen mit einem nach dem Prinzip von Archimedes bestimmten Volumen einer ganzen Tropfenkette bei bekannter Tropfenzahl verglichen. Die Differenz zu dem nach dem Prinzip von Archimedes ermittelten Tropfenvolumen betrug etwa $\pm 5\%$.

5.3 Bestimmung der Scherviskosität

Die Scherviskosität von Polymerblends aus dem thermoplastischen Kunststoff ABS und dem Masterbatch CH815* wurde bis zu einer Schergeschwindigkeit von 400 s^{-1} mit dem Rotationsrheometer MCR 501 des Unternehmens Anton Paar GmbH und über dieser Schergeschwindigkeit mit dem Hochdruck-Kapillarrheometer RHEOGRAPH 20 des Unternehmens GÖTTFERT Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH bestimmt. Das Rotationsrheometer wurde in einer Platte-Platte Ausführung unter Oszillation betrieben, wodurch nur die komplexe Scherviskosität in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit bestimmt werden konnte. Unter der Annahme der Gültigkeit der Cox-Merz-Beziehung ist jedoch bei betragsmäßig gleicher Winkelgeschwindigkeit und Schergeschwindigkeit die komplexe Scherviskosität gleich der dynamischen Scherviskosität [63, 176].

Die obere Platte hatte einen Durchmesser von 25 mm und der Scherspalt wurde auf 0,5 mm eingestellt. Bei der Bestimmung der Scherviskosität mit dem Hochdruck-Kapillarrheometer wurden nur die scheinbare Schubspannung und Schergeschwindigkeit bestimmt, ohne beispielsweise Korrekturen aufgrund von Einlaufdruckverlusten zu berücksichtigen. Als Düse wurde eine Kapillare mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 30 mm eingesetzt.

Der Masterbatch CH815* wird als Bezeichnung für den Masterbatch CH815 eingeführt, nachdem sich das enthaltene Treibmittel komplett zersetzt hat. Dazu lief die Zersetzung des Treibmittels unter Vakuum bei 180 °C für 15 min beschleunigt ab. Dieser vorverarbeitete Masterbatch wurde zur Herstellung der Polymerblends mit ABS in dem Labormischer HAAKE Rheomix 3000E des Unternehmens Thermo Fisher Scientific Inc. bei 200 °C für 12 min gemischt. Nur vorverarbeiteter Masterbatch ohne ABS wurde bei 200 °C für 25 min geknetet, sodass die enthaltenen Schaumblasen entweichen konnten. Alle Polymerblends wurden vor der Bestimmung der Scherviskosität bei 80 °C für 2,5 h getrocknet.

5.4 Mikrostrukturelle Methoden

5.4.1 Plastographie

Schliffbilder von additiv gefertigten Quadern sowie von frei extrudierten Tropfenketten wurden durch Schleifen auf die gewünschte Schliffebene, anschließendes Polieren und lichtmikroskopische Aufnahmen erzeugt. Die gewünschte Schliffebene lag bei den additiv gefertigten Quadern innerhalb der Füllung der additiven Struktur und war parallel zur Aufbaurichtung orientiert, während sie bei den frei extrudierten Tropfenketten mittig lag und längs zur Extrusionsrichtung orientiert war. Zunächst wurden die additiv gefertigten Quader mit dem Kalteinbettmittel VariKEM 200 des Unternehmens Schmitz-Metallographie GmbH und die frei extrudierten Tropfenketten mit dem transparenten Kalteinbettmittel EpoClear des Unternehmens Schmitz-Metallographie GmbH eingebettet. Das

transparente Kalteinbettmittel ermöglichte eine gute Sicht auf die eingebetteten Tropfenketten, sodass die gewünschten Schliffebene besser erreicht werden konnten. Die im Folgenden beschriebenen Arbeitsschritte zum Schleifen und Polieren wurden durch im Vorfeld durchgeführte Untersuchungen erarbeitet. Mit SiC-Schleifpapier der Körnung P600 (nach FEPA P [177]) wurde die gewünschte Schliffebene eingestellt, anschließend über die Körnungen P1000, P2500 und P4000 feingeschliffen und im Anschluss mit einer Diamantsuspension der Korngröße 3 μm poliert. Die Endpolitur zur Erzielung eines hohen Reflexionsgrades der Schliffebene erfolgte mit der Oxidpoliersuspension OP-S des Unternehmens Struers GmbH. Diese Oxidpoliersuspension besteht aus einer kolloidalen Suspension von Siliziumdioxid-Partikeln mit einer agglomerierten Korngröße von etwa 0,25 μm . Die eingebetteten Probekörper wurden anschließend auf der Poliermaschine für 2 min bis 3 min gewässert, um eine Fleckenbildung durch nachträgliches Austreten der Oxidpoliersuspension aus den Poren bzw. Schaumblasen zu vermeiden. Zwischen den Schleifschritten wurden die Proben unter fließendem Wasser und zwischen den Polierschritten für 5 min mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Anpresskraft lag bei allen Schleif- und Polierschritten zwischen 5 N bis 10 N.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem digitalen Inversmikroskop Axiovert 200 MAT des Unternehmens Carl Zeiss AG mit eingestellter Auflicht-Polarisation und einem Analysatorschieber mit um 90° drehbarem Analysator erstellt. Durch eine geeignete Einstellung der Auflicht-Polarisation konnte der Kontrast zwischen den Poren bzw. Schaumblasen und der Schliffebene verbessert werden. Bei den eingebetteten Tropfenketten wurde der Kontrast zwischen dem thermoplastischen Kunststoff ABS und dem verbliebenen Trägerpolymer LDPE durch die Kombination zweier Aufnahmen deutlich verstärkt. Hierbei wurde für die erste Aufnahme die Auflicht-Polarisation mit Analysatorschieber genutzt, während für die zweite Aufnahme der Differentialinterferenzkontrast (engl.: Differential Interference Contrast, DIC) mit eingeschobenen DIC-Schieber verwendet wurde. Anschließend wurde der Kontrast aller Aufnahmen mit dem digitalen Bildverarbeitungsprogramm Fiji [178] weiter verbessert, sodass Poren, Schaumblasen und LDPE deutlicher von ABS unterschieden werden können. Die Bestimmung des mittleren Durchmessers der Schaumblasen

erfolgte in Fiji über einen im Rahmen der Arbeit entwickelten Algorithmus zur großflächigen Auswertung von Schaumstrukturen [30].

5.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Hochaufgelöste Aufnahmen der Oberfläche von Kunststofftropfen frei extrudierter Tropfenketten und der Bruchfläche von Granulatkörnern wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop LEO Gemini 1530 des Unternehmens Carl Zeiss AG erstellt. Hierfür wurden einzelne, 2 mm bis 5 mm lange Abschnitte von Tropfenketten mit Sekundenkleber auf einem Probehalter befestigt, mit Leitlack zum Probehalter kontaktiert und anschließend im Cressington Sputter Coater 108auto des Unternehmens Cressington Scientific Instruments für etwa 15 s mit einer dünnen Schicht Gold besputtert. Die Beschleunigungsspannung des REMs betrug 4,5 kV und die Aufnahmen wurden mit einem Inlens-Detektor auf Basis der Sekundärelektronen erstellt.

5.4.3 Bestimmung der Oberflächenrauheit

Topografieaufnahmen und deren mittlere arithmetische Höhe S_a (Rauheitsparameter) von additiv gefertigten Quadern wurden mit Hilfe des konfokalen Weißlichtmikroskops μ surf (erste Generation) des Unternehmens NanoFocus AG und einem 10x-Objektiv berührungslos bestimmt. Hierbei wurden von der letzten additiv aufgetragenen Schicht Topografieaufnahmen erstellt. Die quadratische Aufnahmefläche war etwa 90 mm² groß und wurde so positioniert, dass sie mindestens 2,5 mm von der Randdruckbahn entfernt war. Die horizontale Auflösung der Aufnahmefläche betrug in beiden Richtungen etwa 3 μ m pro Messpunkt und die vertikale Auflösung lag je nach Topografie zwischen 10 nm bis 40 nm. Aufgrund von steilen Flankenwinkeln oder zu geringer Reflexion konnte nicht für jeden Messpunkt ein Höhenwert ermittelt werden. Viele additiv gefertigte geschäumte Strukturen zeigten einen so geringen Reflexionsgrad, dass diese Probestkörper im Cressington Sputter Coater 108auto des Unternehmens Cressington

Scientific Instruments für 20 s bis 40 s mit einer dünnen Schicht Gold besputtert wurden. Letztlich konnte aus dem Verhältnis der Messpunkte mit und ohne Höhenwert die Aussagekraft der berechneten Rauheit abgeschätzt werden.

Die einzelnen Aufnahmeflächen mit allen gemessenen Höhenwerten wurden in dem Programm `usoft analysis extended v7.2` des Unternehmens NanoFocus AG weiterverarbeitet. Zunächst wurde eine unerwünschte Neigung der gesamten Aufnahmefläche mit der Methode der kleinsten Quadrate herausgerechnet. Anschließend wurden die Höhenwerte von Messpunkten, die sich deutlich von benachbarten Messpunkten unterschieden (Flankenwinkel größer 80°), entfernt und durch nicht gemessene Höhenwerte ersetzt. Auf diesen bearbeiteten Aufnahmeflächen wurde die mittlere arithmetische Höhe S_a nach DIN EN ISO 25178-2 bestimmt [179]. Zur qualitativen Charakterisierung der Topografie wurde auf den bearbeiteten Aufnahmeflächen für alle Messpunkte ohne gemessenen Höhenwert ein Höhenwert durch Glättung auf Basis des Höhenwertes benachbarter Messpunkte berechnet, sodass lückenlose Topografieaufnahmen entstanden.

5.5 Dichtebestimmung nach dem Prinzip von Archimedes

Die Dichte von additiv gefertigten Quadern, frei extrudierten Tropfenketten und dem Masterbatch CH815* wurde nach dem Prinzip von Archimedes bestimmt. Hierfür wurde die Analysenwaage ME204T/00 mit dem Dichte-Kit ME-DNY-43 des Unternehmens Mettler-Toledo GmbH eingesetzt. Als Flüssigkeit wurde Wasser mit einer kleinen Menge Tenside zur Reduktion der Oberflächenspannung genutzt. Um das Eindringen von Wasser in die additiv gefertigten Quader zu verhindern, wurden Quader unter einer Dichte von $0,95 \text{ g cm}^{-3}$ in dem Kalteinbettmittel VariKEM 200 des Unternehmens Schmitz-Metallographie GmbH eingebettet. Damit auch das Kalteinbettmittel nicht in die additiv gefertigte Struktur eindringen konnte, wurde in Voruntersuchungen eine Wartezeit von 180 s bestimmt, nach der ein deutlicher Viskositätsanstieg durch die einsetzende Polymerisation das Eindringen des Kalteinbettmittels verhinderte [12]. Die Dichte der

eingebetteten Quader und damit der additiv gefertigten Struktur ρ_A berechnet sich entsprechend der Gleichung

$$\rho_A = \frac{m_K}{V_{\text{Ges,A}}} = \frac{m_K}{V_{\text{Ges}} - V_{\text{KEM}}} \quad (5.2)$$

mit der Masse des Kunststoffes m_K (entspricht Masse des Quaders) vor dem Einbetten, dem Volumen des Kalteinbettmittels V_{KEM} und dem Gesamtvolumen V_{Ges} aus Quader und Kalteinbettmittel. Das Gesamtvolumen lässt sich über die oben beschriebene Dichtebestimmung nach dem Prinzip von Archimedes ermitteln. Aus der im Vorfeld bestimmten Dichte des Kalteinbettmittels VariKEM 200 von $1,204 \text{ g cm}^{-3}$ und der Massendifferenz aus Gesamtmasse und Masse des Quaders ergibt sich das Volumen des Kalteinbettmittels. Die Dichte der additiv gefertigten geschäumten Quader und damit der additiv gefertigten Struktur wurde ebenfalls mit Gleichung 5.2 berechnet, wobei in Abgrenzung zur Dichte der additiv gefertigten Struktur ρ_A die Dichte der additiv gefertigten geschäumten Struktur ρ_{AS} eingeführt wird.

5.6 Bestimmung der maximalen Tragkraft der Demonstratorbauteile

Als Probekörperform für die Demonstratorbauteile wurde ein Lasthaken gewählt (s. Kapitel 3.3), der eine bauteilnahe mechanische Prüfung von additiv gefertigten Strukturen ermöglicht. Die maximale Tragkraft der additiv gefertigten Lasthaken wurde mit der Universalprüfmaschine Zwick/Roell ZMART.PRO 200 kN des Unternehmens ZwickRoell GmbH + Co KG in Anlehnung an die Prüfvorschrift DIN EN ISO 527-1 für Zugversuche an Kunststoffen ermittelt [180]. Dazu wurde eine Kraftmessdose XforceK mit einem Messbereich von 0 kN bis 20 kN des gleichen Unternehmens verwendet und für eine bauteilnahe mechanische Prüfung die Lasthaken mit zwei Ringschrauben und Schäkeln in die Universalprüfmaschine eingespannt. Die Prüfvorschrift sah zunächst eine Vorkraft von 50 N vor, um Setzerscheinungen in den Ringschrauben, Schäkeln und dem

Lasthaken ausgleichen zu können. Anschließend wurde ein einzelner Lasthaken mit einer Prüfgeschwindigkeit von 3 mm min^{-1} bis zum Bruch geprüft. Die mechanische Prüfung erfolgte bei Laborbedingungen.

6 Ergebnisse

Die nachfolgenden Ergebnisse der Prozess- und Werkstoffcharakterisierung gliedern sich in verschiedene Bereiche. Beginnend mit der Prozesscharakterisierung des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren anhand von HGK-Aufnahmen, der Strukturgröße (Volumen) von Tropfenketten und den rheologischen Stoffeigenschaften des verwendeten thermoplastischen Kunststoffes ABS sowie dessen Polymerblends. Anschließend mit der umfassenden mikrostrukturellen Charakterisierung von Probekörpern und der Struktureigenschaft der Dichte von Probekörpern und abschließend mit einer reinen Werkstoffcharakterisierung anhand der maximalen Tragkraft von unterschiedlich hergestellten Lasthaken. Je nach Charakterisierungsmethode und Probekörperform wurden verschiedene Untersuchungen durch die Variation der in Tabelle 4.1 aufgelisteten Prozessparameter durchgeführt. Daher werden für alle Untersuchungen die eingestellten Werte der Prozessparameter angegeben, mit Ausnahme der Massezylinder-Temperaturen und dem Slicer-Füllgrad, die lediglich in einer Untersuchung variiert wurden und ansonsten die in Kapitel 4.2 angegebenen Standardwerte annahmen.

6.1 Optische und infrarote Hochgeschwindigkeitsaufnahmen

Zur Veranschaulichung der tatsächlichen Form frei extrudierter Tropfenketten (s. Kapitel 3.3), die sich durch das Austragen einzelner Kunststofftropfen ergibt, werden im Folgenden einige frei extrudierte Tropfenketten vorgestellt. Die äußere Form dieser Tropfenketten ist repräsentativ für die Form der Tropfenketten,

die mit anderen Parametersätzen und Parameterkombinationen hergestellt wurden. In Abbildung 6.1 sind nicht geschäumte und geschäumte frei extrudierte Tropfenketten aus zwei Perspektiven dargestellt. Durch Rotation der Tropfenketten können verschiedene Perspektiven erreicht werden. Bei der Auswahl der beiden Perspektiven wurde auf größtmögliche Formunterschiede geachtet. Die Probekörperherstellung der nicht geschäumten Tropfenketten erfolgte bei einer Düsentemperatur von 260 °C und die der geschäumten Tropfenketten bei einer Düsentemperatur von 240 °C, wobei der Masterbatchanteil von CH815 bei 6 % lag. Während alle anderen Prozessparameter konstant gehalten wurden, wurde der Austrag von Abbildung 6.1 (a) nach (c) sowie von Abbildung 6.1 (d) nach (f) vergrößert. Die einzelnen Kunststofftropfen innerhalb einer Tropfenkette können an der sich wiederholenden bauchigen Form erkannt werden. Die bauchige Form beschreibt einen Zylinder mit einer einseitigen tonnenförmigen Auswölbung. Ein Tropfen enthält immer einen zylindrischen und einem bauchigen Abschnitt, wobei die Größe des bauchigen Abschnitts je nach Austrag variiert. Die nicht geschäumten Tropfenketten zeigen ein homogenes gräuliches Erscheinungsbild mit vereinzelt Gasporen im Inneren. Mit zunehmendem Austrag werden die Tropfen länger und die Form weicht mehr von der zylindrischen Form ab. Bei einem Austrag von 100 % fällt die Trennung in einen zylindrischen und bauchigen Abschnitt deutlich auf und wird bei einem Austrag von 150 % weiter verstärkt. Die geschäumten Tropfenketten in den Abbildungen 6.1 (d) bis (f) weisen im Vergleich zu den nicht geschäumten Tropfenketten ein etwas helleres Erscheinungsbild auf. Die Schaumblasen innerhalb der Tropfenketten können an den vielen rundlichen Grauwertänderungen erkannt werden. Auch bei den geschäumten Tropfenketten werden die Kunststofftropfen mit zunehmendem Austrag länger und die Form weicht mehr von der zylindrischen Form ab.

Die Prozesscharakterisierung des in situ Schäumens wurde unter anderem mit Hilfe von zwei HGKs sowohl im optischen Spektrum als auch im infraroten Spektrum des Lichts durchgeführt. Dabei wurde der Austrag von Kunststoff aus der Düse zur Erzeugung von frei extrudierten Tropfenketten untersucht. Aufgrund der geöffneten Tür des Bauraums (s. Kapitel 5.1) war die Heizung des Bauraums abgeschaltet und somit konnte keine Lufttemperatur von 100 °C eingestellt werden. Die Raumtemperatur betrug aufgrund einer Klimaanlage konstant

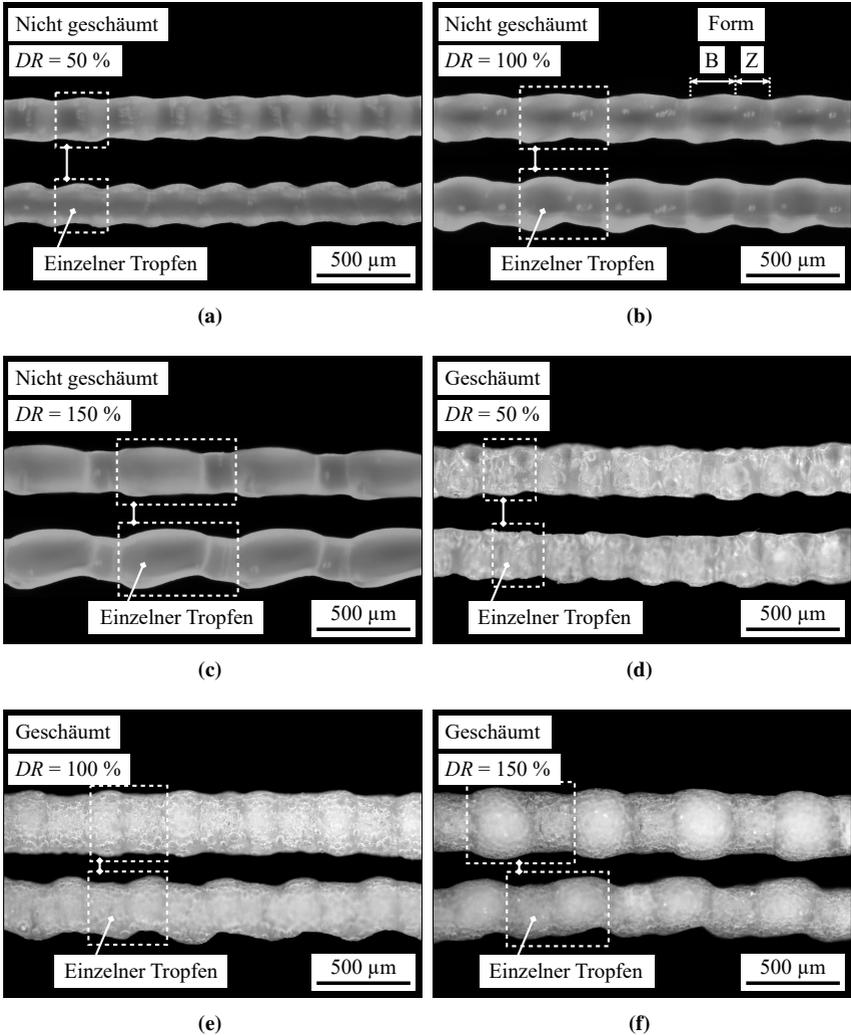


Abbildung 6.1: Jeweils drei geschäumte und nicht geschäumte frei extrudierte Tropfenketten aus jeweils zwei verschiedenen Perspektiven (Rotation der Tropfenketten). Durch Änderung des Austrag DR wird die Form und das Volumen der Kunststofftropfen beeinflusst. In (b) wird stellvertretend die Aufteilung eines Tropfens in einen zylindrischen (Z) und bauchigen (B) Abschnitt gezeigt. Von (a) bis (c) werden nicht geschäumte und von (d) bis (f) geschäumte Tropfenketten gezeigt.

23 °C. Durch die hohe Temperatur der Austrageinheit betrug die Lufttemperatur in der näheren Umgebung jedoch etwa 30 °C bis 50 °C und stieg bei eingeschalteter Beleuchtungseinheit auf bis zu 65 °C an. Auf Basis der entstanden optischen HGK-Aufnahmen wurden Formänderungen der Kunststofftropfen sowie zeitabhängige Ereignisse wie das Schäumen von Tropfen charakterisiert. Die infraroten HGK-Aufnahmen wurden zur Bestimmung der Abkühlgeschwindigkeit von frei extrudierten Tropfenketten verwendet.

6.1.1 Schäumen und Formänderung von Kunststofftropfen

Vergleich zwischen nicht geschäumter und geschäumter Tropfenkette

Im Folgenden werden zwei optische HGK-Aufnahmen als Reihe von Einzelbildern dargestellt, die aus einer Zeitspanne von maximal 60 ms ausgewählt wurden. Die Zeitspannen für bestimmte Ereignisse, wie beispielsweise das Austragen von Kunststoff, wurden qualitativ ermittelt, indem Formänderungen von Kunststofftropfen zwischen den Einzelbildern identifiziert wurden. Ereignisse, die unterhalb der Belichtungszeit von 123 μ s stattfanden, konnten nicht untersucht werden. In Abbildung 6.2 wird der Austrag von Kunststoff aus der Düse bei der Erzeugung einer nicht geschäumten Tropfenkette dargestellt. Die roten Markierungen auf dem Zeitstrahl geben dabei den Zeitpunkt an, wenn ein Einzelbild aufgenommen wurde. So liegen beispielsweise zwischen t_0 und t_1 aufgrund der Belichtungszeit von 123 μ s genau fünf Einzelbilder. Einzelne Tropfen werden innerhalb einer Periode ausgetragen. Die Dauer einer Periode beträgt bei einer eingestellten Verschlussfrequenz von 143 Hz genau 6,99 ms. Allerdings wurde mithilfe der HGK-Aufnahmen und über sieben Perioden gemittelt eine Periodendauer von 6,91 ms ermittelt. Diese Periodendauer wurde bei der Erstellung des Zeitstrahls zugrunde gelegt und entspricht einer Verschlussfrequenz von 144,7 Hz. Der Austrag eines Tropfens innerhalb einer Periode dauert nur etwa 2,46 ms an. Die restliche Zeit bleibt die Düse verschlossen und die Tropfenkette steht still. Anhand der ersten zwei Einzelbilder zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 kann festgestellt werden, dass die Form des neu entstehenden Tropfens zunächst zylindrisch

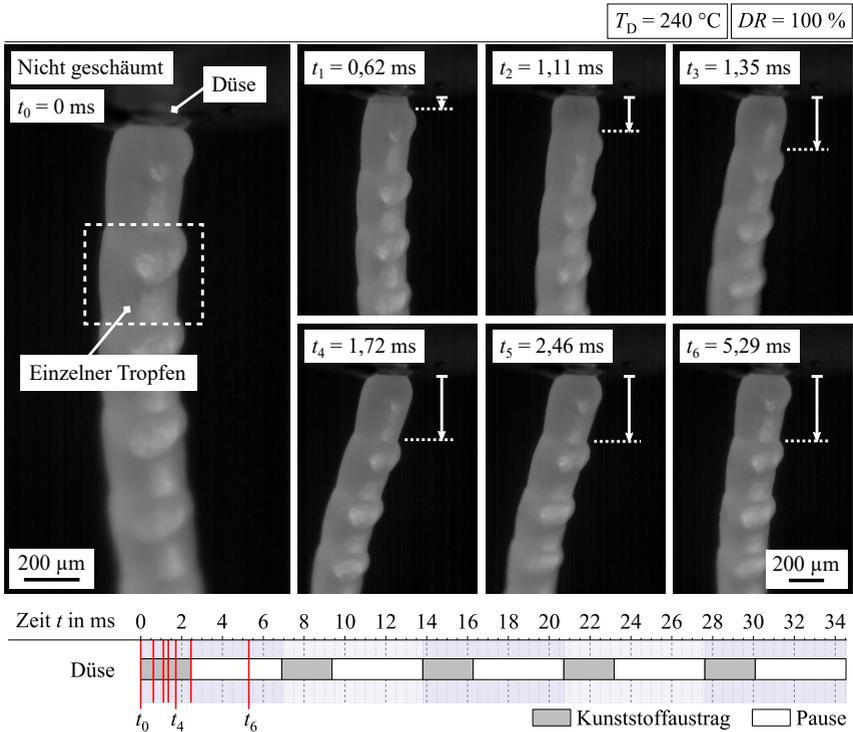


Abbildung 6.2: Einzelbilder aus einer HGK-Aufnahme im optischen Spektrum von einer nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenkette. Die weißen Pfeile neben dem neu entstehenden Tropfen markiert dessen aktuelle Länge. Die Zeitspanne wahrnehmbarer Ereignisse und die zeitliche Abfolge der Einzelbilder sind auf einem Zeitstrahl dargestellt.

ausgeprägt ist. Nach dem Zeitpunkt t_2 schließt sich an den zylindrischen Abschnitt ein eher bauchiger Abschnitt an, der asymmetrisch angeordnet ist. Das Volumen des zylindrischen Abschnitts entspricht dabei in etwa dem Volumen, dass die Düsenbohrung fassen kann. Die Düsenbohrung weist ein Volumen von etwa $0,011\text{ mm}^3$ auf bei einer Länge von etwa $350\text{ }\mu\text{m}$ und einen Durchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ (s. Kapitel 4.1). Der zylindrische Abschnitt aller in Abbildung 6.2 dargestellten Tropfen ist etwa $150\text{ }\mu\text{m}$ lang, hat einen Durchmesser von $270\text{ }\mu\text{m}$ und weist entsprechend ein Volumen von etwa $0,009\text{ mm}^3$ auf. Wird die Form

des neu entstandenen Tropfens zum Zeitpunkt t_6 mit den Formen darunter liegender Tropfen verglichen, sind keine signifikanten Formänderungen erkennbar. Die Ausbildung der Tropfenform findet somit innerhalb einer Periode statt.

Abbildung 6.3 stellt den Austrag von Kunststoff aus der Düse bei der Erzeugung einer geschäumten Tropfenkette dar. Auch in diesem Fall werden einzelne Tropfen innerhalb einer Periode ausgetragen und die Zeitspanne des Kunststoffaustrags liegt unverändert bei etwa 2,46 ms. Der neu entstehende Tropfen nimmt zunächst auch eine zylindrische Form an, dessen Volumen etwa $0,009 \text{ mm}^3$ groß ist (Zeitpunkt t_4). Auf diesen zylindrischen Abschnitt folgt ein eher bauchiger Abschnitt. Die Form des neu entstandenen Tropfens ist im Vergleich zu dem neu entstandenen nicht geschäumten Tropfen aus Abbildung 6.2 langgezogener. Aufgrund des Schäumens verändert sich die Form des Tropfens über die Periode der Entstehung hinaus. Abbildung 6.3 stellt die Zeitspanne des Schäumens für den zum Zeitpunkt t_0 neu entstehenden Tropfen dar. Der Startzeitpunkt des Schäumens ist aufgrund des geringen Bildkontrasts mit einer Unsicherheit behaftet. Jedoch lässt sich eingrenzen, dass das Schäumen erst kurz nach dem Austragen des Kunststoffs beginnt. Der gesamte Vorgang des Schäumens zieht sich über mehrere Perioden und resultiert in einer maximalen Zeitspanne von 16,73 ms. So verändert sich die Form des neu entstandenen Tropfens zwischen t_5 und t_6 noch sichtbar. Über die gesamte Zeitspanne des Schäumens vergrößert sich dessen mittlerer Durchmesser und Tropfenlänge um etwa $70 \mu\text{m}$. Ein unterschiedlicher Prozess des Schäumens zwischen dem zylindrischen und bauchigen Abschnitt kann nicht festgestellt werden.

Einfluss von Austrag und Düsentemperatur auf die Form nicht schäumender Tropfen

Wird die Verschlussfrequenz nicht verändert, bleiben die Zeitspannen für den Kunststoffaustrag und die Pause zwischen den einzelnen Perioden gleich lang. Daher wird der Einfluss von Austrag und Düsentemperatur auf die Form nicht schäumender Tropfen ohne zeitliche Entwicklung betrachtet und nur zum Zeitpunkt t_0 (s. Abbildung 6.2) die Form der Tropfen miteinander verglichen. Abbildung 6.4 stellt den Einfluss des Austrags auf die Form nicht schäumender Tropfen dar. Die Düsentemperatur wurde auf einen Wert von 240°C festgelegt. Wird

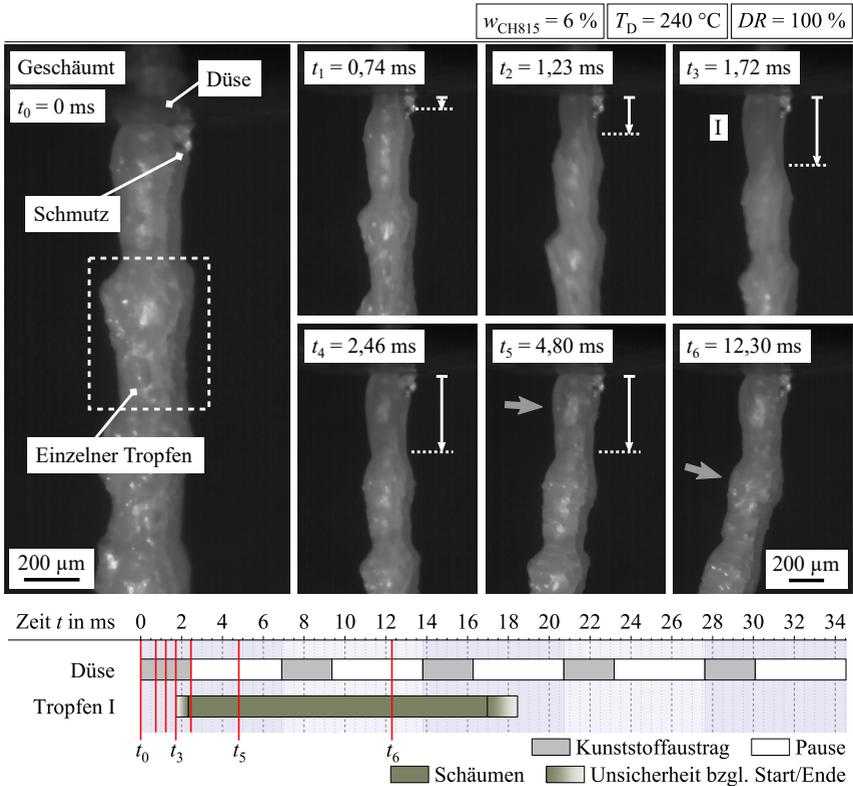


Abbildung 6.3: Einzelbilder aus einer HGK-Aufnahme im optischen Spektrum von einer geschäumten frei extrudierten Tropfenkette. Die aktuelle Länge des sich bildenden Tropfens wird durch weiße Pfeile angezeigt. Zwei graue Pfeile markieren den selben Tropfen (I) zwischen den Zeitpunkten t_5 und t_6 . Die Zeitspanne wahrnehmbarer Ereignisse und die zeitliche Abfolge der Einzelbilder sind auf einem Zeitstrahl dargestellt.

der Austrag vergrößert, nimmt das Volumen der Tropfen und die Tropfenlänge deutlich zu. Im Vergleich zur Tropfenlänge verändert sich der Durchmesser im zylindrischen Abschnitt nur wenig. So ändert sich dieser Durchmesser zwischen den Austrägen von 50 % und 150 % nur um etwa 15 μm während sich die Tropfenlänge um etwa 270 μm verändert. Tropfen bei einem Austrag von 50 % weisen nur einen zylindrischen Abschnitt auf. Dagegen sind die Tropfen bei den beiden

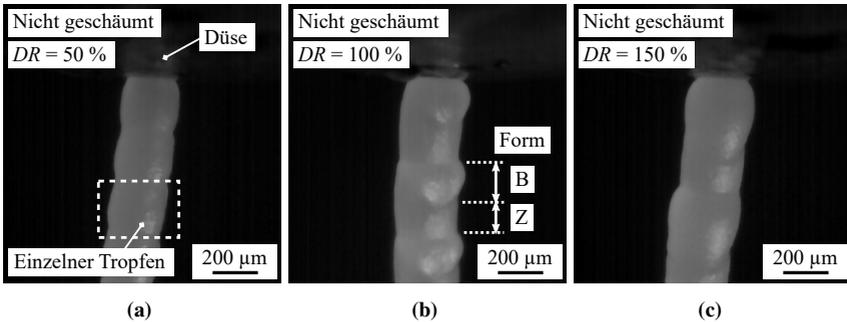


Abbildung 6.4: Jeweils ein Einzelbild aus drei verschiedenen HGK-Aufnahmen im optischen Spektrum von nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Durch Erhöhung des Austrags DR wurde die Form der Tropfen von (a) bis (c) verändert sowie deren Volumen vergrößert. In (b) wird die Aufteilung eines Tropfens in einen zylindrischen (Z) und bauchigen (B) Abschnitt gezeigt.

höheren Austrägen aus einem zylindrischen und bauchigen Abschnitt aufgebaut. Dieser bauchige Abschnitt weist einen größeren Durchmesser als der zylindrische Abschnitt auf und ist teils asymmetrisch angeordnet. Das Volumen aller zylindrischen Abschnitte ist unabhängig vom Austrag mit etwa $0,009 \text{ mm}^3$ bis $0,011 \text{ mm}^3$ ähnlich groß.

In Abbildung 6.5 wird der Einfluss der Düsentemperatur auf die Form nicht schäumender Tropfen dargestellt. Hierbei wurde der Austrag auf den Wert von 100 % festgelegt. Durch eine Erhöhung der Düsentemperatur wird die Tropfenlänge vergrößert, während sich der mittlere Durchmesser der Tropfen reduziert. Die Änderung von Tropfenlänge und mittlerem Durchmesser gleichen sich hierbei so aus, dass das Volumen der Tropfen annähernd gleich bleibt und eine Größe von etwa $0,02 \text{ mm}^3$ annimmt. Die Berechnung der Tropfenvolumina basiert dabei auf der Annahme einer zylindrischen Form. Bei einer Düsentemperatur von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ist innerhalb eines Tropfens ein zylindrischer und bauchiger Abschnitt erkennbar. Allerdings zeigen die Tropfen bei einer Düsentemperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ und $270 \text{ }^\circ\text{C}$ keine klare Trennung in zwei Abschnitte auf.

Im Zuge der Charakterisierung des Austrags von Kunststoff aus der Düse wurde auch ein möglicher Einfluss der Verschlussfrequenz untersucht. Jedoch konnte keine Beeinflussung des Tropfenvolumens oder der Form der Tropfen festgestellt

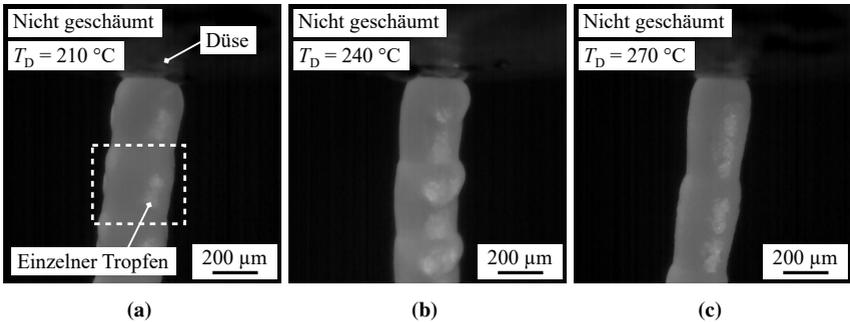


Abbildung 6.5: Jeweils ein Einzelbild aus drei verschiedenen HGK-Aufnahmen im optischen Spektrum von nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Durch Erhöhung der Düsentemperatur T_D wurde die Form der Tropfen von (a) bis (c) verändert.

werden. Die Zeitpanne für den Kunststoffaustrag bleibt unverändert und nur die Zeitpanne der Pause verkürzt sich mit steigender Verschlussfrequenz.

Einfluss von Austrag und Düsentemperatur auf die Form schäumender Tropfen sowie auf die Zeitspanne des Schäumens

Bei einer Variation des Austrags konnte keine Veränderung der Zeitspanne des Schäumens festgestellt werden. Daher wird der Einfluss des Austrags auf die Form schäumender Tropfen ohne zeitliche Entwicklung betrachtet und nur zum Zeitpunkt t_0 (s. Abbildung 6.3) die Form der Tropfen miteinander verglichen. Abbildung 6.6 stellt den Einfluss des Austrags auf die Form schäumender Tropfen dar. Die Düsentemperatur lag bei 240 °C und der Masterbatchanteil bei 6% . Wie auch bei den nicht geschäumten Tropfen nimmt mit steigendem Austrag das Volumen der geschäumten Tropfen und deren Tropfenlänge deutlich zu. Im Vergleich zur Tropfenlänge verändert sich auch bei den geschäumten Tropfen der Durchmesser im zylindrischen Abschnitt nur wenig. Dieser Durchmesser ändert sich zwischen den Austrägen von 50% und 150% nur um etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ während sich die Tropfenlänge um etwa $330\text{ }\mu\text{m}$ verändert. Auch die Form aller geschäumten Tropfen ähnelt denen der nicht geschäumten Tropfen (s. Abbildung 6.4). Tropfen bei einem Austrag von 50% (a) weisen nur einen zylindrischen Abschnitt auf und mit steigendem Austrag setzt sich daran ein bauchiger Abschnitt an. Allerdings ist dieser bauchige Abschnitt durch das Schäumen der Tropfen deutlich sichtbar.

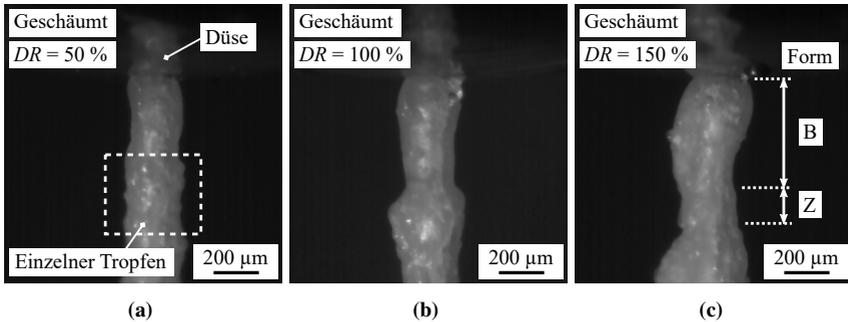


Abbildung 6.6: Jeweils ein Einzelbild aus drei verschiedenen HGK-Aufnahmen im optischen Spektrum von geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Durch Erhöhung des Austrags DR wurde die Form der Tropfen von (a) bis (c) verändert sowie deren Volumen vergrößert. In (c) wird die Aufteilung eines Tropfens in einen zylindrischen (Z) und bauchigen (B) Abschnitt gezeigt.

So unterscheiden sich die Durchmesser zwischen dem zylindrischen und bauchigen Abschnitt deutlicher voneinander und bei einem Austrag von 150 % ist der bauchigen Abschnitt asymmetrischer angeordnet als dies bei den nicht geschäumten Tropfen der Fall ist.

Eine Variation der Düsensentemperatur verändert die Zeitspanne des Schäumens. Daher wird dieser Einfluss anhand von optischen HGK-Aufnahmen betrachtet, die als Reihe von Einzelbildern dargestellt sind. Die im Folgenden dargestellten HGK-Aufnahmen sind im Aufbau identisch mit Abbildung 6.2 bzw. Abbildung 6.3 und wurden in gleicher Weise ausgewertet. In Abbildung 6.7 wird der Austrag von Kunststoff aus der Düse bei der Erzeugung einer geschäumten Tropfenkette dargestellt. Hierbei wurde die Düsensentemperatur im Vergleich zu Abbildung 6.3 auf 210°C abgesenkt. Zwar lässt sich auch bei einer Düsensentemperatur von 210°C eine Aufteilung der geschäumten Tropfen in einen zylindrischen und bauchigen Abschnitt beobachten, allerdings unterscheiden sich die Durchmesser in diesen beiden Abschnitten nicht sehr voneinander. Eine Absenkung der Düsensentemperatur verlängert die Zeitspanne des Schäumens deutlich, sodass sich die Form der Tropfen noch über mindestens drei weitere Perioden hinaus verändert. Dies kann anhand der drei untereinander hängenden Tropfen zum Zeitpunkt t_5 nachvollzogen werden, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten entstanden sind

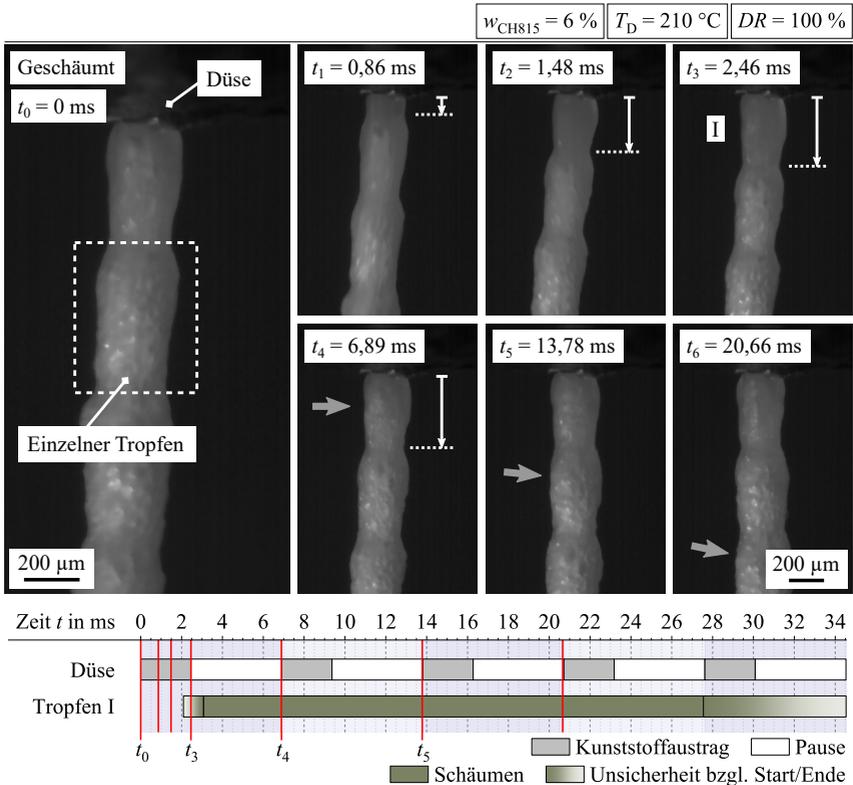


Abbildung 6.7: Einzelbilder aus einer HGK-Aufnahme im optischen Spektrum von einer geschäumten frei extrudierten Tropfenkette. Die aktuelle Länge des sich bildenden Tropfens wird durch weiße Pfeile angezeigt. Drei graue Pfeile markieren den selben Tropfen (I) zwischen den Zeitpunkten t_4 , t_5 und t_6 . Die Zeitspanne wahrnehmbarer Ereignisse und die zeitliche Abfolge der Einzelbilder sind auf einem Zeitstrahl dargestellt.

und deren mittlere Durchmesser sich unterscheiden. Nach der vierten Periode verlässt der zum Zeitpunkt t_0 neu entstandene Tropfen teilweise das Bild. Daher lässt sich das Ende des Schäumens nicht klar eingrenzen. Die maximal beobachtbare Zeitspanne des Schäumens beträgt 32,47 ms und ist damit etwa doppelt so lange wie die Zeitspanne des Schäumens bei einer Düsentemperatur von 240 °C (s. Abbildung 6.3). Über die gesamte beobachtbare Zeitspanne des Schäumens

vergrößert sich der mittlere Durchmesser der Tropfen um etwa $90\ \mu\text{m}$ während sich die Tropfenlänge um etwa $110\ \mu\text{m}$ vergrößert. Damit vergrößern sich Tropfen bei einer Düsentemperatur von $210\ ^\circ\text{C}$ mehr als bei einer Düsentemperatur von $240\ ^\circ\text{C}$. Ein unterschiedliches Schäumen zwischen dem zylindrischen und bauchigen Abschnitt kann nicht festgestellt werden.

Abbildung 6.8 stellt den Austrag von Kunststoff aus der Düse bei der Erzeugung einer geschäumten Tropfenkette dar, wobei dieses Mal die Düsentemperatur auf $270\ ^\circ\text{C}$ erhöht wurde. Bei einer Düsentemperatur von $270\ ^\circ\text{C}$ kann eine sichtbare Trennung der geschäumten Tropfen in einen zylindrischen und bauchigen Abschnitt beobachtet werden. Die Erhöhung der Düsentemperatur führt zu einer deutlichen Verkürzung der Zeitspanne des Schäumens. Der Vorgang des Schäumens ist innerhalb der Periode abgeschlossen, in der ein neuer Tropfen entsteht. Die maximale Zeitspanne des Schäumens beträgt nur $4,55\ \text{ms}$ und entspricht damit nur etwa einem Drittel der Zeitspanne des Schäumens bei einer Düsentemperatur von $240\ ^\circ\text{C}$ (s. Abbildung 6.3). Als neu auftretendes Ereignis kann ab dem Zeitpunkt t_4 das Kollabieren der Schaumstruktur beobachtet werden, wodurch sich das Volumen des geschäumten Tropfens wieder verringert. Das Kollabieren erstreckt sich dabei über eine größere Zeitspanne als die des Schäumens. Über die gesamte Zeitspanne des Schäumens und Kollabierens vergrößert sich der mittlere Durchmesser der Tropfen und die Tropfenlänge um etwa $60\ \mu\text{m}$. Entsprechend ist die Vergrößerung des Tropfenvolumens bei einer Düsentemperatur von $270\ ^\circ\text{C}$ geringer als bei einer Düsentemperatur von $240\ ^\circ\text{C}$. Der zylindrische Abschnitt des Tropfens schäumt tendenziell weniger als der bauchige Abschnitt. Zusammenfassend können bei einer Variation der Düsentemperatur für geschäumte Tropfen folgende Unterschiede festgestellt werden: Vor dem Beginn des Schäumens nimmt mit steigender Düsentemperatur die Tropfenlänge etwas zu während der mittlere Durchmesser etwas abnimmt. Im Vergleich zu den nicht geschäumten Tropfen sind diese Unterschiede zwischen verschiedenen Düsentemperaturen allerdings gering. Das Volumen der geschäumten Tropfen vor dem Beginn des Schäumens beträgt wie bei den nicht geschäumten Tropfen etwa $0,02\ \text{mm}^3$. Die Berechnung der Tropfenvolumina basiert dabei auf der Annahme einer zylindrischen Form. Insgesamt ist die Form der geschäumten Tropfen im Vergleich zu den nicht geschäumten Tropfen langgezogener und die Unterschiede zwischen

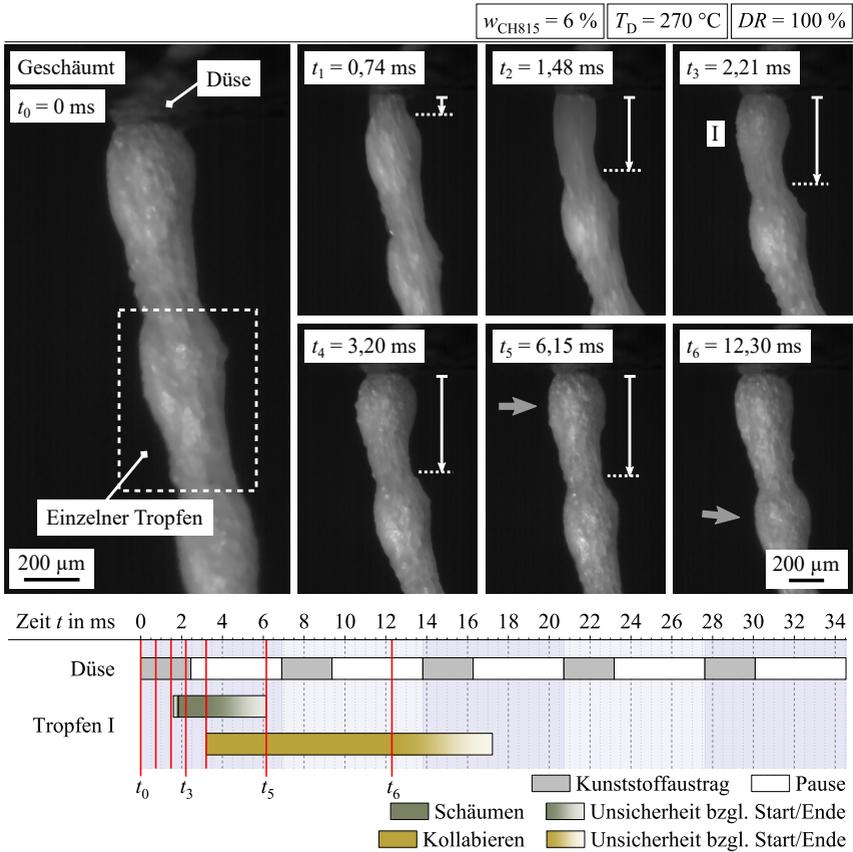


Abbildung 6.8: Einzelbilder aus einer HGK-Aufnahme im optischen Spektrum von einer geschäumt frei extrudierten Tropfenkette. Die aktuelle Länge des sich bildenden Tropfens wird durch weiße Pfeile angezeigt. Zwei graue Pfeile markieren den selben Tropfen (I) zwischen den Zeitpunkten t_5 und t_6 . Die Zeitspanne wahrnehmbarer Ereignisse und die zeitliche Abfolge der Einzelbilder sind auf einem Zeitstrahl dargestellt.

dem zylindrischen und bauchigen Abschnitt etwas ausgeprägter. Die Zeitspanne des Schäumens wird mit steigender Düsentemperatur deutlich verkürzt. Jedoch verringert sich die Zunahme der Tropfenlänge und des mittleren Durchmessers durch das Schäumen. Hinzu kommt, dass mit steigender Düsentemperatur ein Kollabieren der Schaumstruktur beobachtet werden kann.

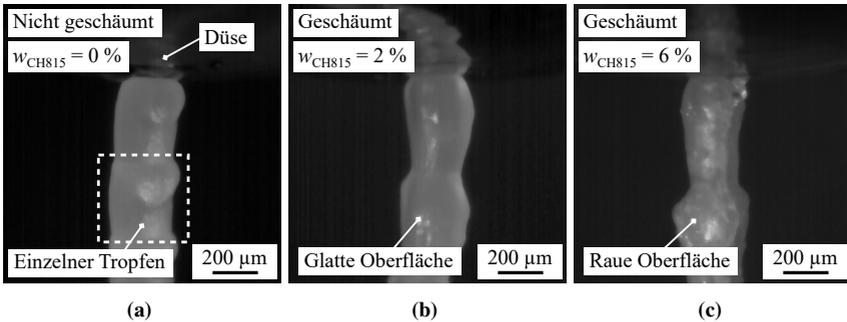


Abbildung 6.9: Jeweils ein Einzelbild aus drei verschiedenen HGK-Aufnahmen im optischen Spektrum von geschäumten bzw. nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Durch Erhöhung des Masterbatchanteils w_{CH815} wurde die Form und Oberfläche der Tropfen von (a) bis (c) verändert.

Einfluss des Masterbatchanteils auf die Form schäumender Tropfen

Neben einem Masterbatchanteil von 6 % wurde auch ein Masterbatchanteil von 2 % für die Erzeugung von geschäumten Tropfenketten verwendet. Bei diesem Masterbatchanteil lässt sich allerdings in den HGK-Aufnahmen das Schäumen nur schwer beobachten. Es sind keine oberflächlichen Schaumblasen erkennbar und die Volumenzunahme eines neu entstehenden Tropfens erfolgt über eine lang gestreckte Zeitspanne. Entsprechend kann die Zeitspanne des Schäumens als auch die Zunahme der Tropfenlänge und des mittleren Durchmessers für einen Masterbatchanteil von 2 % nicht abgeschätzt werden. Daher wird der Einfluss des Masterbatchanteils auf die Form schäumender Tropfen ohne zeitliche Entwicklung betrachtet und nur zum Zeitpunkt t_0 (s. Abbildung 6.3) die Form der Tropfen miteinander verglichen. Wie aus Abbildung 6.3 hervorgeht, ist zu diesem Zeitpunkt das Schäumen noch nicht abgeschlossen. Abbildung 6.9 stellt den Einfluss des Masterbatchanteils auf die Form schäumender Tropfen dar. Die Düsentemperatur lag bei 240 °C und der Austrag bei 100 %. Mit zunehmendem Masterbatchanteil vergrößert sich die Tropfenlänge während sich der mittlere Durchmesser etwas verringert. Oberflächlich sind bei einem Masterbatchanteil von 2 % keine Schaumblasen erkennbar, sodass dieser geschäumte Tropfen dem nicht geschäumten Tropfen in Abbildung 6.9 (a) ähnelt. Bei einem Masterbatchanteil von 6 % sind Schaumblasen an der Oberfläche deutlich sichtbar.

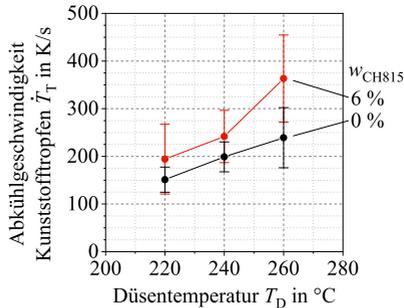


Abbildung 6.10: Anfängliche Abkühlgeschwindigkeit von Kunststofftropfen für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit der Düsentemperatur. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

6.1.2 Abkühlgeschwindigkeit von Kunststofftropfen

Abbildung 6.10 zeigt für zwei verschiedene Masterbatchanteile von CH815 den Einfluss der Düsentemperatur auf die Abkühlgeschwindigkeit von Kunststofftropfen innerhalb von frei extrudierten Tropfenketten. Für alle gemessenen Abkühlgeschwindigkeiten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 0 % enthalten kein Treibmittel und sind demnach nicht geschäumt. Für jede Düsentemperatur und jeden Masterbatchanteil wurden auch die Abkühlgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Austrägen ermittelt. Allerdings konnte innerhalb der gemessenen hohen Standardabweichung keine Abhängigkeit zwischen dem Austrag und der Abkühlgeschwindigkeit festgestellt werden, weshalb in Abbildung 6.10 für einen bestimmten Masterbatchanteil und eine bestimmte Düsentemperatur alle Abkühlgeschwindigkeiten bei verschiedenen Austrägen gemittelt sind. Im Vergleich zu den Abkühlgeschwindigkeiten, die beispielsweise bei einer DSC-Messung eingestellt werden (s. Kapitel 3.1 und 3.2), sind die Abkühlgeschwindigkeiten der Kunststofftropfen nach dem Austragen aus der Düse deutlich höher. Hierbei handelt es sich jedoch um die anfängliche Abkühlgeschwindigkeit innerhalb einer Zeitspanne von etwa 60 ms, die im weiteren Verlauf der Abkühlung wieder abnehmen kann. Insgesamt nimmt die Abkühlgeschwindigkeit für beide Masterbatchanteile mit steigender Düsentemperatur deutlich zu. Die Abkühlgeschwindigkeit und deren

Standardabweichung der nicht geschäumten Tropfen ist dabei geringer als die der geschäumten Tropfen. Für beide Masterbatchanteile ist die Standardabweichung der Abkühlgeschwindigkeit bei einer Düsentemperatur von 260 °C deutlich höher als bei den beiden anderen Düsentemperaturen.

6.2 Volumen von Kunststofftropfen

Einfluss von Austrag, Düsentemperatur und Masterbatchanteil

Abbildung 6.11 zeigt für verschiedene Düsentemperaturen und Masterbatchanteile von CH815 den Einfluss des Austrags auf das Tropfenvolumen. Für alle gemessenen Tropfenvolumina ist die Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 0 % enthalten kein Treibmittel und sind entsprechend nicht geschäumt. Unabhängig vom Austrag ist das Volumen nicht geschäumter Tropfen stets kleiner als das geschäumter Tropfen. Eine Ausnahme stellen Tropfen bei einem Masterbatchanteil von 14 % dar, deren Volumen je nach Parametereinstellung und unter Beachtung der Standardabweichung unter dem Volumen nicht geschäumter Tropfen liegt. Bei der Herstellung dieser Tropfen traten teilweise größere Regelabweichungen des Austrags auf, so dass der vorgegebene Austragswert nicht dem real vorliegenden Wert entsprach. Die größten Tropfenvolumina werden bei einem Masterbatchanteil von 2 % beobachtet. Für die meisten Parameterkombinationen aus Austrag und Düsentemperatur lässt sich feststellen, dass das Tropfenvolumen umso größer wird, umso geringer der Masterbatchanteil ist. Während nicht geschäumte Tropfen so gut wie gar nicht von der Düsentemperatur beeinflusst werden, sinkt das Tropfenvolumen geschäumter Tropfen mit zunehmender Düsentemperatur ab.

Über einen Vergleich der gemessenen Tropfenvolumina mit den Regressionsgeraden kann die lineare Abhängigkeit zwischen Austrag und Tropfenvolumen überprüft werden. Eine lineare Abhängigkeit ist für nicht geschäumte Tropfenvolumina deutlich sichtbar und die Residuen zu den entsprechenden Regressionsgeraden sind klein. Auch für Volumina von Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 6 % und 10 % kann eine gute Übereinstimmung mit den Regressionsgeraden

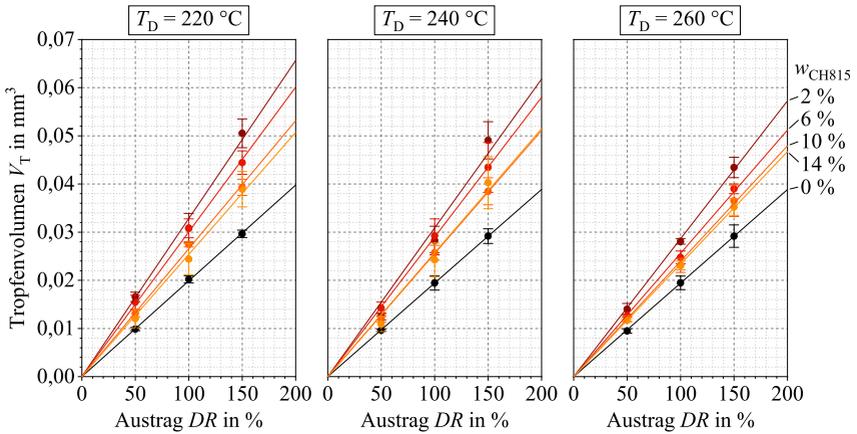


Abbildung 6.11: Mittleres Tropfenvolumen für unterschiedliche Düsentemperaturen T_D und Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit des Austrags. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Für jede Parameterkombination sind Regressionsgeraden dargestellt.

festgestellt werden. Die Volumina von Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 2 % und 14 % zeigen jedoch Abweichungen zum linearen Zusammenhang. Dies ist deutlich bei einer Düsentemperatur von 240 °C zu beobachten.

Die Standardabweichung der Tropfenvolumina nimmt mit zunehmenden Austrag für alle Parameterkombinationen zu. Die niedrigsten Standardabweichungen zeigen nicht geschäumte Tropfen. Bei den geschäumten Tropfen kann hinsichtlich der Standardabweichung zwischen Masterbatchanteilen unterschieden werden. Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 2 % und 14 % zeigen eine höhere Standardabweichung der Volumina als Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 6 % und 10 %. Bei einer Düsentemperatur von 260 °C kann dieser Trend nicht beobachtet werden. Hier fällt die Standardabweichung für alle Volumina geringer aus als bei den beiden anderen Düsentemperaturen.

In Abbildung 6.12 sind alle Tropfenvolumina aus Abbildung 6.11 auf einen Austrag von 100 % bezogen in Abhängigkeit der Düsentemperatur dargestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen Austrag und Tropfenvolumen wird angenommen bzw. Abweichungen hiervon gehen als neue Standardabweichung (Fehlerbalken) in die Darstellung des Tropfenvolumens ein. In dieser Darstellungsform

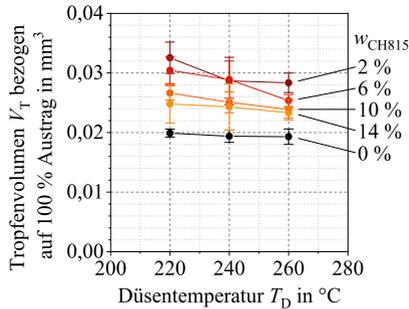


Abbildung 6.12: Mittleres Tropfenvolumen für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit der Düsentemperatur. Alle Tropfenvolumen aus Abbildung 6.11 wurden auf einen Austrag von 100 % bezogen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

kann der Einfluss der Düsentemperatur auf die geschäumten und nicht geschäumten Tropfen leichter bewertet werden. Während das Tropfenvolumen der nicht geschäumten Tropfen nahezu unabhängig von der Düsentemperatur ist, nimmt für alle geschäumten Tropfen das Volumen mit steigender Düsentemperatur ab. Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 10 % und 14 % weisen ein ähnliches Volumen und Verhalten über den untersuchten Temperaturbereich auf, wobei die große Standardabweichung bei einem Masterbatchanteil von 14 % zu beachten ist. Bei einer Düsentemperatur von 240 °C fällt das Tropfenvolumen von Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 2 % und 6 % ähnlich groß aus. Des Weiteren ist bei dieser Düsentemperatur die Standardabweichung im Vergleich zu den beiden anderen Düsentemperaturen deutlich größer. Innerhalb des untersuchten Wertebereichs der Parameter ist der Einfluss des Masterbatchanteils auf das Tropfenvolumen größer als der Einfluss der Düsentemperatur.

In Abbildung 6.13 (a) ist der protokollierte Massedruck aller bei einem Austrag von 100 % hergestellten frei extrudierten Tropfenketten für verschiedene Masterbatchanteile in Abhängigkeit der Düsentemperatur dargestellt. Da die Steuerung des Freeformers keine automatische Protokollfunktion besitzt, wurde der Massedruck händisch alle 30 s über mehrere Dosiervorgänge notiert. Die Standardabweichung aller notierten Werte ist als Fehlerbalken dargestellt. Alle geschäumten Tropfenketten wurden mit der selben Düse hergestellt. Allerdings

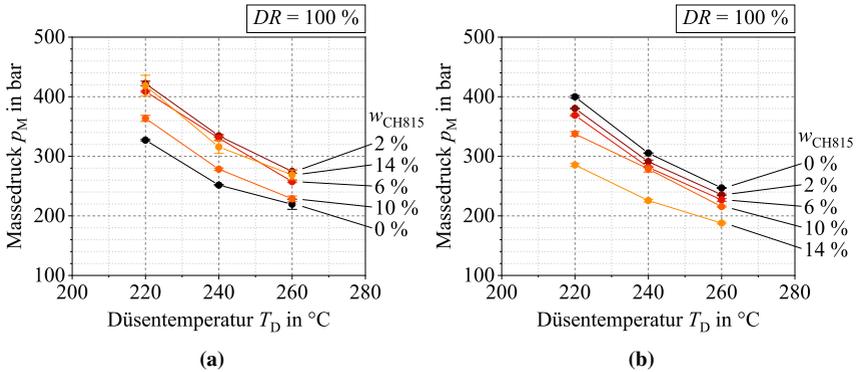


Abbildung 6.13: Mittlerer Massedruck für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit der Düsentemperatur. In (a) für den protokollierten Massedruck bei der Herstellung aller frei extrudierten Tropfenketten und in (b) für eine weitere Wiederholung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

musste vor der Erzeugung der nicht geschäumten Tropfenketten die Düse aufgrund eines Defekts ausgetauscht werden. Daher wurde die Messung nur für eine weitere Protokollierung des Massedrucks wiederholt und alle Masterbatchanteile sowie Düsentemperaturen direkt nacheinander mit der selben Düse abgefahren. Der protokollierte Massedruck dieser Messung ist in Abbildung 6.13 (b) dargestellt. Wird die Düsentemperatur erhöht, nimmt der notwendige Massedruck für die Erzeugung geschäumter und nicht geschäumter Tropfen deutlich ab. Dies kann in beiden Messungen beobachtet werden. Eine Abnahme der Massedrucke mit steigendem Masterbatchanteil ist dagegen nur bei der Messung festzustellen, bei der alle Massedrucke nacheinander protokolliert wurden. Die niedrigsten Massedrucke dieser Messung lassen sich bei der Erzeugung geschäumter Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 14% beobachten. Anzumerken ist, dass bei einem Masterbatchanteil von 14% teilweise Regelabweichungen des Austrags auftraten, die auch mit einer temporären Verstopfung der Düse einhergingen. Insgesamt ist innerhalb des untersuchten Wertebereichs der Parameter der Einfluss der Düsentemperatur auf den Massedruck größer als der Einfluss des Masterbatchanteils. Aufgrund der unterschiedlichen Massedrucke bei den verschiedenen Messungen ist der Massedruck nur bedingt zur Beurteilung der Viskosität einer

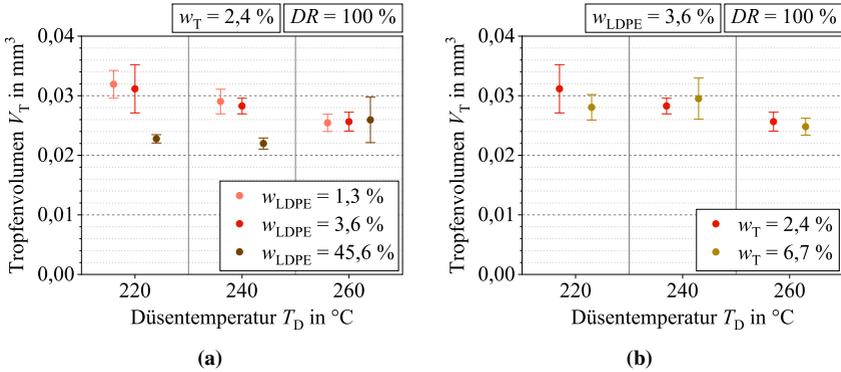


Abbildung 6.14: Mittleres Tropfenvolumen für unterschiedliche Düsentemperaturen T_D und LDPE- w_{LDPE} (a) bzw. Treibmittelanteile w_T (b). LDPE und Treibmittel sind die beiden Bestandteile des Masterbatches. Durch unterschiedliche Masterbatches werden die beiden Anteile jeweils getrennt voneinander variiert. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Polymerschmelze geeignet. Weitere protokollierte Massedrucke bei den Austrägen 50 % und 150 % können den Tabellen B.1 und B.3 entnommen werden.

Konstanter LDPE- oder Treibmittelanteil

Abbildung 6.14 zeigt das Tropfenvolumen für variierende LDPE- und für variierende Treibmittelanteile in Abhängigkeit der Düsentemperatur. Der Austrag wurde für alle Parameterkombinationen konstant gehalten. Die Standardabweichung ist bei allen gemessenen Tropfenvolumina als Fehlerbalken dargestellt. Bei der Variation des LDPE-Anteils wurde der Treibmittelanteil und bei der Variation des Treibmittelanteils der LDPE-Anteil konstant gehalten. Dies lässt sich nur mit unterschiedlichen Masterbatches erreichen, da bei einer Variation des Masterbatchanteils bei gleichem Masterbatch LDPE- und Treibmittelanteile gleichermaßen verändert werden. Zur Übersicht listet Tabelle 6.1 für alle verwendeten Masterbatches sowie Masterbatchanteile die Massenanteile von LDPE und Treibmittel an der Gesamtmischung auf. Die Massedrucke, die bei der Herstellung der Tropfenketten mit unterschiedlichen LDPE- und Treibmittelanteilen protokolliert wurden, können der Tabelle B.2 entnommen werden.

Wird der Anteil von LDPE erhöht, nimmt das Volumen der geschäumten Tropfen

Tabelle 6.1: Übersicht über die verwendeten Masterbatches und Masterbatchanteile. Alle aufgelisteten Anteile beziehen sich auf die Gesamtmischung aus ABS und Masterbatch. Diese Anteile werden vor der Verarbeitung im Prozess eingestellt.

Masterbatch	Anteil Masterbatch w_M in %	Anteil LDPE w_{LDPE} in %	Anteil Treibmittel w_T in %
CH810	48	45,6	2,4
CH815	2	1,2	0,8
	6	3,6	2,4
	10	6	4
	14	8,4	5,6
CH818	3,7	1,3	2,4
	10,3	3,6	6,7

ab. Bezogen auf den absoluten Wert des LDPE-Anteils ist die Abnahme des Tropfenvolumens zwischen den LDPE-Anteilen 1,3 % und 3,6 % größer als zwischen den LDPE-Anteilen 3,6 % und 45,6 %. Ein geringer LDPE-Anteil beeinflusst daher das Tropfenvolumen mehr als ein hoher LDPE-Anteil. Dieser Einfluss ist bei einer Düsentemperatur von 260 °C nicht mehr nachweisbar. Bei Variation des Treibmittelanteils kann kein eindeutiger Einfluss auf das Tropfenvolumen beobachtet werden.

Einfluss der Massezylinder-Temperaturen

Für verschiedene Temperaturprofile der Massezylinderheizung bei zwei unterschiedlichen Masterbatchanteilen des Masterbatches CH815 ist in Abbildung 6.15 das Volumen geschäumter Tropfen dargestellt. Der Austrag wurde für alle Parameterkombinationen konstant gehalten. Für alle gemessenen Tropfenvolumina ist die Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Die Massedrucke, die bei der Herstellung der Tropfenketten mit unterschiedlichen Massezylinder-Temperaturen protokolliert wurden, können der Tabelle B.2 entnommen werden. Unabhängig von den verwendeten Massezylinder-Temperaturen ist das Tropfenvolumen bei einem Masterbatchanteil von 2 % stets größer als bei 6 %. Alle vorherigen untersuchten Tropfenketten wurden mit dem Temperaturprofil $T_{Z1} =$

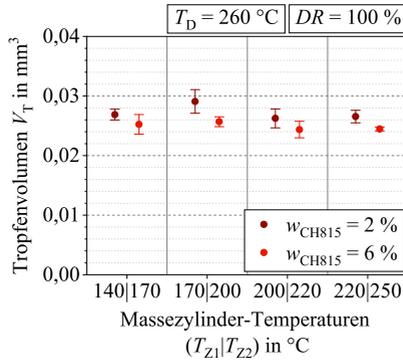


Abbildung 6.15: Mittleres Tropfenvolumen für unterschiedliche Temperaturprofile der Massezylinderheizung und Masterbatchanteile w_{CH815} . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

170 °C und $T_{Z2} = 200$ °C bei variabler Düsentemperatur hergestellt. Ein Vergleich der Tropfenvolumina aus Abbildung 6.12 und Abbildung 6.15 bei entsprechend gleichem Temperaturprofil zeigt, dass die Tropfenvolumina der beiden Masterbatchanteile unabhängig vom Versuch gleich bleiben. Ein Unterschied im Tropfenvolumen zwischen unterschiedlichen Temperaturprofilen kann nicht festgestellt werden. Einzig das Tropfenvolumen bei einem Masterbatchanteil von 2 % und dem Temperaturprofil $T_{Z1} = 170$ °C und $T_{Z2} = 200$ °C ist signifikant größer (einfaktorielle Varianzanalyse) im Vergleich zu den anderen Temperaturprofilen.

6.3 Scherviskosität von ABS und Polymerblends

Abbildung 6.16 stellt für verschiedene Massetemperaturen und Masterbatchanteile von CH815* die Scherviskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit dar. Abhängig von der Höhe der Schergeschwindigkeit wurden die Scherviskositäten entweder mit einem Rotationsrheometer in Platte-Platte Ausführung oder einem Hochdruck-Kapillarrheometer (HKR) bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Messprinzipien ist bei der Schergeschwindigkeit von 400 s^{-1} kein

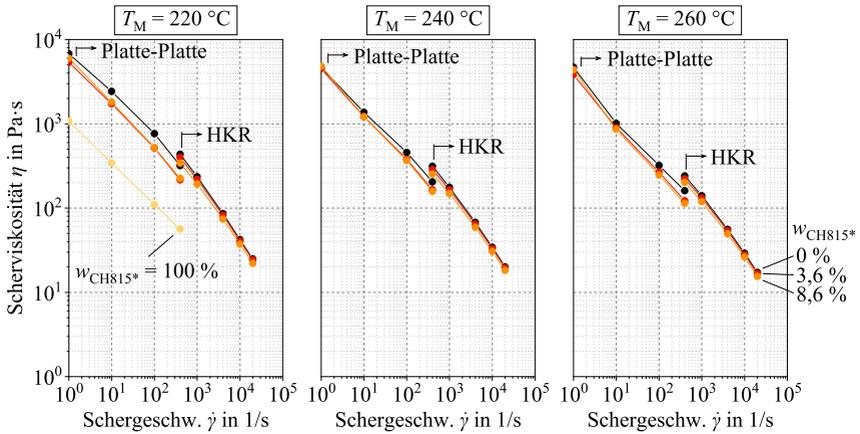


Abbildung 6.16: Scherviskosität für unterschiedliche Massetemperaturen T_M und Masterbatchanteile w_{CH815^*} in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit. Die Bestimmung der Scherviskositäten wurde mit einem Rotationsrheometer in Platte-Platte Ausführung (Platte-Platte) und einem Hochdruck-Kapillarrheometer (HKR) durchgeführt.

stetiger Übergang gegeben. Die Kurve mit einem Masterbatchanteil von 0 % stellt die Scherviskositäten des technisch reinen thermoplastischen Kunststoffes ABS dar. Der Masterbatch CH815* wird als Bezeichnung für den Masterbatch CH815 eingeführt, nachdem sich das enthaltene Treibmittel komplett zersetzt hat. Mithilfe der TG-MS Messung für den Masterbatch CH815 (s. Kapitel 3.2) können die Bestandteile des neuen Masterbatchs CH815* berechnet werden. Dieser besteht zu etwa 70,5 % aus LDPE und zu 29,5 % aus festen Zersetzungsrückständen. Entsprechend wurde bei einem Masterbatchanteil von 100 % nicht ein technisch reines LDPE untersucht, sondern eine Mischung aus LDPE und Zersetzungsrückständen. Dies trifft auch auf die beiden weiteren untersuchten Polymerblends aus ABS und dem Masterbatch CH815* zu. Neben LDPE enthalten diese Polymerblends Zersetzungsrückstände und sind mit den Mischungen aus ABS und dem Masterbatch CH815 bei den Masterbatchanteilen 4 % und 10 % vergleichbar, nachdem im Prozess die Zersetzung des Treibmittels stattgefunden hat.

Scherviskositäten für einen Masterbatchanteil von 100 % konnten nur mit dem Rotationsrheometer bei einer Massetemperatur von 220 °C gemessen werden.

Trotz langer Verarbeitungszeit des Masterbatches CH815 im Knetter ohne eine weitere sichtbare Zersetzungsreaktion des Treibmittels konnten während der Bestimmung der Scherviskositäten erneute Schäumvorgänge beobachtet werden und die Messungen mussten abgebrochen werden. Die Messpunkte bei der Massetemperatur von 220 °C reichen allerdings aus, um die um eine Größenordnung niedrigeren Scherviskositäten von LDPE mit Zersetzungsrückständen gegenüber ABS abzubilden. Grundsätzlich übt die Schergeschwindigkeit den größten Einfluss auf die Scherviskosität aus. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit nimmt die Scherviskosität um mehrere Größenordnungen ab. Wird der Masterbatchanteil erhöht, nimmt die Scherviskosität nur in geringem Maße ab. Diese Abnahme verringert sich in ihrer Größe zusätzlich mit zunehmender Massetemperatur und Schergeschwindigkeit. Für alle Schergeschwindigkeiten gilt, dass die Scherviskosität mit zunehmender Massetemperatur abnimmt.

Unter der vereinfachten Annahme, dass die Erzeugung von Kunststoffropfen mit den Fließvorgängen in einem HKR vergleichbar ist, kann nach

$$\dot{\gamma}_D = \frac{32 \cdot V_T}{\pi \cdot D_D^3 \cdot \Delta t_A} \quad (6.1)$$

mit einem Tropfenvolumen V_T von 0,02 mm³ (Austrag beträgt 100 % und kein Masterbatch enthalten), einem Düsendurchmesser D_D von 200 µm und einer Zeitspanne des Kunststoffaustrags Δt_A von etwa 2,5 ms die Schergeschwindigkeit an der Wand der Düsenbohrung $\dot{\gamma}_D$ mit 10200 s⁻¹ abgeschätzt werden. Auf Basis dieser Abschätzung wird in Abbildung 6.17 für eine konstante Schergeschwindigkeit von 10000 s⁻¹ aber weiterhin für verschiedene Masterbatchanteile von CH815* der Einfluss der Massetemperatur auf die Scherviskosität dargestellt. Alle Scherviskositäten befinden sich in einer Größenordnung, die mit der Scherviskosität von Honig bei Raumtemperatur vergleichbar ist [181]. Mit steigender Massetemperatur nimmt die Scherviskosität deutlich ab. Zwar nimmt auch mit steigendem Masterbatchanteil die Scherviskosität ab, jedoch übt die Massetemperatur im Vergleich einen größeren Einfluss aus. Darüber hinaus werden die Differenzen zwischen Scherviskositäten unterschiedlicher Masterbatchanteile mit steigender Massetemperatur kleiner. Die in Abbildung 6.17 dargestellten

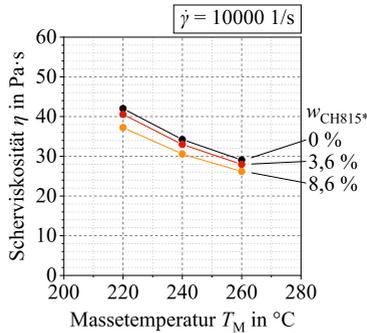


Abbildung 6.17: Scherviskosität für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815^*} in Abhängigkeit der Massetemperatur.

Scherviskositäten entsprechen denen, die für Polymerschmelzen bei der Erzeugung von Kunststofftropfen zu erwarten sind. Daher kann die Änderung der Scherviskosität in Abhängigkeit von der Massetemperatur und dem Masterbatchanteil (LDPE mit Zersetzungsrückständen) mit der Änderung des Massedruck bei gleichen Abhängigkeiten (s. Abbildung 6.13) verglichen werden. Dieser Vergleich zeigt, dass Temperatur und Masterbatchanteil die Scherviskosität und den Massedruck in ähnlicher Weise beeinflussen.

6.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Die Charakterisierung der Mikrostruktur von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Quadern sowie von geschäumten und nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten erfolgte anhand mehrerer Untersuchungen: Der mikroskopischen Untersuchung von Schlifffildern ausgewählter Probekörper, der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit einzelner Kunststofftropfen und der Untersuchung der Oberflächenrauheit additiv gefertigter Strukturen. Des Weiteren wurde die Bruchfläche eines Masterbatch-Granulatkorns rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Zur Veranschaulichung der tatsächlichen Form der untersuchten Probekörper (s. Kapitel 3.3), die durch den additiven Fertigungsprozess entsteht, werden im

Folgenden einige additiv gefertigte Quader vorgestellt. Die tatsächliche Form der frei extrudierten Tropfenketten ist dem Kapitel 6.1 zu entnehmen. Die äußere Form dieser Quader ist repräsentativ für die Form der Quader, die mit anderen Parametersätzen und Parameterkombinationen hergestellt wurden. In den Abbildungen 6.18 (a) bis (c) ist die äußere Form drei verschiedener nicht geschäumter Quader aus dem Parametersatz LT200DAR14 dargestellt. Eine Düsentemperatur von 260 °C wurde für die Probekörperherstellung eingestellt. In den Abbildungen 6.18 (d) bis (f) sind drei geschäumte Quader aus dem selben Parametersatz LT200DAR14 dargestellt. Hierbei wurde eine Düsentemperatur von 240 °C eingestellt und der Masterbatchanteil von CH815 lag bei 6 %. Während alle anderen Prozessparameter konstant gehalten wurden, wurde der Austrag von Abbildung 6.18 (a) nach (c) sowie von Abbildung 6.18 (d) nach (f) vergrößert, wodurch qualitativ unterschiedliche Füllgrade miteinander verglichen werden können. Der nicht geschäumte Quader in Abbildung 6.18 (a) fällt durch eine punktuell etwas glänzende oberste Schicht auf, jener in Abbildung 6.18 (b) durch eine korrekte Wiedergabe der vorgegebenen Form und der in Abbildung 6.18 (c) gezeigte durch eine zunehmende konvexe Ausbeulung der Oberfläche. Gegenüber dem Quader mit einem Austrag von 90 % sind sich die beiden Quader mit geringerem Austrag sehr ähnlich. Der Quader mit einem Austrag von 75 % weist tendenziell ebenere Oberflächen auf als der Quader mit einem Austrag von 60 %. Die geschäumten Quader in den Abbildungen 6.18 (d) bis (f) weisen gegenüber den nicht geschäumten Quadern eine weiße und weniger gelblich erscheinende Färbung auf. In der obersten Schicht des Quaders mit einem Austrag von 40 % lassen sich die einzelnen Tropfenketten aufgrund von Lücken gut erkennen. Die vorgegebene Form wird von keinem der geschäumten Quader eingehalten. Die Quader mit einem geringeren Austrag in den Abbildungen 6.18 (d) und (e) besitzen eine glatte oberste Schicht während die oberste Schicht des Quaders mit einem Austrag von 70 % in Abbildung 6.18 (f) rau und konvex ausgebeult ist. Im Gegensatz zu den beiden anderen Quadern sind dessen Seitenflächen nicht konkav geformt, sondern folgen relativ geradlinig der Form eines Quaders.

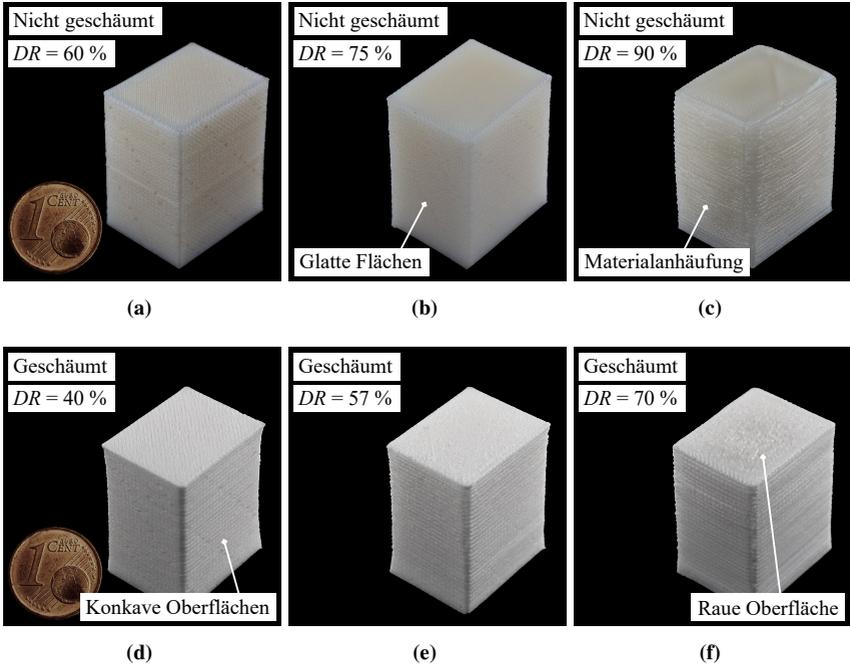


Abbildung 6.18: Jeweils drei additiv gefertigte geschäumte und nicht geschäumte Quader mit unterschiedlichen Füllgraden aus dem Parametersatz LT200DAR14. Durch Änderung des Austrags DR wurde der Füllgrad beeinflusst. Von (a) bis (c) werden nicht geschäumte und von (d) bis (f) geschäumte Quader gezeigt.

6.4.1 Plastographische Untersuchungen

Mikrostrukturen additiv gefertigter nicht geschäumter Quader

Abbildung 6.19 zeigt Schliffbilder von additiv gefertigten Strukturen bei verschiedenen Füllgraden. Die Mikrostrukturen sind alle aus dem Parametersatz LT200DAR14 und nur der Austrag wurde zur Variation des Füllgrads von Abbildung 6.19 (a) bis (c) vergrößert. Eine Düsentemperatur von $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde für die Probekörperherstellung eingestellt. In Abbildung 6.19 (a) sind die einzelnen geschnittenen Tropfenketten deutlich separiert voneinander zu erkennen. Innerhalb der Schichten (horizontal) berühren sich die Tropfenketten nur selten, sodass

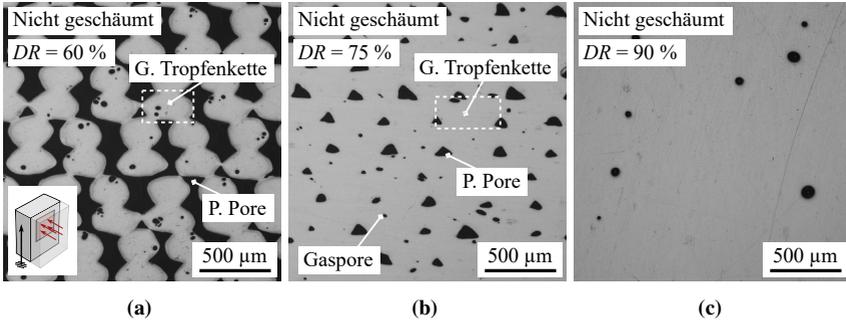


Abbildung 6.19: Schliffbilder additiv gefertigter nicht geschäumter Strukturen aus dem Parametersatz LT200DAR14. Durch Vergrößerung des Austrags DR wurde der Füllgrad von (a) bis (c) erhöht. Geschnittene Tropfenketten und prozessbedingte Poren sind nur in (a) und (b) anhand der Mikrostruktur erkennbar. In (a) ist für alle Schliffbilder die Position und Orientierung der Schliffebene (rot eingefärbt) innerhalb des Quaders markiert. Die Schliffebene liegt parallel zur Aufbauichtung (schwarzer Pfeil).

sich große Netzwerke von miteinander verbundenen prozessbedingten Poren bilden. Innerhalb der Tropfenketten sind wenige kleine Gasporen erkennbar. In Abbildung 6.19 (b) sind die geschnittenen Tropfenketten in ihrer Breite vergrößert und berühren sich innerhalb der Schichten. Aufgrund der regelmäßig auftauchenden prozessbedingten Poren (Dreiecksform) lassen sich die einzelnen Tropfenketten und Schichten visuell voneinander trennen. Einzelne Gasporen innerhalb der Tropfenketten sind nach wie vor erkennbar. Verglichen mit den anderen beiden Mikrostrukturen sind in Abbildung 6.19 (c) keine Tropfenketten und auch keine prozessbedingten Poren erkennbar. Es lassen sich nur vereinzelt Poren erkennen, deren Ursprung anhand der Mikrostruktur nicht beurteilt werden kann. Insgesamt reduziert sich die Größe und Anzahl an prozessbedingten Poren von Abbildung 6.19 (a) bis (c) mit steigendem Austrag.

Mikrostrukturen additiv gefertigter geschäumter Quader

In Abbildung 6.20 sind Schliffbilder von additiv gefertigten geschäumten Strukturen bei verschiedenen Füllgraden dargestellt. Wie die nicht geschäumten Mikrostrukturen sind auch die geschäumten Mikrostrukturen aus dem Parametersatz LT200DAR14 und nur der Austrag wurde zur Variation des Füllgrads von Abbildung 6.20 (a) bis (c) vergrößert. Eine Düsentemperatur von 240 °C wurde

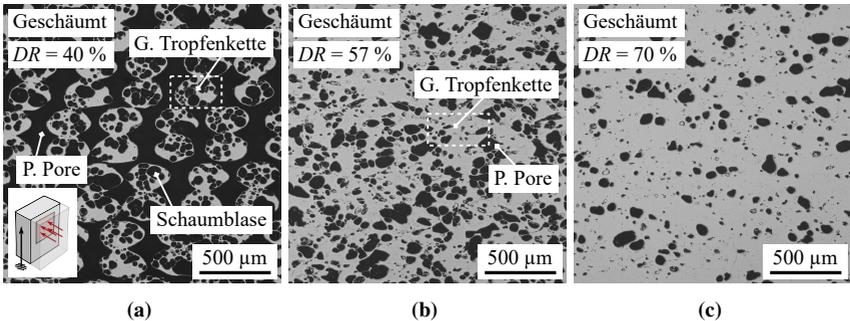


Abbildung 6.20: Schlichtbilder additiv gefertigter geschäumter Strukturen aus dem Parametersatz LT200DAR14. Durch Vergrößerung des Austrags DR wurde der Füllgrad von (a) bis (c) erhöht. Geschnittene Tropfenketten und prozessbedingte Poren sind nur in (a) und (b) anhand der Mikrostruktur erkennbar. In (a) ist für alle Schlichtbilder die Position und Orientierung der Schlickebene (rot eingefärbt) innerhalb des Quaders markiert. Die Schlickebene liegt parallel zur Aufbaurichtung (schwarzer Pfeil).

für die Probekörperherstellung eingestellt und der Masterbatchanteil von CH815 lag bei 6 %. Die Tropfenketten in Abbildung 6.20 (a) sind innerhalb der Schichten (horizontal) deutlich voneinander separiert und berühren sich nur teilweise zwischen den Schichten. Hierdurch entstehen große Netzwerke von miteinander verbundenen prozessbedingten Poren. Innerhalb der Tropfenketten lassen sich viele Schaumblasen unterschiedlicher Größe erkennen. Die Wände zwischen den Schaumblasen sind überwiegend intakt und nicht aufgeplatzt. Durch Vergrößerung des Austrags von Abbildung 6.20 (a) nach (b) nimmt die Größe der Tropfenketten zu. Anhand von einigen prozessbedingten Poren in Dreiecksform können noch Tropfenketten identifiziert werden. Jedoch wird dies aufgrund der ähnlich großen Schaumblasen innerhalb der Tropfenketten erschwert. Auch die Schaumblasen aus Abbildung 6.20 (b) weisen überwiegend intakte Wände zueinander auf. Abbildung 6.20 (c) zeigt eine Mikrostruktur bei weiterer Vergrößerung des Austrags. Einzelne Tropfenketten können nicht mehr identifiziert werden. Auch eine Unterscheidung zwischen prozessbedingten Poren und Schaumblasen ist nicht mehr möglich. Zwar sind weiterhin Schaumblasen vorhanden, jedoch hat sich deren Anzahl verringert und der Abstand zueinander vergrößert. Es lassen sich nur wenige dünne Wände zwischen Schaumblasen erkennen.

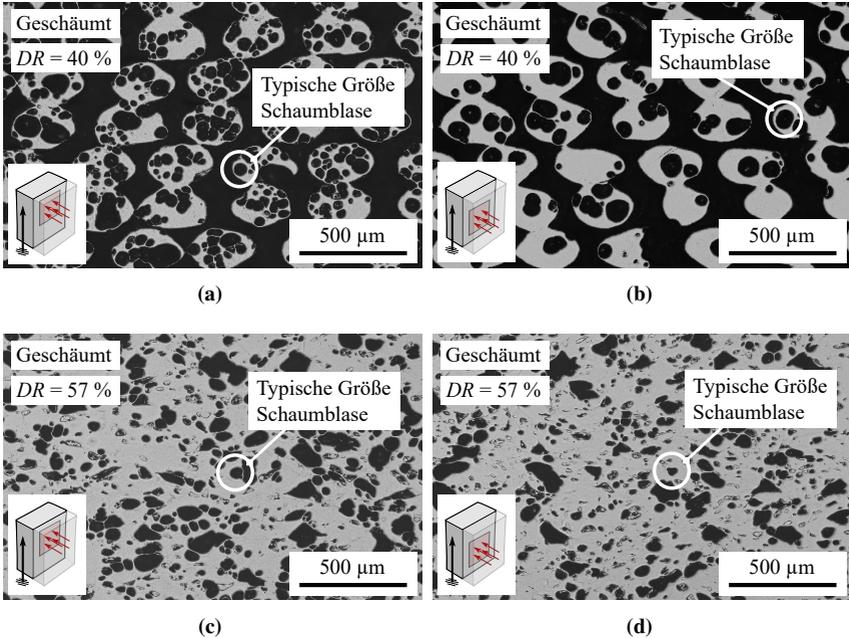


Abbildung 6.21: Schliffbilder additiv gefertigter geschäumter Strukturen aus dem Parametersatz LT200DAR14. Zwischen (a) und (b) bzw. (c) und (d) ist nur die Aufnahme-position innerhalb der Schliffebene verändert worden (s. Position und Orientierung der Schliffebene (rot eingefärbt) innerhalb des Quaders). Im Vergleich zu (a) und (b) wurde in (c) und (d) der Füllgrad durch Vergrößerung des Austrags DR erhöht. Die Schliffebene liegt parallel zur Aufbaurichtung (schwarzer Pfeil).

Abbildung 6.21 vergleicht jeweils zwei Schliffbilder von additiv gefertigten geschäumten Strukturen aus dem Parametersatz LT200DAR14 bei gleichem Füllgrad. Dabei unterscheiden sich Abbildung 6.21 (a) und (b) sowie Abbildung 6.21 (c) und (d) nur darin, dass eine andere Aufnahme-position innerhalb der Schliffebene gewählt wurde. Abbildung 6.21 (a) und (c) sind identisch mit Abbildung 6.20 (a) und (b). Während sich die Tropfenketten in Abbildung 6.21 (a) und (b) in ihrer Größe nicht voneinander unterscheiden, fällt die unterschiedliche Anzahl und Größe der Schaumblasen auf. In Abbildung 6.21 (a) beträgt der Durchmesser einer typischen Schaumblase etwa $50\ \mu\text{m}$, während er in (b) etwa $80\ \mu\text{m}$ beträgt. Weiterhin ist die Anzahl der Schaumblasen in Abbildung 6.21 (b)

gegenüber (a) deutlich verringert. Auch für eine Mikrostruktur mit höherem Austrag von 57 % wie in Abbildung 6.21 (c) und (d) dargestellt, lässt sich je nach Aufnahmeposition eine unterschiedliche Anzahl und Größe der Schaumblasen feststellen. Der Durchmesser einer typischen Schaumblase in Abbildung 6.21 (c) beträgt etwa 50 μm und in (d) etwa 40 μm . Die Unterschiede im Durchmesser fallen somit bei einem Austrag von 57 % geringer aus als bei einem kleineren Austrag von 40 %. Zwischen Mikrostrukturen mit einem weiter vergrößerten Austrag von 70 % konnten keine Unterschiede festgestellt werden.

Längsschliffe von frei extrudierten Tropfenketten

In Abbildung 6.22 sind Schliffbilder von geschäumten frei extrudierten Tropfenketten bei verschiedenen Masterbatchanteilen von CH815 dargestellt. Eine Düsentemperatur von 240 °C wurde für die Herstellung der Tropfenketten eingestellt und der Austrag lag bei 100 %. Der Masterbatchanteil von CH815 wurde in Stufen von 2 % bis auf 14 % erhöht. Zur Aufnahme der Schliffbilder wurde eine Auflicht-Polarisation verwendet und der Analysator entweder parallel (linke Abbildungen) oder senkrecht (rechte Abbildungen) zum Polarisator orientiert. Diese Orientierung bestimmt, welcher Anteil des vom Polarisator polarisierten Lichts den Analysator passieren kann. In senkrechter Stellung wird das gesamte Licht ausgelöscht, sofern zwischen dem Polarisator und dem Analysator keine Änderung der Polarisationssebene des Lichts erfolgt. Solche Änderungen können beispielsweise durch optisch aktive Stoffe oder durch Reflexion unter einem bestimmten Winkel (Brewster-Winkel) hervorgerufen werden.

Die Schaumblasen innerhalb der Tropfenketten sind bei einem Masterbatchanteil von 2 % annähernd rund und ihre Durchmesser sind im Vergleich zu den Durchmessern bei anderen Masterbatchanteilen am größten. Mit zunehmenden Masterbatchanteil werden diese Schaumblasen kleiner und ihre Form weniger rund, während die Anzahl der Schaumblasen zunimmt. Bei einem Masterbatchanteil von 14 % sind viele Schaumblasen deutlich deformiert. Die größten Schaumblasen befinden sich bei den Masterbatchanteilen 10 % und 14 % in der Mitte der Tropfenketten. Es kann festgestellt werden, dass sowohl das umgebende Kältebettmittel EpoClear als auch der thermoplastische Kunststoff ABS, aus dem die Tropfenketten hauptsächlich bestehen, wenig bis gar nicht optisch aktiv sind

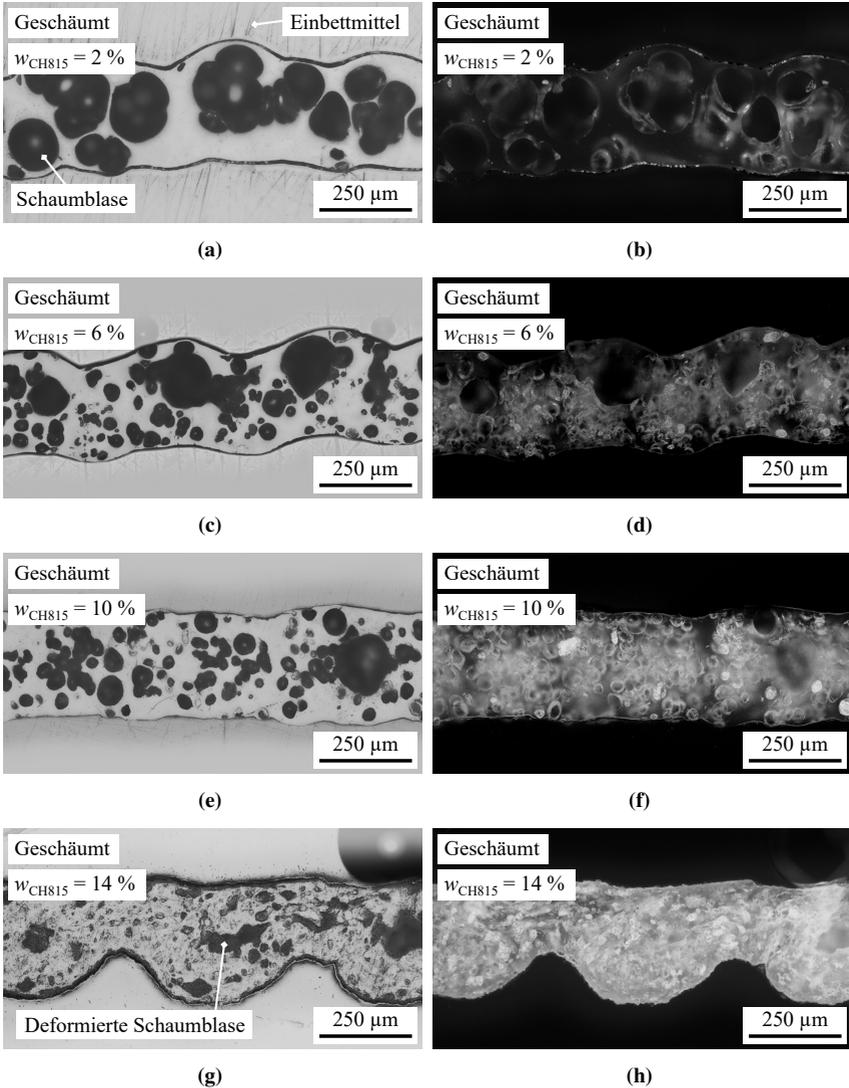


Abbildung 6.22: Schliffbilder geschäumter frei extrudierter Tropfenketten, die etwa mittig geschnitten sind. Von (a) bis (g) wurde der Masterbatchanteil w_{CH815} in Stufen erhöht. Die Schliffbilder wurden mit einer Aufsicht-Polarisation aufgenommen und der Analyser wurde entweder parallel (a), (c), (e) und (g) oder senkrecht (b), (d), (f) und (h) zum Polarisator orientiert.

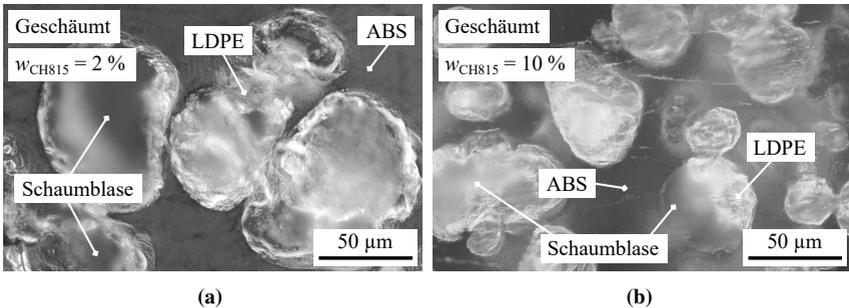


Abbildung 6.23: Zwei Schliﬃbilder zeigen die innere Struktur aus ABS, LDPE und Schaumblasen (kontrastverstärkt) einer geschäumten frei extrudierten Tropfenkette. Jeweils in (a) und (b) für zwei verschiedene Masterbatchanteile w_{CH815} . Die Schliﬃbilder wurden mit einer Auﬃcht-Polarisation aufgenommen, wobei der Analysator senkrecht zum Polarisator orientiert wurde.

(Lichtauslöschung bei senkrechter Orientierung des Analysators). Entlang der Schaumblasenränder, aber auch vereinzelt in Partikeln sind helle Bereiche erkennbar. Die Änderung der Polarisationssebene durch Reflexion reicht als Erklärung für diese hellen Bereiche nicht aus - sie werden durch das Trägerpolymer LDPE verursacht (s. Kapitel 7.2.1). Das LDPE liegt als zweite Phase dispergiert in den Tropfenketten vor, wobei der sichtbare Volumenanteil mit steigendem Masterbatchanteil deutlich zunimmt. Es befindet sich hauptsächlich in der Nähe der Schaumblasen oder direkt an den Schaumblasenrändern. Einige Schaumblasen sind sogar vollständig von LDPE umschlossen. Bei einem Masterbatchanteil von 14 % unterscheiden sich die beiden Kunststoffe LDPE und ABS optisch weniger deutlich voneinander.

Abbildung 6.23 zeigt zwei ausgewählte Schliﬃbilder in höherer Vergrößerung von Strukturen innerhalb einer geschäumten frei extrudierten Tropfenkette bei einem Masterbatchanteil von 2 % und 10 % des Masterbatchs CH815. Die Düsentemperatur lag bei der Herstellung der Tropfenketten bei 240 °C und der Austrag bei 100 %. Auch bei diesen beiden Schliﬃbildern wurde die Auﬃcht-Polarisation verwendet, wobei der Analysator nur in senkrechter Stellung orientiert war. Die

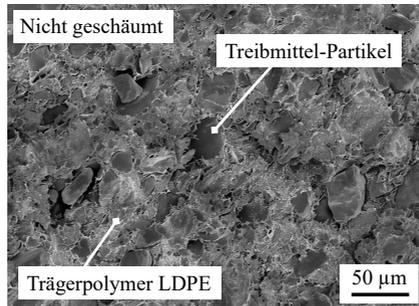


Abbildung 6.24: REM-Aufnahme einer Bruchfläche durch ein Masterbatch-Granulat Korn des Masterbatchs CH815. Das Granulat Korn wurde mit flüssigem Stickstoff bei tiefen Temperaturen gebrochen.

beiden Kunststoffe ABS und LDPE sind durch eine Grenzfläche in zwei verschiedene Phasen getrennt. Innerhalb des LDPEs lässt sich oftmals ein unscharfer Bereich erkennen. Dort wird die Schärfenebene des Objektivs verlassen, wodurch tiefer liegende Bereiche erkannt werden können. Solche Bereiche können daher als Schaumblasen identifiziert werden. Es existieren jedoch auch Schaumblasen, die nicht von LDPE umschlossen sind. Stattdessen findet sich in solchen Schaumblasen teilweise eine geringe Menge LDPE, das am Rand der Schaumblase separiert vorliegt (s. Abbildung 6.23 (b)). Mit steigendem Masterbatchanteil nimmt die Gesamtgröße der LDPE-Partikel und Schaumblasen leicht ab.

6.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bruchfläche eines Masterbatch-Granulatkorns

In Abbildung 6.24 wird eine Bruchfläche durch ein Masterbatch-Granulat Korn des Masterbatchs CH815 dargestellt. Es sind zahlreiche einzelne Partikel zu erkennen, die als das chemische Treibmittel identifiziert werden können. Diese sind homogen im Trägerpolymer LDPE verteilt. Die Größe der einzelnen Partikel variiert etwas. Die kleinsten Partikel haben einen Durchmesser unter $10\ \mu\text{m}$ und die größten Partikel sind nicht größer als $70\ \mu\text{m}$. Der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln liegt in der Größenordnung von $10\ \mu\text{m}$.

Oberflächen von frei extrudierten Tropfenketten

Abbildung 6.25 zeigt REM-Aufnahmen von geschäumten und nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten, die bei einer Düsentemperatur von 220 °C und einem Austrag von 100 % hergestellt wurden. Der Masterbatchanteil von CH815 wurde in Stufen von 0 % bis auf 14 % erhöht. Die einzelnen Tropfen innerhalb einer Tropfenkette sind anhand der sich wiederholenden bauchigen Form erkennbar. Der bauchige Abschnitt ist je nach verwendetem Masterbatchanteil mehr oder weniger asymmetrisch angeordnet. Auch kann für jeden Tropfen eine Tropfenlänge ermittelt werden und auch diese Tropfenlänge unterscheidet sich je nach verwendetem Masterbatchanteil. Bei der Tropfenkette mit einem Masterbatchanteil von 0 % handelt es sich um eine nicht geschäumte Tropfenkette. Die Tropfen dieser Tropfenkette weisen die geringste Tropfenlänge auf. Mit zunehmendem Masterbatchanteil wird die Tropfenlänge erst größer, verkleinert sich jedoch bei einem Masterbatchanteil von 14 % wieder. Die mittlere Tropfenlänge beträgt bei dieser Düsentemperatur etwa 400 µm. Mit steigendem Masterbatchanteil verändert sich auch die Oberfläche der Tropfen. Bei einem Masterbatchanteil von 0 % erscheint diese glatt, bei 2 % und 6 % durch einzelne Schaumblasen unter der Oberfläche gewölbt und bei 10 % und 14 % rau. Die Oberfläche der Tropfen bei einem Masterbatchanteil von 14 % wirkt zusätzlich geschuppt. Anhand von geplatzten Schaumblasen an der Oberfläche lässt sich erkennen, dass die Tropfen ab einem Masterbatchanteil von 2 % aufgeschäumt sind. Bei weiter steigendem Masterbatchanteil sind Schaumblasen an der Oberfläche nicht mehr durch Wölbungen oder aufgeplatzte Hohlräume zu erkennen, sondern nur noch durch Öffnungen in der Oberfläche. Die Anzahl solcher offenen Schaumblasen nimmt mit steigendem Masterbatchanteil zu, während ihr Durchmesser abnimmt.

Auch Abbildung 6.26 zeigt REM-Aufnahmen von geschäumten und nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Jedoch wurden diese Tropfenketten bei einer Düsentemperatur von 260 °C hergestellt. Unverändert betrug der Austrag 100 % und der Masterbatchanteil von CH815 wurde in Stufen von 0 % bis auf 14 % erhöht. Verglichen mit den Tropfen aus Abbildung 6.25, die bei einer Düsentemperatur von 220 °C hergestellt wurden, ist der bauchige Abschnitt der Tropfen in Abbildung 6.26 weniger stark asymmetrisch angeordnet. Eine Ausnahme stellen hier die Tropfen bei einem Masterbatchanteil von 14 % dar. Die

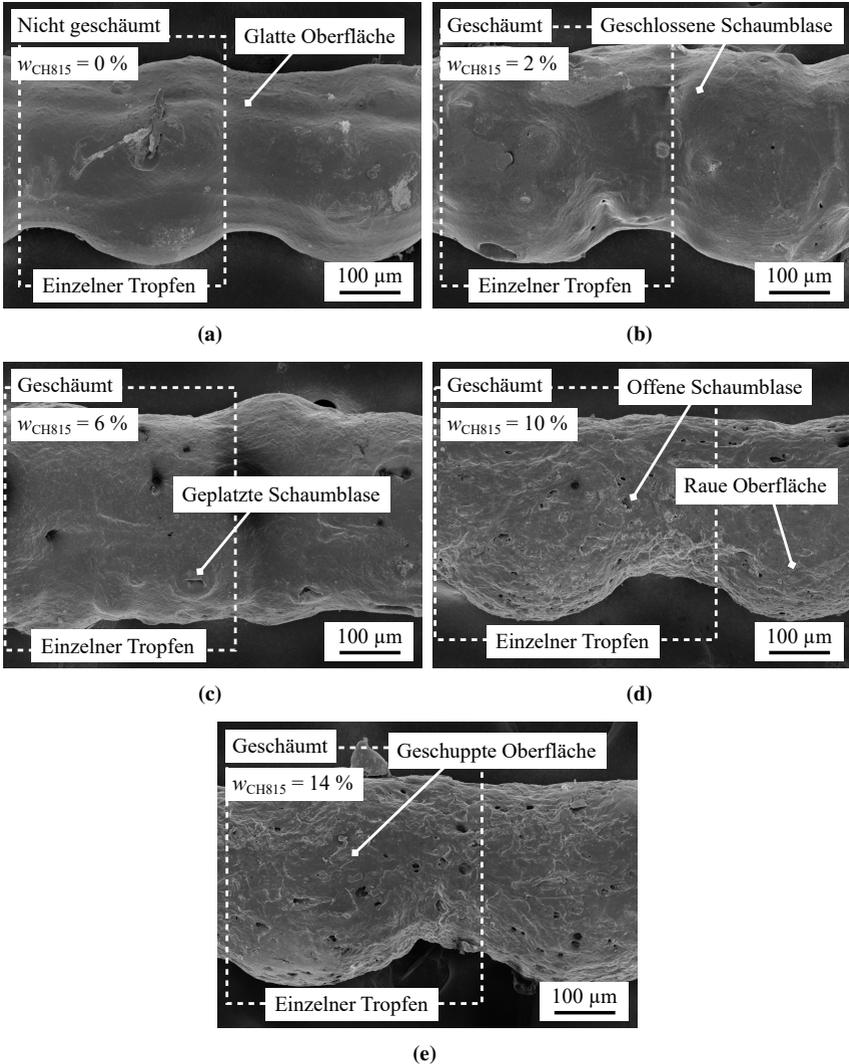


Abbildung 6.25: REM-Aufnahmen von geschäumten und nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Von (a) bis (e) wurde der Masterbatchanteil w_{CH815} in Stufen erhöht. Die Düsentemperatur betrug bei der Herstellung der Tropfenketten 220°C .

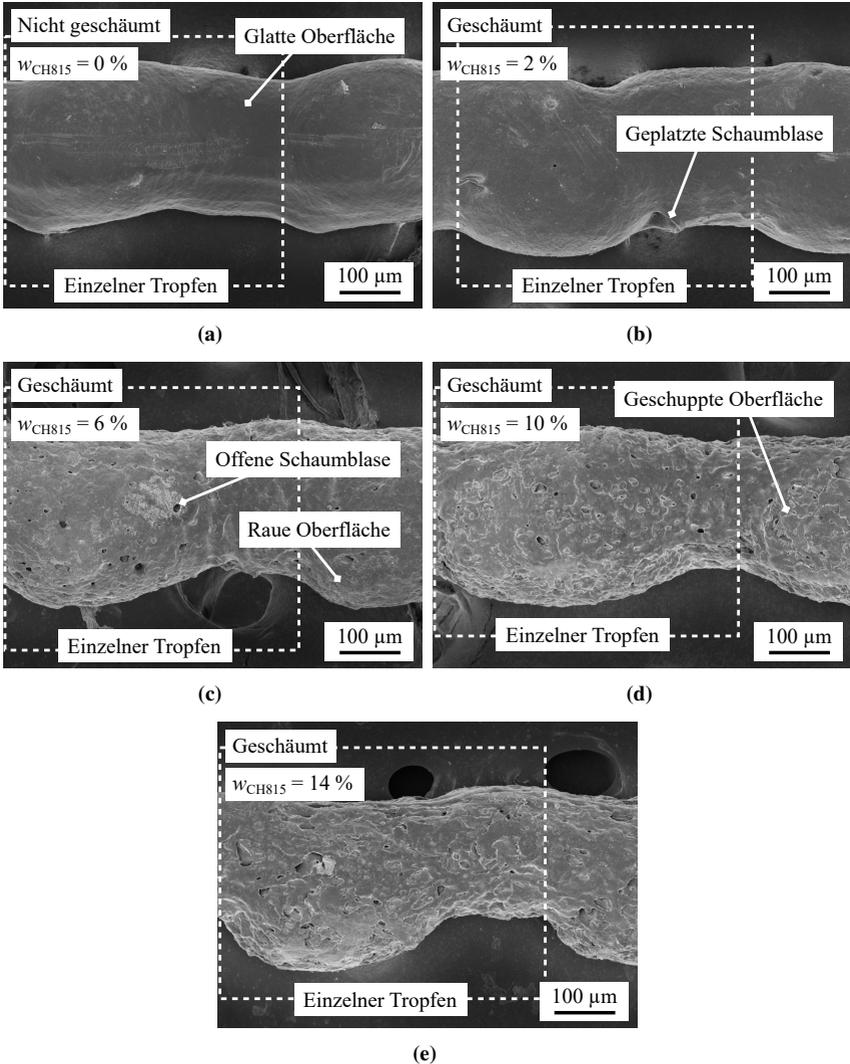


Abbildung 6.26: REM-Aufnahmen von geschäumten und nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten. Von (a) bis (e) wurde der Masterbatchanteil w_{CH815} in Stufen erhöht. Die Düsentemperatur betrug bei der Herstellung der Tropfenketten 260°C .

Tropfen mit einem Masterbatchanteil von 0 % besitzen die geringste Tropfenlänge und mit zunehmenden Masterbatchanteil nimmt die Tropfenlänge zu. Die mittlere Tropfenlänge beträgt bei dieser Düsentemperatur etwa 500 μm . Wie auch bei den Tropfen, die bei einer Düsentemperatur von 220 °C hergestellt wurden (s. Abbildung 6.25), verändert sich die Oberfläche mit steigendem Masterbatchanteil. Diese erscheint bei einem Masterbatchanteil von 0 % zunächst glatt, dann teilweise gewölbt und rau und ab einem Masterbatchanteil von 10 % zusätzlich geschuppt. Diese Übergänge finden im Vergleich zu den Tropfen, hergestellt mit einer Düsentemperatur von 220 °C, früher statt. Ein Vergleich von Tropfen bei einem Masterbatchanteil von 14 % zeigt, dass die geschuppte Oberfläche bei einer Düsentemperatur von 260 °C deutlich stärker ausgeprägt ist als bei einer Düsentemperatur von 220 °C. Ab einem Masterbatchanteil von 2 % können offene Schaumblasen an der Oberfläche beobachtet werden. Deren Anzahl nimmt mit steigendem Masterbatchanteil zu.

6.4.3 Oberflächenrauheit

Oberflächen additiv gefertigter nicht geschäumter Quader

Abbildung 6.27 (a) zeigt für nicht geschäumte Quader aus dem Parametersatz LT200DAR14 den Einfluss des Austrags auf die Oberflächenrauheit der obersten Schicht. Drei der hier untersuchten Quader sind in Abbildung 6.18 abgebildet. Zur Herstellung aller Quader wurde eine Düsentemperatur von 260 °C verwendet. Es können drei Bereiche unterschieden werden, in denen sich die Rauheit bei einer Änderung des Austrags unterschiedlich verändert. Bei einem Austrag von 75 % nimmt die Rauheit ihr Minimum an und verbleibt für Austräge, die sich nur um wenige Prozentpunkte unterscheiden (etwa 3 %P bis 4 %P), auf einem ähnlich niedrigen Niveau. Wird der Austrag ausgehend von 75 % verringert, steigt die Rauheit linear an, während eine Erhöhung des Austrags ausgehend von 75 % zu einer deutlichen Vergrößerung der Rauheit führt. In den Abbildungen 6.27 (b) bis (d) sind Topografieaufnahmen dreier ausgewählter Quader dargestellt, wobei der Austrag von (b) nach (d) zunimmt. Bei einem Austrag von 60 % lassen

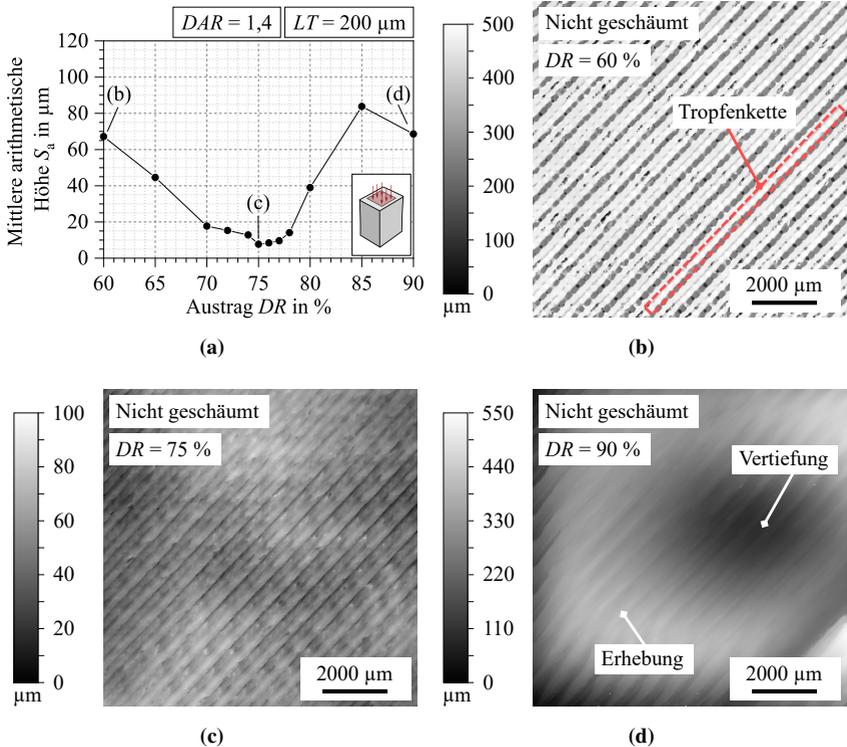


Abbildung 6.27: Oberflächenrauheit der obersten Schicht von nicht geschäumten Quadern in Abhängigkeit des Austrags (a) und drei ausgewählte Topografieaufnahmen ((b) bis (d)). Alle Quader sind aus dem Parametersatz LT200DAR14. In (a) ist der Bereich der Rauheitsmessung auf einem Quader markiert. Die Grauwertskala reicht vom höchsten (Weiß) bis zum tiefsten gemessenen Punkt (Schwarz).

sich zwischen den obersten Tropfenketten Vertiefungen feststellen, die den Kontakt der Tropfenketten zueinander unterbrechen. Die Grauwerte dieser obersten Tropfenketten entsprechen in der Topografieaufnahme einer Höhe von 400 μm bis 500 μm . Anhand der Grauwertskala kann qualitativ abgeschätzt werden, dass in diesen Vertiefungen entsprechend der Schichthöhe von 200 μm die Tropfenketten der darunter liegenden Schicht sichtbar sind. Diese Tropfenketten sind gegenüber den Tropfenketten der obersten Schicht um 90° verdreht. Bei einem

Austrag von 75 % in Abbildung 6.27 (b) sind nach wie vor die einzelnen Tropfenketten erkennbar. Jedoch berühren sich alle Tropfenketten der obersten Schicht und die tiefsten gemessenen Stellen reichen nur bis zur Hälfte der Schichthöhe, wodurch insgesamt die Rauheit des Quaders abnimmt. Wird der Austrag auf 90 % weiter erhöht, sind die einzelnen Tropfenketten nur anhand eines schwachen Streifenmusters erkennbar. Auch kann die Strukturierung der Tropfenketten in einzelne Tropfen nicht mehr ausgemacht werden. Stattdessen nimmt die Rauheit aufgrund von Erhebungen und Vertiefungen wieder zu, deren Größenordnung über der Größe der Tropfenketten liegt.

Der Einfluss der Prozessparameter Schichthöhe und Formfaktor auf die Oberflächenrauheit der obersten Schicht nicht geschäumter Quader ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Für alle dargestellten Parametersätze wurde eine Düsentemperatur von 260 °C zur Herstellung der Quader verwendet. Der Austrag wurde für jeden Parametersatz um 5 %P variiert und der Wertebereich so festgelegt, dass für jeden Parametersatz ein Rauheitsminimum gemessen werden konnte. Zur Abschätzung der Streuung der Oberflächenrauheit wurde für den Parametersatz LT200DAR14DR75 die Standardabweichung anhand von fünf gleichen Quadern bestimmt. Diese beträgt etwa 1,2 µm. Die Höhe der Rauheit am Rauheitsminimum unterscheidet sich je nach verwendeter Schichthöhe. Ein Anstieg der Schichthöhe um etwa 50 µm führt zu einer Erhöhung des Rauheitsminimums um 2,5 µm. Ausgehend vom Rauheitsminimum kann mit zunehmenden Austrag ein monotoner Anstieg der Rauheit beobachtet werden. Wird der Austrag hingegen reduziert, fällt der Trend je nach Parametersatz unterschiedlich aus. Nur Parametersatz LT200DAR14 und LT250DAR14 zeigen einen monotonen Anstieg der Rauheit mit abnehmenden Austrag.

Oberflächen additiv gefertigter geschäumter Quader

Zur Herstellung aller geschäumten Quader wurde ein Masterbatchanteil von 6 % für den Masterbatch CH815 gewählt. Die Düsentemperatur lag bei 240 °C. In Abbildung 6.29 (a) ist für geschäumte Quader aus dem Parametersatz LT200DAR14 der Einfluss des Austrags auf die Oberflächenrauheit der obersten Schicht dargestellt. Verglichen mit dem Wertebereich des Austrags für nicht geschäumte Quader aus Abbildung 6.27 (a), wurde aufgrund der Volumenzunahme durch

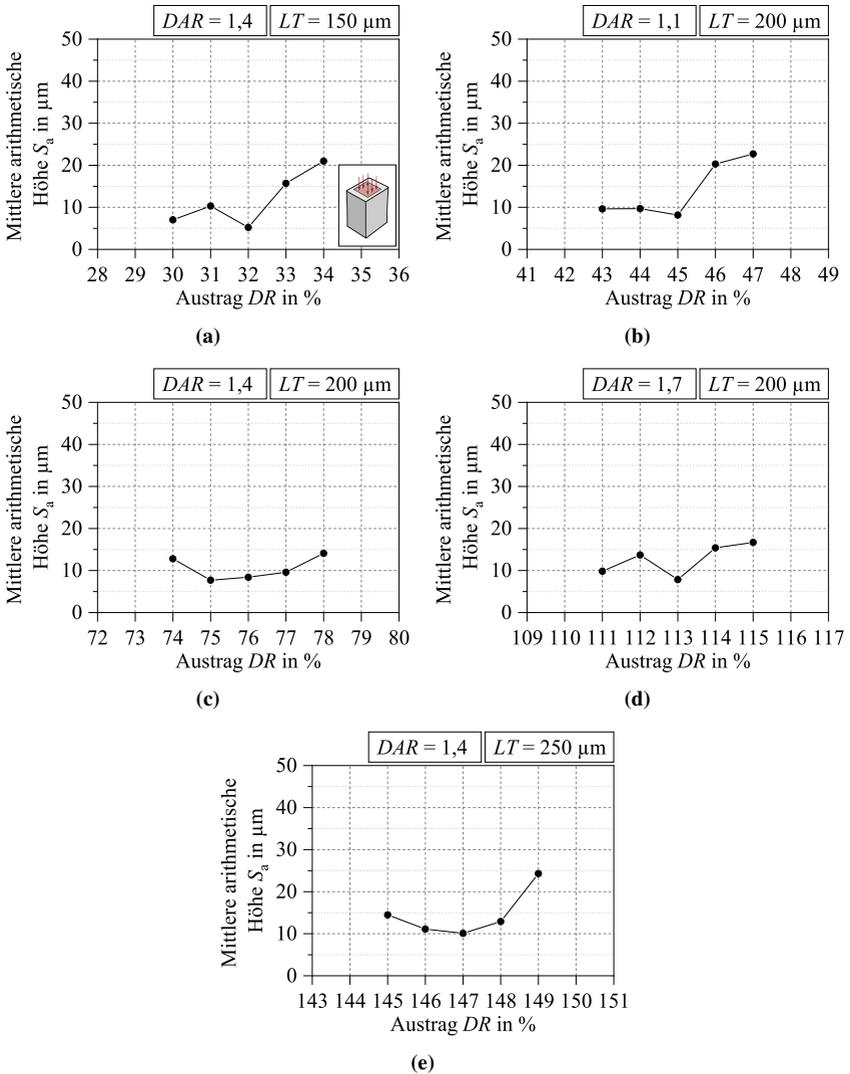


Abbildung 6.28: Oberflächenrauheit der obersten Schicht von nicht geschäumten Quadern in Abhängigkeit des Austrags. In (a) ist der Bereich der Rauheitsmessung auf einem Quader markiert. Von (a) bis (e) wurde entweder die Schichthöhe oder der Formfaktor variiert, sodass jeder Graph einen eigenen Parametersatz darstellt. Nach Eisele et al. [12].

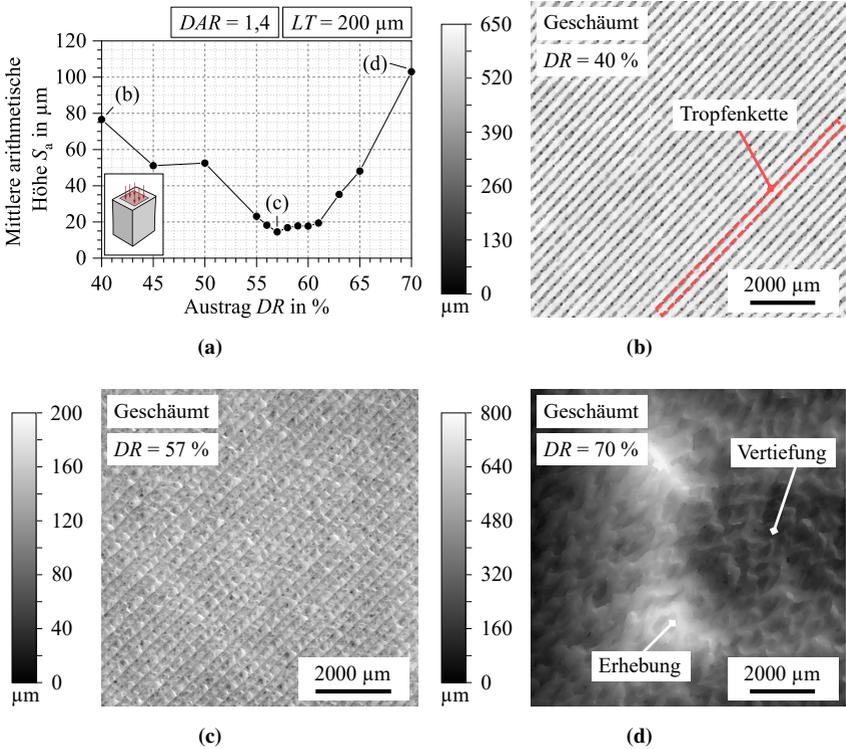


Abbildung 6.29: Oberflächenrauheit der obersten Schicht von geschäumten Quadern in Abhängigkeit des Austrags (a) und drei ausgewählte Topografieaufnahmen ((b) bis (d)). Alle Quader sind aus dem Parametersatz LT200DAR14. In (a) ist der Bereich der Rauheitsmessung auf einem Quader markiert. Die Grauwertskala reicht vom höchsten (Weiß) bis zum tiefsten gemessenen Punkt (Schwarz).

das Schäumen der Tropfenketten ein angepasster Wertebereich für den Austrag gewählt. Drei der hier untersuchten Quader sind in Abbildung 6.18 abgebildet. Ähnlich wie für nicht geschäumte Quader können drei Bereiche unterschieden werden, in denen sich die Rauheit bei einer Änderung des Austrags unterschiedlich verändert. Bei einem Austrag von 57 % nimmt die Rauheit ihr Minimum an und verbleibt für Austräge, die sich nur um wenige Prozentpunkte unterscheiden (etwa 6 %P bis 7 %P), auf einem ähnlich niedrigen Niveau. Dieses niedrige

Niveau bzw. Plateau erstreckt sich jedoch über einen größeren Austragsbereich als bei den nicht geschäumten Quadern. Wird der Austrag erhöht, nimmt die Rauheit deutlich zu. Auch eine Reduktion des Austrags ausgehend von 57 %, führt zu einem Anstieg der Rauheit, wobei dieser Anstieg unstetig verläuft. Allerdings steigt im Austragsbereich von 40 % bis 55 % mit abnehmendem Austrag der Anteil der nicht gemessenen Höhenwerte an der Gesamtanzahl der Messpunkte auf bis zu 40 % an, weshalb diese Rauheiten als fehlerbehaftet anzusehen sind. Im Vergleich zu den nicht geschäumten Quadern ist die Rauheit der geschäumten Quader in allen Bereichen geringfügig höher. Abbildung 6.29 (b) bis (d) zeigen Topografieaufnahmen von drei ausgewählten geschäumten Quadern wobei der Austrag von (b) nach (d) zunimmt. Der Quader mit einem Austrag von 40 % in Abbildung 6.29 (b) zeigt deutliche Vertiefungen zwischen den einzelnen Tropfenketten der obersten Schicht, wodurch kein Kontakt zwischen den Tropfenketten besteht. Unter der obersten Schicht kann die darunter liegende um 90° verdrehte Schicht wahrgenommen werden. Diese liegt entsprechend der eingestellten Schichthöhe 200 µm unter der obersten Schicht. Im Gegensatz dazu sind bei einem Austrag von 57 % in Abbildung 6.29 (c) die Tropfenketten weiterhin erkennbar, jedoch sind diese deutlich breiter und berühren sich. Dabei sind einzelne Tropfen in den Tropfenketten nur bedingt zu beobachten. Auf den Tropfenketten sind zufällig verteilte kleine Erhebungen und Vertiefungen erkennbar, die das Aussehen von Schaumblasen aufweisen. Obwohl der höchste und der tiefste gemessene Punkt genau eine Schichthöhe auseinander liegen, ist diese Höhendifferenz nicht an den Kontaktstellen erkennbar, sondern über die gesamte Oberfläche verteilt. Insgesamt ist die Rauheit dieses Quaders niedriger als die des Quaders mit einem Austrag von 40 %. Bei einem Austrag von 70 % in Abbildung 6.29 (d) können keine einzelnen Tropfenketten mehr identifiziert werden. Die Topografie ist von deutlich sichtbaren Erhebungen und Vertiefungen geprägt, deren Größenordnung über der Größe von Tropfenketten liegt. Die Rauheit des Quaders nimmt wieder deutlich zu.

In Abbildung 6.30 ist für geschäumte Quader der Einfluss der Prozessparameter Schichthöhe und Formfaktor auf die Oberflächenrauheit der obersten Schicht dargestellt. Auch für diese Quader wurde zur Herstellung ein Masterbatchanteil von 6 % für den Masterbatch CH815 eingestellt und die Düsentemperatur

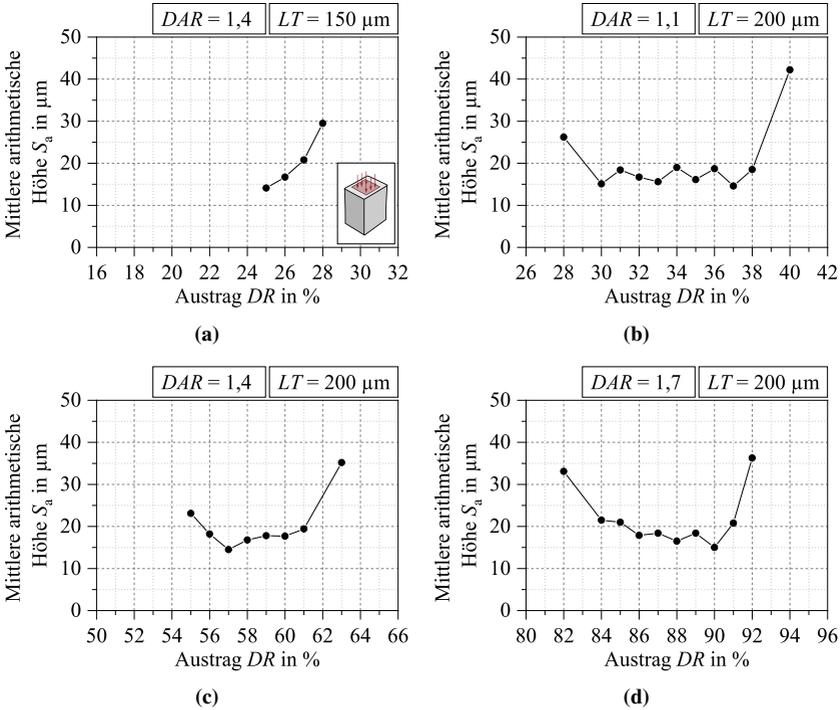


Abbildung 6.30: Oberflächenrauheit der obersten Schicht von geschäumten Quadern in Abhängigkeit des Austrags. In (a) ist der Bereich der Rauheitsmessung auf einem Quader markiert. Von (a) bis (d) wurde entweder die Schichthöhe oder der Formfaktor variiert, sodass jeder Graph einen eigenen Parametersatz darstellt.

betrug 240°C . Gegenüber den nicht geschäumten Quadern aus Abbildung 6.28 wurde der Wertebereich des Austrags aufgrund des Schäumens der Tropfenketten für alle Parametersätze angepasst. Zusätzlich wurde für geschäumte Quader zur Abschätzung der Streuung der Oberflächenrauheit für den Parametersatz LT200DAR14DR57 die Standardabweichung anhand von fünf gleichen Quadern bestimmt. Diese beträgt etwa $1,6 \mu\text{m}$. Beim Parametersatz LT250DAR14 konnte der Einfluss des Austrags auf die Rauheit nicht bestimmt werden, da die Rauheitsdifferenz zwischen gleichen Quadern mit bis zu $20 \mu\text{m}$ zu groß war, um ein Rauheitsminimum zu identifizieren. Des Weiteren konnte für den Parametersatz

LT150DAR14 aufgrund der Maschinenlimitierung des Austrags kein Quader mit einem kleineren Austrag als 25 % hergestellt werden. Für alle anderen Parametersätze wurde der Austrag solange variiert, bis ein Rauheitsminimum gemessen werden konnte und die Grenzen dieses Minimums gefunden wurden. Ein Einfluss der Schichthöhe auf das Rauheitsminimum kann nicht beobachtet werden, da für die beiden anderen verwendeten Schichthöhen die Rauheitsminima nicht bekannt sind. Es ist zu erkennen, dass die Rauheitsminima für geschäumte Quader größer sind als für nicht geschäumte Quader. So ist das Rauheitsminimum der geschäumten Quader mit einer Schichthöhe von 200 μm etwa doppelt so groß. Ausgehend vom Rauheitsminimum kann mit steigendem Austrag ein fast sprunghafter monotoner Anstieg der Rauheit beobachtet werden. Dieser Anstieg fällt größer aus, als bei den nicht geschäumten Quadern. Wird der Austrag verringert, nimmt die Rauheit ebenfalls zu, wenn auch nicht so markant wie bei einer Vergrößerung des Austrags.

6.5 Dichte von Probekörpern

Die Charakterisierung der Dichte erfolgte an additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Quadern, an nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten und an weiteren ausgewählten Probekörpern, die für die Bestimmung einzelner Werkstoffeigenschaften erforderlich waren. Die Dichtebestimmung wurde unter Laborbedingungen durchgeführt, was einem Umgebungsdruck von 1 bar und nach DIN EN ISO 1 einer Umgebungstemperatur von etwa 20 °C entspricht [182]. Die Temperatur der Flüssigkeit entsprach ebenfalls dieser Umgebungstemperatur.

6.5.1 Additiv gefertigte Strukturen

Dichte additiv gefertigter nicht geschäumter Quader

In Abbildung 6.31 wird für verschiedene Schichthöhen und Formfaktoren der Einfluss des Austrags auf die Dichte von nicht geschäumten Quadern gezeigt. Der

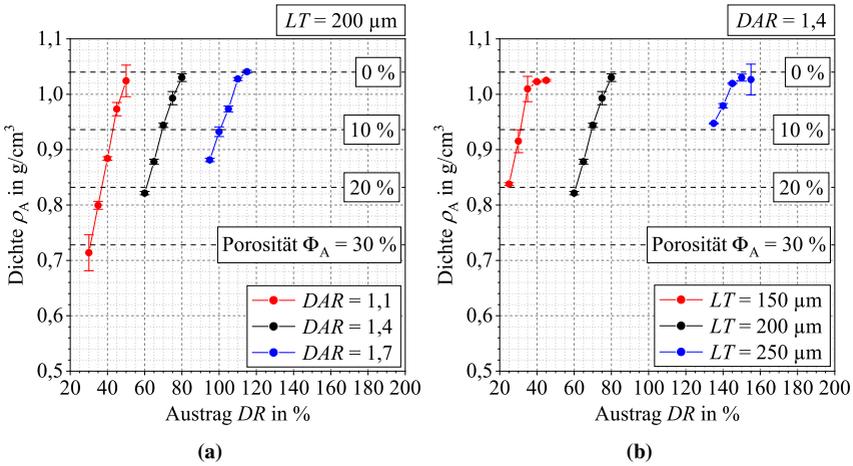


Abbildung 6.31: Mittlere Dichte nicht geschäumter Quader für unterschiedliche Parametersätze aus Schichthöhe LT und Formfaktor DAR in Abhängigkeit des Austrags. In (a) für unterschiedliche Formfaktoren und in (b) für unterschiedliche Schichthöhen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Die Porosität wurde auf Grundlage der Dichte von ABS bei Laborbedingungen berechnet. Nach Eisele et al. [12].

Parametersatz $LT200DAR14$ ist in beiden Abbildungen dargestellt. Alle Quader wurden bei einer Düsentemperatur von $260\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Der Austrag wurde bei jedem Parametersatz um $20\%P$ variiert. Jede Standardabweichung (Fehlerbalken) wurde anhand von fünf gleichen Quadern bestimmt. Vereinzelt liegt die Standardabweichung bei einer bestimmten Kombination der drei Prozessparameter deutlich höher als die mittlere Standardabweichung über alle untersuchten Quader. Dies betrifft vor allem die Parametersätze mit einem geringen Austrag. Unabhängig vom untersuchten Parametersatz steigt die Dichte zunächst mit steigendem Austrag linear an, bis sich die Dichtezunahme im Bereich zwischen 1 g cm^{-3} und $1,04\text{ g cm}^{-3}$ (Dichte von ABS unter Laborbedingungen) abflacht. Bei allen Parametersätzen liegt die Dichte der Quader bei höchstem Austrag in der Nähe der Dichte von ABS. Die Steigung im linearen Bereich unterscheidet sich jedoch je nach Parametersatz und nimmt mit steigendem Austrag ab. Für $LT150DAR14$ beträgt diese $0,017\text{ g cm}^{-3}\text{ \%}^{-1}$, während sie für $LT250DAR14$ $0,007\text{ g cm}^{-3}\text{ \%}^{-1}$ beträgt.

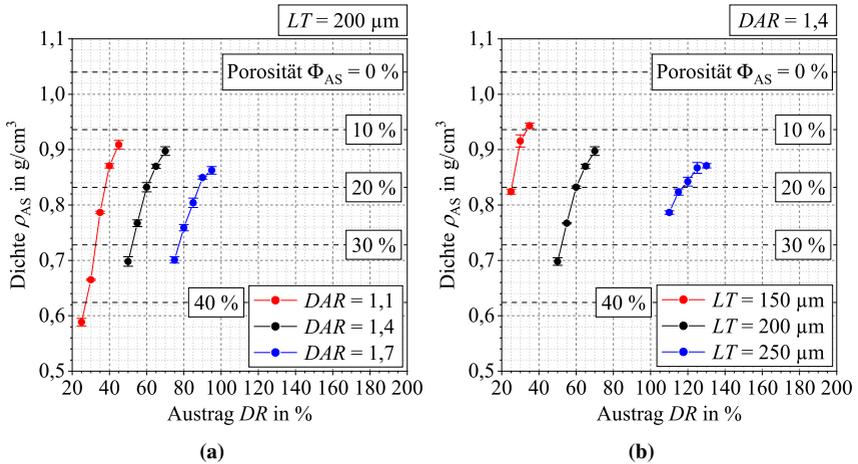


Abbildung 6.32: Mittlere Dichte geschäumter Quader für unterschiedliche Parametersätze aus Schichthöhe LT und Formfaktor DAR in Abhängigkeit des Austrags. In (a) für unterschiedliche Formfaktoren und in (b) für unterschiedliche Schichthöhen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Die Porosität wurde auf Grundlage der Dichte von ABS bei Laborbedingungen berechnet und der Einfluss des LDPEs vernachlässigt.

Dichte additiv gefertigter geschäumter Quader

Zur Herstellung aller geschäumten Quader wurde ein Masterbatchanteil von 6 % für den Masterbatch CH815 eingestellt. Die Düsentemperatur lag bei 240 °C. Abbildung 6.32 zeigt für verschiedene Schichthöhen und Formfaktoren den Einfluss des Austrags auf die Dichte von geschäumten Quadern. Mit Ausnahme des Parametersatzes LT150DAR14 wurde auch bei den geschäumten Quadern der Austrag bei jedem Parametersatz um 20 %P variiert. Bei LT150DAR14 konnten aufgrund einer Maschinenlimitierung keine Quader mit einem kleineren Austrag als 25 % hergestellt werden. Auch bei den geschäumten Quadern wurde jede Standardabweichung (Fehlerbalken) anhand von fünf gleichen Quadern bestimmt. Die Standardabweichung unterscheidet sich nicht zwischen den Parametersätzen. Auch bei den geschäumten Quadern steigt die Dichte zunächst mit steigendem Austrag linear an. Diese Dichtezunahme flacht jedoch bei unterschiedlichen absoluten Dichten ab. Mit zunehmendem Austrag verschiebt sich diese Abflachung zu geringeren absoluten Dichten. Insgesamt findet die Abflachung

der Dichtezunahme zwischen 10 % und 20 % Porosität statt. Wie auch bei den nicht geschäumten Quadern nimmt die Steigung im linearen Bereich mit steigendem Austrag ab. Bei LT150DAR14 beträgt diese $0,018 \text{ g cm}^{-3} \%^{-1}$ und bei LT250DAR14 $0,005 \text{ g cm}^{-3} \%^{-1}$.

6.5.2 Tropfenketten und Masterbatch

In der Tabelle 6.2 sind die mittleren Dichten von nicht geschäumten frei extrudierten Tropfenketten, die nur aus dem Kunststoff ABS bestehen, und von kleinen Probekörpermengen des Masterbatchs CH815* mit der jeweiligen Standardabweichung aufgeführt. Der Masterbatch CH815* wird als Bezeichnung für den Masterbatch CH815 eingeführt, nachdem sich das enthaltene chemische Treibmittel komplett zersetzt hat. Die Bedingungen für die Herstellung des Masterbatchs CH815* sind im Kapitel 5.3 beschrieben. Nach dieser Herstellung wurden Probekörpermengen mit einer Masse von etwa 10 g entnommen und die durch das Schäumen entstandene poröse Struktur wieder verdichtet. Alle nicht geschäumten Tropfenketten wurden bei einer Düsentemperatur von 240°C und einem Austrag von 75 % bis 200 % in Schritten von 25 %P hergestellt. Da sich die Dichte zwischen den Tropfenketten der verschiedenen Austräge nicht wesentlich unterscheidet, wurde die Dichte über alle Austräge gemittelt. Die Dich-

Tabelle 6.2: Mittlere Dichte und Standardabweichung der aufgeführten Probekörper. Der Zustand, in dem sich die Probekörper zum Zeitpunkt der Dichtebestimmung befanden, ist ebenfalls angegeben.

Probekörper	Dichte in g cm^{-3}	Zustand
Tropfenketten	$1,030 \pm 0,004$	Nicht geschäumt / porenfrei
Masterbatch CH815*	$1,054 \pm 0,029$	Verdichtet / quasi porenfrei

te der untersuchten nicht geschäumten Tropfenketten aus dem thermoplastischen Kunststoff ABS ist geringer als dies bei ABS (Dichte $1,04 \text{ g cm}^{-3}$ - s. Kapitel 3.1)

zu erwarten wäre. Die Dichte des Masterbatches CH815* liegt trotz hoher Standardabweichung deutlich unterhalb der Dichte des Masterbatches CH815 (Dichte $1,16 \text{ g cm}^{-3}$ - s. Kapitel 3.2).

6.6 Maximale Tragkraft der Demonstratorbauteile

Für die bauteilnahe mechanische Prüfung wurden Lasthaken als Demonstratorbauteile ausgewählt (s. Kapitel 3.3). Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die maximale Tragkraft der Lasthaken zu charakterisieren, wurden drei verschiedene Arten von Lasthaken hergestellt. Dabei bestand der Oberflächenbereich aller Lasthaken aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur des Parametersatzes LT250DAR14, die mit einer Düsentemperatur von 260°C und einem Austrag von 147 % hergestellt wurde. Für jede Art von Lasthaken wurde eine andere additiv gefertigte Struktur für den Kernbereich gewählt, wobei alle Strukturen ebenfalls aus dem Parametersatz LT250DAR14 stammen. Der Kernbereich der Lasthaken der ersten Art bestand aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur mit einem Slicer-Füllgrad von 100 % (KnG100), während der Kernbereich der Lasthaken der zweiten Art ebenfalls aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur bestand, jedoch mit einem verringerten Slicer-Füllgrad von 74,5 % (KnG75). Beide Kernbereiche wurden mit einer Düsentemperatur von 260°C und einem Austrag von 147 % hergestellt. Der Kernbereich der Lasthaken der dritten Art bestand aus einer additiv gefertigten geschäumten Struktur mit einem Slicer-Füllgrad von 100 % (KG100). Dieser Kernbereich wurde mit einer Düsentemperatur von 240°C , einem Austrag von 110 % und einem Masterbatchanteil von 6 % des Masterbatches CH815 hergestellt. Zur Veranschaulichung der tatsächlichen Form der untersuchten Lasthaken, die durch den additiven Fertigungsprozess entsteht, zeigt Abbildung 6.33 (a) die äußere Form eines vollständig gefertigten Lasthakens, während Abbildung 6.33 (b) einen Lasthaken zeigt, dessen Fertigung etwa bei der Hälfte der Dicke unterbrochen wurde. Bei diesem unvollendeten Lasthaken ist die Unterteilung in einen Oberflächen- und



Abbildung 6.33: Zwei additiv gefertigte Lasthaken, deren Oberflächenbereich aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur besteht. In (a) ein vollständig gefertigter Lasthaken und in (b) ein unvollständiger Lasthaken, dessen Fertigung etwa bei der Hälfte der Dicke unterbrochen wurde. Der Lasthaken in (b) enthält einen Kernbereich der Art KG100, der einer additiv gefertigten geschäumten Struktur entspricht.

einen Kernbereich deutlich zu erkennen, wobei es sich um einen Kernbereich der Art KG100 handelt. Die oberste Schicht des Lasthakens in Abbildung 6.33 (a) weist eine glatte Oberfläche auf, in der qualitativ keine Lücken zwischen den abgelegten Tropfenketten erkennbar sind. Insgesamt fällt auf, dass die vorgegebene Form korrekt wiedergegeben wird und keine konvexe Ausbeulung der Oberfläche erkennbar ist. Wie bei den geschäumten und nicht geschäumten Quadern (s. Abbildung 6.18) kann auch in Abbildung 6.33 (b) die additiv gefertigte geschäumte Struktur von der additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur (Oberflächenbereich) anhand der weißen und weniger gelblich erscheinenden Färbung des Kernbereichs unterschieden werden. Auch in der obersten Schicht dieser additiv gefertigten geschäumten Struktur sind qualitativ keine Lücken zwischen den Tropfenketten erkennbar und auch diese Schicht weist eine glatte Oberfläche auf. Abbildung 6.34 zeigt für die drei verschiedenen Arten von Lasthaken den Einfluss der Mikrostruktur bzw. des Kernbereichs auf die maximale Tragkraft. Jede Standardabweichung (Fehlerbalken) wurde anhand von fünf gleichen Lasthaken bestimmt. Dargestellt ist auch die spezifische maximale Tragkraft, d. h. die Tragkraft bezogen auf die Dichte der jeweiligen Lasthaken. Dabei beträgt die Dichte

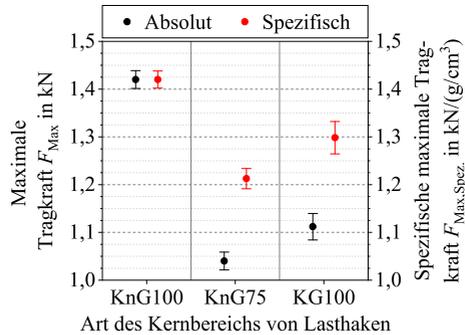


Abbildung 6.34: Maximale und spezifische maximale Tragkraft von Lasthaken für verschiedene Kernbereiche innerhalb der Lasthaken. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

der Lasthaken mit einem Kernbereich der Art KnG100 etwa $1,000 \text{ g cm}^{-3}$, die der Art KnG75 etwa $0,858 \text{ g cm}^{-3}$ und die der Art KG100 etwa $0,857 \text{ g cm}^{-3}$. Die Standardabweichung der Dichte beträgt für alle Lasthaken etwa $0,001 \text{ g cm}^{-3}$. Lasthaken mit einem Kernbereich der Art KnG100 weisen sowohl die höchste maximale als auch die höchste spezifische maximale Tragkraft auf. Wird der Slicer-Füllgrad auf 74,5% reduziert, was einem Kernbereich der Art KnG75 entspricht, nimmt die maximale Tragkraft deutlich ab. Mit einem geschäumten Kernbereich (KG100) verringert sich die maximale Tragkraft ebenfalls, jedoch in geringerem Maße. Bei beiden Kernbereichen nimmt auch die spezifische maximale Tragkraft ab. Es zeigt sich jedoch, dass ein geschäumter Kernbereich (KG100) gegenüber einem Kernbereich mit reduziertem Slicer-Füllgrad (KnG75) im Vorteil ist.

7 Diskussion

Die folgende Diskussion gliedert sich in drei Hauptbereiche. Zunächst werden die Einflüsse der Schwindung und des Schäumens auf das Volumen von Kunststofftropfen ausführlich diskutiert und unter dem Aspekt des Aufschäumgrads von Kunststofftropfen miteinander verknüpft. Anschließend wird die Entwicklung des Füllgrads in additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen diskutiert und der als optimaler Füllgrad bezeichnete Bereich näher betrachtet. Im Zusammenhang mit dem Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur wird diese Diskussion des Füllgrads ebenfalls vertieft. Schließlich wird ein analytisches Modell der Volumenfüllung zur Berechnung des Füllgrads von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen vorgestellt. Abschließend wird die mechanische Charakterisierung der Lasthaken unter Berücksichtigung der vorangegangenen Diskussion betrachtet.

7.1 Schwindung von Kunststofftropfen

Unabhängig davon, ob Kunststofftropfen geschäumt oder nicht geschäumt sind, ist der Einfluss des Austrags auf das Tropfenvolumen deutlich erkennbar und hat im Vergleich zu den beiden anderen Prozessparametern Düsentemperatur und Masterbatchanteil den größten Einfluss (s. Abbildung 6.11). Dies ist nicht unerwartet, da die Anlage die Größe des Tropfenvolumens als Sollwert für die Regelung eines konstanten Tropfenvolumens verwendet und dieser Sollwert indirekt nach Gleichung 2.1 durch den Austrag bestimmt wird. Der in Abbildung 6.11 für alle Parameterkombinationen beobachtete proportionale Zusammenhang zwischen dem Tropfenvolumen und dem Austrag kann durch diesen

Sollwert abgebildet werden. Der Sollwert, im Folgenden als theoretisches Tropfenvolumen $V_{T, \text{Theo}}$ bezeichnet, ergibt sich nach

$$V_{T, \text{Theo}} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{MZ}}^2 \cdot L_0 \cdot DR \quad (7.1)$$

aus dem Durchmesser des Massezylinders D_{MZ} , der durch das Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG definierten Konstante L_0 und dem Austrag DR . Demnach ist bei konstantem Austrag auch das ausgetragene Volumen konstant. Bei näherer Betrachtung der Tropfenvolumina in Abbildung 6.12 fällt jedoch auf, dass trotz konstantem Austrag bei allen Masterbatchanteilen eine Abnahme des Tropfenvolumens mit steigender Düsentemperatur zu beobachten ist. Dementsprechend weicht das experimentell ermittelte Tropfenvolumen vom theoretischen Tropfenvolumen ab. Bei gleichem ausgetragenen Volumen könnte dies durch eine Veränderung des spezifischen Volumens und folglich durch eine veränderte Schwindung erklärt werden. Es wird erwartet, dass die Abweichungen zwischen den beiden Tropfenvolumina bei den nicht geschäumten Kunststofftropfen auf diese veränderte Schwindung zurückzuführen sind. Im Folgenden wird dies daher zunächst für die nicht geschäumten Kunststofftropfen betrachtet und anschließend auf geschäumte Kunststofftropfen übertragen.

7.1.1 Nicht geschäumte Kunststoffropfen

In Abbildung 6.11 ist zu erkennen, dass die Streuung des Tropfenvolumens mit steigendem Austrag zunimmt. Dies kann durch einen prinzipbedingten Fehler bei der Volumenbestimmung von Kunststofftropfen aus einer projizierten Fläche erklärt werden. So weicht die Form der Tropfen mit steigendem Austrag mehr von der zylindrischen Form ab, während die Größe des bauchigen Abschnitts zunimmt (s. Abbildung 6.1). Dadurch ändert sich die Größe der projizierten Fläche je nach Perspektive, wodurch das Tropfenvolumen unterschiedlich groß erscheint. Damit die Streuung des Tropfenvolumens nicht den Einfluss der Schwindung überdeckt, werden für den Vergleich der experimentell ermittelten

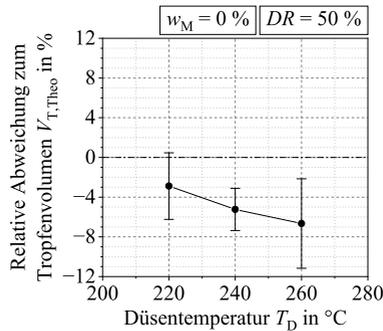


Abbildung 7.1: Relative Abweichung zwischen dem experimentell ermittelten Tropfvolumen und dem nach Gleichung 7.1 berechneten theoretischen Tropfvolumen. Bei negativen Abweichungen ist das experimentell ermittelte Tropfvolumen kleiner als das theoretische Tropfvolumen. Alle Tropfvolumina beziehen sich auf Tropfenketten bei einem Austrag DR von 50 % und einem Masterbatchanteil w_M von 0 % (nur ABS). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Tropfvolumina mit den theoretischen Tropfvolumina nur die Tropfvolumina bei einem Austrag von 50 % verwendet. In Abbildung 7.1 ist die relative Abweichung der beiden Tropfvolumina zueinander dargestellt. Eine negative Abweichung bedeutet hierbei, dass das experimentell ermittelte Tropfvolumen kleiner ist als das theoretische Tropfvolumen. Es fallen zwei Aspekte auf: Alle experimentell ermittelten Tropfvolumina sind kleiner als das theoretische Tropfvolumen und mit steigender Düsentemperatur wird diese Abweichung größer. Die Gesamtabweichung kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Ein um $100\ \mu\text{m}$ größerer Innendurchmesser des Massezylinders verringert die Gesamtabweichung um etwa 1,3 %P. Allerdings sind die Toleranzen des Massezylinders nicht bekannt. Eine Variation des Austrags wirkt sich ebenfalls auf die Gesamtabweichung aus. Wird der Austrag um 1 %P verkleinert, so verringert sich die Gesamtabweichung im Mittel um etwa 1,2 %P. Diese Verringerung ist nicht konstant und wirkt sich bei kleinen Austrägen stärker aus. Die beobachtete Standardabweichung des Austrags liegt in der Größenordnung von 0,7 %P (s. Anhang A). Die Gesamtabweichung wird auch durch die Konstante L_0 beeinflusst. Diese wurde vermutlich von dem Maschinenbauunternehmen ARBURG

GmbH + Co KG so gewählt, dass die Gesamtabweichung unter ihren Messbedingungen (Kunststoff ABS) möglichst verschwindet [11]. Insgesamt lässt sich die Ursache für die Gesamtabweichung aufgrund der vielen Einflussfaktoren nicht genauer eingrenzen und es empfiehlt sich, für die eigene Anlage einen Kompensationsfaktor zu ermitteln. Im Hinblick auf die Zunahme der Abweichung mit steigender Düsentemperatur wird im Folgenden die druck- und temperaturbedingte Veränderung der Schwindung näher betrachtet.

Das theoretische Tropfenvolumen errechnet sich aus Größen, die dem Inneren des Massezylinders zugeordnet werden können. Es besteht jedoch keine Konstanz zwischen den Volumina innerhalb und außerhalb des Massezylinders, da Kunststoffe im Massezylinder unter hohem Druck und hoher Temperatur stehen und bei Änderung dieses Zustands eine nicht vernachlässigbare Schwindung aufweisen. Die experimentell ermittelten Tropfenvolumina wurden dagegen bei Laborbedingungen charakterisiert. Entsprechend ändert sich das spezifische Volumen des Kunststoffes ABS zwischen den beiden in Abbildung 7.2 dargestellten Zuständen. Zwischen dem Tropfenvolumen in der Umgebung $V_{T,U}$ und dem ursprünglichen Tropfenvolumen in der Anlage $V_{T,0}$ lässt sich bei Massenerhaltung die Beziehung

$$V_{T,U} = V_{T,0} \cdot (1 - S_{0 \rightarrow U}) \quad (7.2)$$

mit dem Schwindungsfaktor $S_{0 \rightarrow U}$ zwischen den beiden Zuständen aufstellen. Der Schwindungsfaktor kann aus dem spezifischen Volumen in der Umgebung v_U und in der Polymerschmelze v_0 nach Gleichung 2.9 berechnet werden. Das spezifische Volumen in der Umgebung kann aus dem Kehrwert der Dichte von Tropfenketten ermittelt werden und beträgt etwa $0,971 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (s. Tabelle 6.2). Dieses spezifische Volumen ist größer als das für ABS unter Laborbedingungen (Dichte von $1,04 \text{ g cm}^{-3}$ - entspricht spezifischem Volumen $0,961 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) zu erwarten wäre. Jedoch werden spezifische Volumina für pVT-Diagramme bei gleichgewichtsnaher Abkühlung bestimmt, während die Tropfenketten wesentlich schneller abgekühlt werden (s. Abbildung 6.10). Entsprechend findet eine Verschiebung des Glasübergangs statt, wodurch ein größeres freies Volumen bei

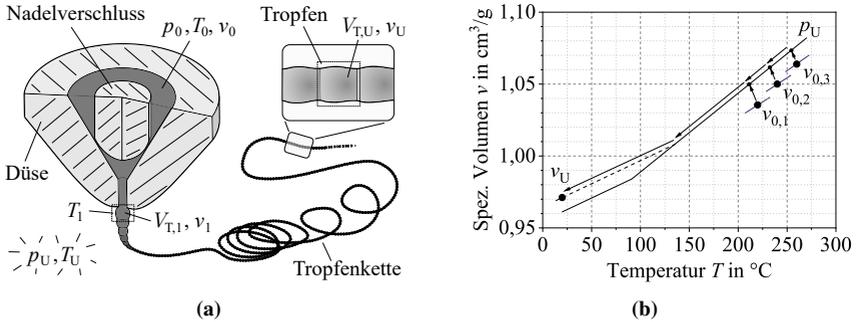


Abbildung 7.2: Zustandsänderung des Kunststoffs zwischen dem Zustand im Massezylinder bzw. in der Austragseinheit (Polymerschmelze - Index 0) und dem Zustand in der Umgebung (abgekühlter Kunststoff - Index U). In (a) sind den beiden Zuständen die charakteristischen Größen Druck p , Temperatur T , spezifisches Volumen v und Tropfenvolumen V_T zugeordnet, während in (b) die Änderung des spezifischen Volumens zwischen den beiden Zuständen in einem pvT -Diagramm dargestellt ist. Entsprechend der drei untersuchten Düsentemperaturen werden drei verschiedene Zustände der Polymerschmelze unterschieden.

der Erstarrung erhalten bleibt. Das spezifische Volumen innerhalb des Massezylinders bzw. der Austragseinheit kann prinzipiell für jede Parameterkombination aus Düsentemperatur und Austrag mit Hilfe von pvT -Diagrammen ermittelt werden. Der hierfür erforderliche Massedruck kann dabei für Parameterkombinationen aus Diagrammen wie Abbildung 6.13 entnommen werden. Allerdings ist es in den seltensten Fällen möglich, aus den pvT -Diagrammen die spezifischen Volumina für bestimmte Druck- und Temperaturwerte zu ermitteln, da spezifische Volumina in der Regel nur für diskrete Druckstufen gemessen werden. Aus diesem Grund werden die spezifischen Volumina mit Hilfe der Hartmann-Haque-Zustandsgleichung berechnet (s. Gleichung 2.8), die mit dem Brent-Verfahren [183] numerisch gelöst werden kann. Die drei Konstanten der Zustandsgleichung B_0 , v_0 und T_0 können für ABS mit Hilfe ausgewählter spezifischer Volumina aus dem pvT -Diagramm numerisch über das Newton-Verfahren berechnet werden. Daraus ergibt sich ein B_0 von 30650 bar, ein v_0 von $0,882 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und ein T_0 von 1560 K. Die sich aus Gleichung 2.9 und den spezifischen Volumina der beiden Zustände ergebenden Schwindungsfaktoren sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Fett hervorgehoben sind die Schwindungsfaktoren, bei denen der Massedruck

dem gemessenen Massedruck für die Parameterkombinationen aus untersuchter Düsentemperatur und einem Austrag von 50 % entspricht (s. Tabelle B.1). An-

Tabelle 7.1: Schwindungsfaktoren $S_{0 \rightarrow U}$ für nicht geschäumte Kunststoffropfen, berechnet aus der Zustandsänderung zwischen den beiden in Abbildung 7.2 (b) dargestellten Zuständen. Je nach Düsentemperatur T_D und Massedruck p_M in der Polymerschmelze ergeben sich unterschiedliche Schwindungsfaktoren.

Massedruck p_M in bar	Schwindungsfaktor		
	$T_D = 220^\circ\text{C}$	$T_D = 240^\circ\text{C}$	$T_D = 260^\circ\text{C}$
245	0,0622	0,0715	0,0809
190	0,0657	0,0751	0,0847
155	0,0680	0,0775	0,0871

hand der aufgeführten Schwindungsfaktoren ist ersichtlich, dass die Temperatur einen größeren Einfluss auf die Schwindung hat als der Druck. Im Mittel ändert sich der Schwindungsfaktor temperaturbedingt um etwa $4,7 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ und druckbedingt um etwa $0,67 \cdot 10^{-4} \text{bar}^{-1}$.

Wird das ursprüngliche Tropfenvolumen in der Anlage $V_{T,0}$ mit dem theoretischen Tropfenvolumen $V_{T,\text{Theo}}$ gleichgesetzt, so kann mit Hilfe der in Tabelle 7.1 aufgeführten Schwindungsfaktoren nach Gleichung 7.2 ein theoretisches Tropfenvolumen in der Umgebung berechnet werden. Abbildung 7.3 zeigt nun die relative Abweichung der experimentell ermittelten Tropfenvolumina von diesen theoretischen Tropfenvolumina in der Umgebung. Der Vergleich dieser Abweichungen mit denen aus Abbildung 7.1 zeigt, dass durch die Berücksichtigung der Schwindung die Zunahme der Abweichung mit steigender Düsentemperatur deutlich reduziert wird¹.

¹ Obwohl der Massedruck nur einen geringen Einfluss auf die Schwindung ausübt, wird die Gesamtabweichung weiter reduziert, wenn die Düse der Austragseinheit gewechselt wird (vgl. Kapitel 6.2 und Abbildung 6.13).

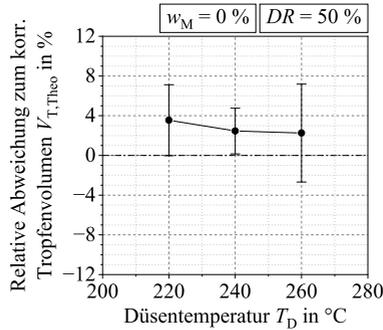


Abbildung 7.3: Relative Abweichung zwischen dem experimentell ermittelten Tropfenvolumen und dem nach Gleichung 7.1 berechneten theoretischen Tropfenvolumen, korrigiert um die auftretende Schwindung gemäß Tabelle 7.1. Bei negativen Abweichungen ist das experimentell ermittelte Tropfenvolumen kleiner als das theoretische Tropfenvolumen. Alle Tropfenvolumina beziehen sich auf Tropfenketten bei einem Austrag DR von 50 % und einem Masterbatchanteil w_M von 0 % (nur ABS). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

7.1.2 Geschäumte Kunststofftropfen

Es konnte gezeigt werden, dass bei nicht geschäumten Kunststofftropfen die Abweichungen zwischen dem theoretischen und experimentell ermittelten Tropfenvolumen durch die Berücksichtigung der druck- und temperaturbedingten Änderung der Schwindungsfaktoren verringert werden können. Derartige Abweichungen sind in Abbildung 6.12 sichtbar, da bei konstantem Austrag nach dem theoretischen Tropfenvolumen auch das experimentell ermittelte Tropfenvolumen konstant bleiben sollte (s. Gleichung 7.1). Abbildung 6.12 zeigt auch, dass mit steigendem Masterbatchanteil und steigender Düsentemperatur das geschäumte Tropfenvolumen abnimmt. Die Zumischung von Masterbatch zum Kunststoff ABS erzeugt einen Polymerblend mit veränderten thermophysikalischen Eigenschaften, da bei gleicher Temperatur das Trägerpolymer LDPE im Vergleich zu ABS in der Schmelze ein größeres spezifisches Volumen aufweist [109, 165, 166, 184]. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Masterbatchanteil das spezifische Volumen der ausgetragenen Tropfen zunimmt. Das spezifische Volumen des Polymerblends unter Laborbedingungen unterscheidet sich jedoch

weniger deutlich vom Kunststoff ABS, weshalb eine Zunahme der Schwindung und eine Abnahme der experimentell ermittelten Tropfenvolumina mit steigendem Masterbatchanteil plausibel erscheint. Inwieweit veränderte Schwindungsfaktoren für die Abweichungen der Tropfenvolumina verantwortlich gemacht werden können, wird im Folgenden untersucht. Dabei wird die Schwindung so berechnet, als ob das Schäumen der Kunststofftropfen nicht stattfinden würde. Zur Berechnung der Schwindungsfaktoren werden nach Gleichung 2.9 und Abbildung 7.2 die spezifischen Volumina der Polymerschmelze und der abgekühlten Kunststofftropfen in der Umgebung benötigt. Dazu ist jedoch zunächst ein Ausdruck für das spezifische Volumen eines Polymerblends erforderlich. Es wird angenommen, dass die beiden Kunststoffe nicht ineinander lösbar sind (s. Kapitel 7.2.1) und entsprechend ihrer Volumina addiert werden können. Weiterhin wird vereinfachend angenommen, dass sich das abgespaltene Gas nur im LDPE löst, nur dieses quillt und im abgekühlten Zustand vollständig aus dem LDPE entwichen ist. Zudem wird davon ausgegangen, dass das spezifische Volumen der Zersetzungsrückstände nicht von der Temperatur und dem Druck abhängt. Demnach lässt sich das Gesamtvolumen des Polymerblends im Zustand einer Polymerschmelze $V_{PB,0}$ aus der Summe der Teilvolumina von ABS $V_{ABS,0}$, von LDPE mit gelöstem Gas $V_{LDPE+G,0}$ und von den Zersetzungsrückständen V_Z nach

$$V_{PB,0} = V_{ABS,0} + V_{LDPE+G,0} + V_Z \quad (7.3)$$

berechnen. In Abhängigkeit des Gesamtvolumens lassen sich die Teilvolumina aus Massenbilanzgleichungen nach

$$V_{ABS,0} = (1 - w_M) \cdot \frac{v_{ABS,0}}{v_{PB,0}} \cdot V_{PB,0}, \quad (7.4)$$

$$V_{LDPE+G,0} = w_{LDPE+G,M} \cdot w_M \cdot \frac{v_{LDPE+G,0}}{v_{PB,0}} \cdot V_{PB,0}, \quad (7.5)$$

$$V_Z = (1 - w_{LDPE+G,M}) \cdot w_M \cdot \frac{v_Z}{v_{PB,0}} \cdot V_{PB,0} \quad (7.6)$$

aus den spezifischen Volumina der beteiligten Stoffe $v_{ABS,0}$, $v_{LDPE+G,0}$, v_Z sowie dem spezifischen Volumen des Polymerblends $v_{PB,0}$ als auch dem Massenanteil

von Masterbatch an der Gesamtmischung w_M und dem Massenanteil von LDPE und Gas am Masterbatch $w_{LDPE+G,M}$ bestimmen. Durch Einsetzen der Gleichungen 7.4, 7.5 und 7.6 in Gleichung 7.3 und Vereinfachen ist das spezifische Volumen des Polymerblends $v_{PB,0}$ gegeben durch

$$v_{PB,0} = (1 - w_M) \cdot v_{ABS,0} + w_{LDPE+G,M} \cdot w_M \cdot v_{LDPE+G,0} + (1 - w_{LDPE+G,M}) \cdot w_M \cdot v_Z \quad (7.7)$$

Der Massenanteil von LDPE und Gas am Masterbatch $w_{LDPE+G,M}$ kann als Summe der beiden Massenanteile von LDPE $w_{LDPE,M}$ und Gas $w_{G,M}$ am Masterbatch ausgedrückt werden:

$$w_{LDPE+G,M} = w_{LDPE,M} + w_{G,M} \quad (7.8)$$

Der Massenanteil des LDPEs am Masterbatch $w_{LDPE,M}$ ist durch den verwendeten Masterbatch gegeben (s. Tabelle 3.1). Schließlich kann der Massenanteil des Gases am Masterbatch $w_{G,M}$ durch

$$w_{G,M} = w_{G,T} \cdot (1 - w_{LDPE,M}) \quad (7.9)$$

vom Massenanteil des Gases am Treibmittel $w_{G,T}$ und vom Massenanteil des LDPEs am Masterbatch abhängig gemacht werden. Der Massenanteil des Gases am Treibmittel, als fiktiver Massenanteil nach der Zersetzung des chemischen Treibmittels, kann aus der TGA-Messung von CH815 (s. Kapitel 3.2) für alle Masterbatches bestimmt werden und liegt bei etwa 0,37. Durch Einsetzen der Gleichungen 7.8 und 7.9 in Gleichung 7.7 hängt das spezifische Volumen des Polymerblends im Zustand einer Polymerschmelze nur noch von den spezifischen Volumina der beteiligten Stoffe ab. Die Freisetzung des gelösten Gases im abgekühlten Zustand in der Umgebung führt zu einer Änderung der Massenanteile der beteiligten Stoffe im Polymerblend. Der Massenanteil von LDPE und Gas am Masterbatch $w_{LDPE+G,M}$ verändert sich zum Massenanteil von LDPE am verkleinerten Masterbatch $w_{LDPE,M}^*$ und der Massenanteil von Masterbatch an der Gesamtmischung w_M zum Massenanteil von verkleinertem Masterbatch an

der Gesamt Mischung w_{M^*} . Entsprechend lässt sich das spezifische Volumen des Polymerblends im abgekühlten Zustand in der Umgebung $v_{PB,U}$ durch

$$v_{PB,U} = (1 - w_{M^*}) \cdot v_{ABS,U} + w_{LDPE,M^*} \cdot w_{M^*} \cdot v_{LDPE,U} + (1 - w_{LDPE,M^*}) \cdot w_{M^*} \cdot v_Z \quad (7.10)$$

mit den spezifischen Volumina der beiden beteiligten Stoffe im abgekühlten Zustand $v_{ABS,U}$ und $v_{LDPE,U}$ ausdrücken. Der Massenanteil von LDPE am verkleinerten Masterbatch w_{LDPE,M^*} ist gegeben durch

$$w_{LDPE,M^*} = \frac{w_{LDPE,M}}{1 - w_{G,M}} \quad (7.11)$$

Des Weiteren kann der Massenanteil von verkleinertem Masterbatch an der Gesamt Mischung w_{M^*} durch

$$w_{M^*} = \frac{w_M \cdot (1 - w_{G,M})}{1 - w_M \cdot w_{G,M}} \quad (7.12)$$

ausgedrückt werden. Nach Einsetzen der Gleichungen 7.11 und 7.12 in Gleichung 7.10 hängt auch das spezifische Volumen des Polymerblends im abgekühlten Zustand in der Umgebung nur noch von den spezifischen Volumina der beteiligten Stoffe ab.

Die Berechnung der Schwindungsfaktoren basiert nun auf dem spezifischen Volumen der Polymerschmelze bei hohem Druck und hoher Temperatur (s. Gleichung 7.7) und dem spezifischen Volumen der abgekühlten Kunststofftropfen in der Umgebung (s. Gleichung 7.10). Für diese beiden spezifischen Volumina sind die spezifischen Volumina v_Z , $v_{ABS,U}$, $v_{LDPE,U}$, $v_{ABS,0}$ und $v_{LDPE+G,0}$ erforderlich. Aus der Dichte des Masterbatches CH815*, dessen chemisches Treibmittel vollständig zersetzt ist, und der Dichte von LDPE unter Laborbedingungen ergibt sich ein spezifisches Volumen der Zersetzungsrückstände v_Z von $0,613 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Für ABS kann ein spezifisches Volumen in der Umgebung von $0,971 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ angegeben werden (s. o. Abschnitt). Das spezifische Volumen von LDPE in der Umgebung kann aufgrund der unbekanntenen Änderung des freien Volumens bei einer

schnellen Abkühlung lediglich aus dem Kehrwert der Dichte bei einer gleichgewichtsnahen Abkühlung berechnet werden und beträgt $1,089 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (s. Kapitel 3.2). Im Zustand einer Polymerschmelze kann das spezifische Volumen von ABS in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit Hilfe der Zustandsgleichung 2.8 und den im letzten Abschnitt berechneten Konstanten für ABS ermittelt werden. Diese Zustandsgleichung kann auch für LDPE zur Berechnung des spezifischen Volumens einer Polymerschmelze verwendet werden. Die dazu benötigten Konstanten der Hartmann-Haque-Zustandsgleichung können aus dem pVT-Diagramm für LDPE von Zoller berechnet werden [166]. Für LDPE können ein B_0 von 27720 bar, ein v_0 von $1,057 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und ein T_0 von 1297 K angegeben werden. Die Werte von Zoller für das spezifische Volumen von LDPE im Zustand einer Polymerschmelze liegen etwa in der Mitte zwischen denen anderer Untersuchungen [109, 165, 166, 184]. Es ist zu beachten, dass bei dem Kunststoff LDPE der Unsicherheitsbereich des spezifischen Volumens nicht unerheblich ist. Beispielsweise beträgt nach Sedlacek et al. die Differenz der spezifischen Volumina verschiedener Batches bei gleicher Temperatur und gleichem Druck etwa $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [184]. Insgesamt ergibt sich aus allen betrachteten Untersuchungen ein Unsicherheitsbereich von $\pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [109, 165, 166, 184]. Diese Unsicherheit ist nicht zu vernachlässigen, weshalb die nachfolgend berechneten Schwindungsfaktoren des Polymerblends nur als Abschätzung der Größenordnung angesehen werden sollten. Die Quellung von LDPE durch gelöstes Gas wird durch Gleichung 2.11 berücksichtigt. Damit ergibt sich das spezifische Volumen von LDPE mit gelöstem Gas $v_{\text{LDPE+G},0}$ zu

$$v_{\text{LDPE+G},0} = \frac{1 + Q}{1 + c_S} \cdot v_{\text{LDPE},0} \quad (7.13)$$

mit dem Quellungsfaktor Q und der Löslichkeit c_S , die bei dem Druck und der Temperatur vorliegen, bei denen sich auch das spezifische Volumen $v_{\text{LDPE},0}$ einstellt. Zur Bestimmung dieser beiden Größen sind weitere Annahmen erforderlich. Der Einfluss des abgespaltenen H_2O auf die Quellung von LDPE wird an dieser Stelle vernachlässigt, da die Löslichkeit von H_2O in LDPE sehr begrenzt ist (s. Kapitel 7.2.1). Es wird daher nur der Einfluss von CO_2 auf die Quellung

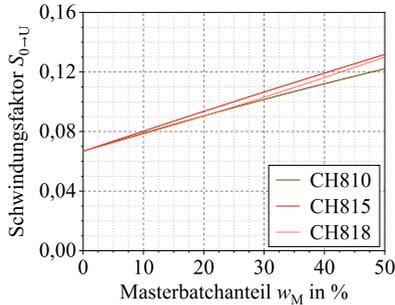


Abbildung 7.4: Schwindungsfaktoren für den Polymerblend ABS+LDPE in Abhängigkeit des Masterbatchanteils, berechnet aus der Zustandsänderung zwischen den beiden in Abbildung 7.2 (a) dargestellten Zuständen. Die Randbedingungen sind eine Düsentemperatur von 240 °C, ein Massedruck von 320 bar (entspricht einem Austrag von 100 %) und eine vollständige Sättigung des LDPEs mit CO₂ für die Masterbatches CH815 und CH818. Einflüsse durch Schäumen sind nicht berücksichtigt.

von LDPE berücksichtigt. Um den Einfluss eines steigenden Masterbatchanteils auf die Schwindungsfaktoren zu charakterisieren, wird ein Austrag von 100 % und eine Düsentemperatur von 240 °C betrachtet. Aus dieser Randbedingung ergibt sich ein mittlerer Massedruck von 320 bar (s. Abbildung 6.13 (a)), der wegen des geringen Einflusses auf die Schwindungsfaktoren als konstant angenommen wird (s. o. Abschnitt). Bei diesem Massedruck und dieser Düsentemperatur beträgt die Löslichkeit von CO₂ in LDPE etwa 0,18 g(CO₂)/g(LDPE) (s. Kapitel 7.2.1) und der aus einer linearen Regression berechnete Quellungsfaktor etwa 0,23 [185, 186]. Da beim Masterbatch CH810 die abgespaltene Gasmenge gering ist, kann der Einfluss der Quellung bei diesem Masterbatch vernachlässigt werden.

In Abbildung 7.4 sind die berechneten Schwindungsfaktoren des Polymerblends in Abhängigkeit vom Masterbatchanteil für die drei untersuchten Masterbatches dargestellt. Wie bereits zu Beginn angenommen, steigen die Schwindungsfaktoren mit zunehmendem Masterbatchanteil an. Der Anstieg ist für alle Masterbatches annähernd gleich und die Änderung des Schwindungsfaktors mit zunehmendem Masterbatchanteil beträgt etwa $13,4 \cdot 10^{-4} \%^{-1}$. Damit hat der Masterbatchanteil einen etwa dreimal so großen Einfluss auf die Schwindungsfaktoren

wie die Düsentemperatur bei den nicht geschäumten Kunststofftropfen (s. o. Abschnitt). Die Änderung des Schwindungsfaktors reicht jedoch bei weitem nicht aus, um die Abnahme der experimentell ermittelten Tropfenvolumina mit steigendem Masterbatchanteil zu erklären. Wird beispielsweise bei einem Masterbatchanteil von 2 % ein geschäumtes Tropfenvolumen von $0,028 \text{ mm}^3$ als Basis genommen, so errechnet sich aus der Änderung bei einem Masterbatchanteil von 14 % ein Tropfenvolumen von $0,0275 \text{ mm}^3$. In Wirklichkeit beträgt das Tropfenvolumen jedoch $0,024 \text{ mm}^3$. Die Schwindung kann daher nicht als Ursache für die Abnahme der geschäumten Tropfenvolumina mit steigendem Masterbatchanteil herangezogen werden. Folglich kann diese Abnahme größtenteils auf veränderte Bedingungen während des Schäumens zurückgeführt werden. Dies wird in Kapitel 7.2.2 gezeigt.

7.2 Schäumen von Kunststofftropfen

7.2.1 Löslichkeit und Diffusion

Betrachtung der Löslichkeit von LDPE in ABS

Der Masterbatch CH815 sowie die darüber hinaus genutzten Masterbatches CH810 und CH818 enthalten LDPE als Trägerpolymer zum Binden des chemischen Treibmittels. Unabhängig vom Prozess des Schäumens bildet sich beim Mischen zweier Kunststoffe ein Polymerblend aus. Polymerblends können als mischbar (einphasig) oder nicht mischbar (mehrphasig) klassifiziert werden, wobei die nicht mischbaren Polymerblends weiter in unverträgliche und verträgliche Polymerblends unterteilt werden können [187]. Eine verträgliche Polymermischung zeichnet sich dadurch aus, dass die physikalischen Wechselwirkungen an den Grenzflächen der Phasen so groß sind, dass beispielsweise makroskopisch einheitliche physikalische Eigenschaften gemessen werden können. Im Folgenden wird der resultierende Polymerblend aus ABS und LDPE im Hinblick auf diese Unterteilungen näher betrachtet.

ABS und LDPE können mit einem Polarisationsmikroskop optisch unterschieden werden, da LDPE als optisch aktiver Stoff die Polarisationssebene des Lichts dreht [188]. Im Gegensatz dazu findet bei ABS eine solche Beeinflussung aufgrund seiner amorphen Struktur nicht statt. Anhand der Schlibfbilder von Tropfenketten in den Abbildungen 6.22 und 6.23 bei senkrechter Orientierung des Analysators können daher die hellen Bereiche als LDPE identifiziert werden. Die Änderung der Polarisationssebene allein durch Reflexion unter einem bestimmten Winkel (Brewster-Winkel) reicht dabei nicht aus, um alle hellen Bereiche bei senkrechter Orientierung des Analysators erklären zu können. Dies kann anhand des Schlibfbilds bei einem Masterbatchanteil von 2 % nachvollzogen werden, da hier einige Schaumblasenränder trotz unterschiedlicher Oberflächenwinkel fast verschwinden. Somit lässt sich anhand der Schlibfbilder von Tropfenketten erkennen, dass das LDPE mikroskopisch dispergiert im ABS vorliegt und eine zweite Phase in Form von Partikeln bildet. Dementsprechend handelt es sich bei dem Polymerblend ABS+LDPE um einen nicht mischbaren Polymerblend. Dies konnte von Saxena und Maiti auch mit anderen Charakterisierungsmethoden nachgewiesen werden [189]. Darüber hinaus ist aufgrund der unterschiedlichen Polarität der beiden Kunststoffe von einer geringen physikalischen Wechselwirkung beider Phasen auszugehen. LDPE ist ein unpolarer Kunststoff während ABS aufgrund der CN-Bindung im Acrylnitril-Monomer ein schwach polarer Kunststoff ist [62, 187]. Bei der Charakterisierung des Polymerblends ABS+LDPE konnte gezeigt werden, dass ohne die Verwendung eines Phasenvermittlers eine Verringerung vieler mechanischer Eigenschaften auftritt [189, 190]. Dies wird auf geringe physikalische Wechselwirkungen an den Grenzflächen der beiden Phasen zurückgeführt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Polymerblend ABS+LDPE auch ein unverträglicher Polymerblend ist. Aus dieser Unverträglichkeit lässt sich auch folgern, dass die kleinen Treibmittel-Partikel (s. Abbildung 6.24) bei der Plastifikation der beiden Kunststoffe überwiegend im LDPE verbleiben und wenig bis gar nicht im ABS dispergiert werden.

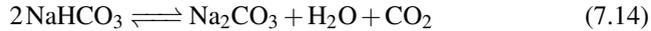
Löslichkeit und Diffusion der abgespaltenen Gase in LDPE und ABS

Neben der festgestellten Unverträglichkeit der beiden Kunststoffe ABS und LDPE lässt sich anhand der Schlibfbilder von Tropfenketten auch erkennen, dass sich

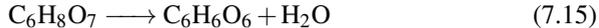
das LDPE häufig in der Nähe der Schaumblasen bzw. an deren Rändern befindet (s. Abbildung 6.22 und 6.23) und darüber hinaus einige Schaumblasen komplett von LDPE umschlossen sind. Es ist anzunehmen, dass sich die Schaumblasen überwiegend im Inneren des LDPEs gebildet haben. Dies erscheint naheliegend, da abgespaltenes Gas durch die chemische Reaktion von Treibmittel-Partikeln zunächst von LDPE eingeschlossen wird. Entsprechend wird sich das gesamte abgespaltene Gas zunächst im LDPE lösen. Des Weiteren hinterlässt das chemische Treibmittel auch Zersetzungsrückstände, die als Keimbildner für die Nukleierung wirken können. Allerdings kann gelöstes Gas auch über Phasengrenzen hinweg diffundieren und sich so gleichmäßig in der Polymerschmelze verteilen [82]. In diesem Fall müsste ein Teil des gelösten Gases nach der thermodynamischen Destabilisierung des Einhasengemischs wieder durch die Phasengrenzen zu den Zersetzungsrückständen und den entstandenen Schaumblasen diffundieren, um die beobachtete Schaumstruktur hinreichend erklären zu können. Untersuchungen zum Schäumen von Polymerblends haben eine ähnliche Selektivität der Schaumblasenbildung in einer der beiden Phasen gezeigt [114, 191, 192]. Dies wurde mit unterschiedlichen Viskositäten der Polymerschmelzen und Diffusionsgeschwindigkeiten von Gasen in den Polymerschmelzen begründet. Im Folgenden werden daher die Löslichkeit und die Zeit für Diffusionsvorgänge der abgespaltenen Gase in LDPE und ABS abgeschätzt, um den Prozess des chemischen in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren hinreichend gut abbilden zu können.

Der Hersteller gibt nicht an, welches endotherme chemische Treibmittel in den Masterbatches CH810, CH815 und CH818 enthalten ist. Eine Charakterisierung des Masterbatchs CH815 mittels TG-MS-Messung zeigt, dass die Gase CO_2 und H_2O freigesetzt werden (s. Kapitel 3.2). Aus der Literatur ist bekannt, dass die Auswahl an endothermen chemischen Treibmitteln begrenzt ist [79, 84, 125, 126]. Häufig werden hierbei Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) und Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) verwendet, die bei ihrer Zersetzung CO_2 und H_2O abspalten. Sadik et al. nutzten unter anderem den Masterbatch CH818, der laut ihnen eine Mischung aus Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure bei gleichem Massenverhältnis enthält [193, 194]. Aufgrund der Ähnlichkeit ihrer DSC- und TGA-Messungen mit den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen wird

davon ausgegangen, dass alle im Rahmen der Arbeit genutzten Masterbatches diese beiden Stoffe im gleichem Massenverhältnis enthalten. Mithilfe von Reaktionsgleichungen der Zersetzungsreaktion können die Massenanteile von CO_2 und H_2O an der gesamten abgespaltenen Gasmenge bestimmt werden. Natriumhydrogencarbonat zersetzt sich nach folgender Reaktionsgleichung [193–195]:



Citronensäure kann seine molare Masse über viele verschiedene Reaktionsgleichungen verringern. Dabei tritt häufig folgende Reaktionsgleichung unter Bildung von Aconitsäure auf [196–198]:



Alle weiteren Reaktionsgleichungen führen zu einer mehrfachen Abspaltung von CO_2 , H_2O oder einer Kombination aus beiden. Welche dieser Reaktionsgleichungen bevorzugt werden, hängt von den äußeren Randbedingungen ab [198]. Unter hohem Druck und in Anwesenheit von Wasser zersetzt sich Aconitsäure nach folgender Reaktionsgleichung [197]:



Eine Kupplungsreaktion, bei der Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure miteinander reagieren, ist ebenfalls bekannt [193, 194]. Allerdings konnten Sadik et al. auch feststellen, dass aufgrund der unterschiedlich hohen Zersetzungstemperaturen von Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure die Kupplungsreaktion vernachlässigt werden kann [193]. Zusammengefasst spalten sich von den beiden chemischen Treibmitteln ebenso viele CO_2 -Teilchen wie H_2O -Teilchen ab. Aus der Proportionalität von Stoffmenge und Teilchenzahl über die Avogadro-Konstante folgt für die CO_2 -Masse m_{CO_2} und die H_2O -Masse $m_{\text{H}_2\text{O}}$

$$m_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot n_G, \quad (7.17)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_G \quad (7.18)$$

mit den molaren Massen M_{CO_2} und $M_{\text{H}_2\text{O}}$, den Teilchenzahlanteilen X_{CO_2} und $X_{\text{H}_2\text{O}}$ und der Stoffmenge n_{G} des abgespaltenen Gases. Daraus ergeben sich die Massenanteile w von CO_2 und H_2O an der Gesamtmasse des abgespaltenen Gases m_{G} nach

$$w_{\text{CO}_2,\text{G}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{G}}} = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (7.19)$$

$$w_{\text{H}_2\text{O},\text{G}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{G}}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (7.20)$$

Bei einem gleichen Teilchenzahlanteil von 0,5 und den molaren Massen für CO_2 von 44 g mol^{-1} und H_2O von 18 g mol^{-1} ergeben sich die Massenanteile $w_{\text{CO}_2,\text{G}}$ von 0,71 und $w_{\text{H}_2\text{O},\text{G}}$ von 0,29. Mithilfe dieser Massenanteile kann die theoretisch gelöste Gasmenge in LDPE für einen beliebigen Masterbatch berechnet werden. Die gelöste Gasmenge $c_{\text{CO}_2,\text{LDPE}}$ und $c_{\text{H}_2\text{O},\text{LDPE}}$ in LDPE wird nach

$$c_{\text{CO}_2,\text{LDPE}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{LDPE}}} = \frac{w_{\text{G},\text{M}}}{w_{\text{LDPE},\text{M}}} \cdot w_{\text{CO}_2,\text{G}}, \quad (7.21)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O},\text{LDPE}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{LDPE}}} = \frac{w_{\text{G},\text{M}}}{w_{\text{LDPE},\text{M}}} \cdot w_{\text{H}_2\text{O},\text{G}} \quad (7.22)$$

mit den Massen m_{CO_2} und m_{LDPE} sowie den Massenanteilen von Gas am Masterbatch $w_{\text{G},\text{M}}$ und LDPE am Masterbatch $w_{\text{LDPE},\text{M}}$ ausgedrückt. Der Massenanteil des Gases am Masterbatch ist durch Gleichung 7.9 gegeben und hängt vom Massenanteil des Gases am Treibmittel (nach Abspaltung) ab. Dieser Massenanteil kann aus der TGA-Messung von CH815 (s. Kapitel 3.2) für alle Masterbatches bestimmt werden und liegt bei etwa 0,37. Dies stimmt gut mit dem von Sadik et al. ermittelten Massenanteil überein [193]. Darüber hinaus konnten Sadik et al. zeigen, dass dieser Massenanteil nach stöchiometrischer Berechnung in etwa einer vollständigen Zersetzung der beiden chemischen Treibmittel entspricht. Mit Gleichung 7.21, 7.22 und 7.9 können die theoretisch gelösten Gasmengen von CO_2 und H_2O in Abhängigkeit des Massenanteils von LDPE am Masterbatch (s. Tabelle 3.1) berechnet werden. Dies ist in Abbildung 7.5 (a) dargestellt. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 7.5 (b) die maximale Löslichkeit von CO_2

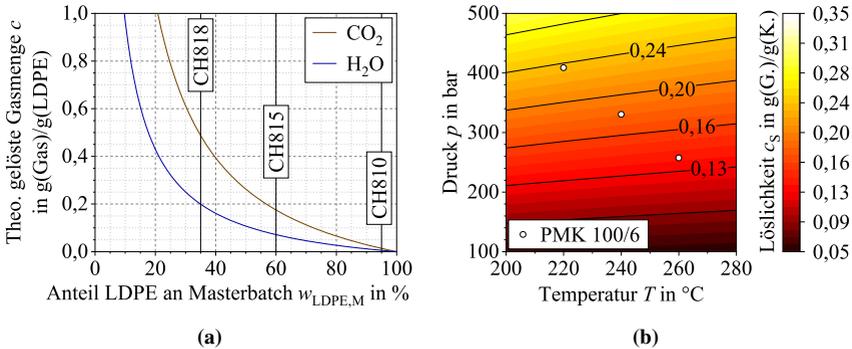


Abbildung 7.5: Vergleich für den Kunststoff LDPE zwischen der theoretisch gelösten Gasmenge, die sich aus der abgespaltenen Gasmenge und der Masse des Kunststoffes ergibt, und der maximalen Löslichkeit. In (a) ist die theoretisch gelöste Gasmenge für die beiden Gase CO_2 und H_2O in Abhängigkeit vom Massenanteil des LDPEs am Masterbatch dargestellt. Die Massenanteile der drei verwendeten Masterbatches sind zusätzlich markiert. In (b) ist die maximale Löslichkeit von CO_2 in LDPE in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt. Für die Parameterkombination (PMK) aus dem Austrag von 100 % und dem Masterbatchanteil des Masterbatches CH815 von 6 % ist die Löslichkeit in Abhängigkeit der verwendeten Düsentemperatur markiert.

in LDPE bei variabler Temperatur und variablen Druck. Diese wird nach Gleichung 2.15 und 2.17 mit einem konstanten Henry-Löslichkeitskoeffizienten H_0 von $0,116 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}/\text{bar}$ und der Lösungsenthalpie ΔH_S von $-3,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet [109, 121]² und kann mithilfe von Gleichung 2.16 in eine zur theoretisch gelösten Gasmenge vergleichbare Einheit umgerechnet werden. Da H_2O nicht gasförmig vorliegt (s. S. 163 f.), wurde für die Berechnung der Löslichkeit von CO_2 kein Partialdruck verwendet. Bei den untersuchten Düsentemperaturen treten unterschiedliche Massedrucke auf (s. Abbildung 6.13 (a)), wodurch sich die maximale Löslichkeit von CO_2 in LDPE erheblich ändert. Für einen Austrag von 100 % und einen Masterbatchanteil von 6 % des Masterbatches CH815 ist die maximale Löslichkeit für jede der drei untersuchten Düsentemperaturen mit einem Punkt markiert. Der Vergleich mit der theoretisch gelösten Gasmenge im

² Die Löslichkeitskoeffizienten und Lösungsenthalpien weichen je nach Untersuchung etwas voneinander ab. Beispielsweise wird mit den Parametern von Acreerat et al. aus einer neueren Veröffentlichung eine um etwa $0,005 \text{ g}(\text{CO}_2)/\text{g}(\text{LDPE})$ niedrigere Gesamtlöslichkeit ermittelt [89].

Masterbatch CH815 zeigt, dass nur für die Düsentemperaturen von 220 °C und 240 °C eine vollständige Löslichkeit in LDPE gegeben ist. Allerdings führt beispielsweise eine Verringerung des Austrags auf 50 % zu einer weiteren deutlichen Reduktion der Löslichkeit (vgl. Massedrucke Tabelle B.1). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Löslichkeit von CO₂ in LDPE nicht bei allen Parameterkombinationen ausreicht, um ein Einphasengemisch zu bilden. Die Löslichkeit von H₂O in Polyolefinen wie LDPE ist bei Laborbedingungen äußerst gering [62, 63, 123, 124]. Allerdings ist H₂O bei den vorliegenden Düsentemperaturen und Massedrücker überhaupt nicht gasförmig. Der Dampfdruck von H₂O liegt bei einer Temperatur von 260 °C bei etwa 50 bar [199]. Mit sinkender Temperatur sinkt auch der Dampfdruck, während der Massedruck im AKF-Verfahren steigt (s. Abbildung 6.13 (a)). Somit liegt H₂O bei jeder Parameterkombination als flüssige Phase vor, wodurch die Löslichkeit weiter herabgesetzt wird [63]. Da keine experimentellen Untersuchungen zur Löslichkeit von H₂O bei diesen hohen Temperaturen und Drücken vorliegen, wird auf die Arbeit von Haschets et al. zurückgegriffen, die die Löslichkeit mit dem Sanchez-Rodgers-Modell berechnet haben [200, 201]. Nach deren Berechnungen ist die Löslichkeit von H₂O im flüssigen Zustand druckunabhängig und liegt zwischen 0,01 g(H₂O)/g(LDPE) und 0,03 g(H₂O)/g(LDPE) bei den Temperaturen von 220 °C bzw. 260 °C. Damit liegt die Löslichkeit deutlich unter der theoretisch gelösten Gasmenge von H₂O in LDPE (s. Abbildung 7.5 (a)). Zudem ist die Diffusion von H₂O in LDPE aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit eingeschränkt [123, 124], sodass davon ausgegangen wird, dass H₂O überwiegend am Ort der Treibmittelzersetzung verbleibt und von LDPE eingeschlossen wird. Daher wird der Einfluss von H₂O auf den Prozess des Schäumens nicht weiter betrachtet.

Wie für den Kunststoff LDPE kann auch für den Kunststoff ABS eine theoretisch gelöste Gasmenge von CO₂ in ABS $c_{\text{CO}_2, \text{ABS}}$ für einen beliebigen Masterbatch nach

$$c_{\text{CO}_2, \text{ABS}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{ABS}}} = \frac{w_{\text{M}} \cdot w_{\text{G, M}}}{1 - w_{\text{M}}} \cdot w_{\text{CO}_2, \text{G}} \quad (7.23)$$

mit der Masse m_{ABS} und dem Masterbatchanteil w_{M} berechnet werden. Dabei wird vernachlässigt, dass ein Teil des CO₂ bereits im LDPE gelöst ist.

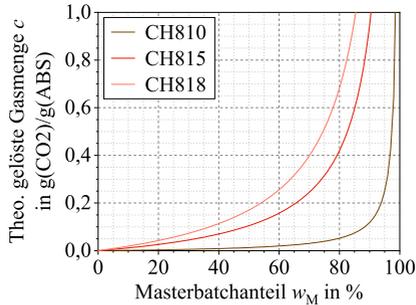


Abbildung 7.6: Die im Kunststoff ABS theoretisch gelöste Gasmenge von CO₂, die sich aus der im Masterbatch abgespaltenen Gasmenge von CO₂ und der Masse des ABS ergibt, ist für die drei verwendeten Masterbatches CH810, CH815 und CH818 in Abhängigkeit vom Masterbatchanteil dargestellt.

In Abbildung 7.6 ist diese theoretisch gelöste Gasmenge von CO₂ in ABS in Abhängigkeit des Masterbatchanteils für die drei untersuchten Masterbatches CH810, CH815 und CH818 dargestellt. Aus der experimentellen Untersuchung der Löslichkeit von CO₂ in ABS von Azimi kann ein konstanter Henry-Löslichkeitskoeffizient H_0 von etwa $0,069 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}/\text{bar}$ und eine Lösungsenthalpie ΔH_S von etwa $-5,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet werden [202]. Daraus lässt sich die Löslichkeit von CO₂ in ABS für die untersuchten Düsentemperaturen und Massedrucke berechnen. Diese Löslichkeit ist vergleichbar mit der von CO₂ in LDPE, weshalb auf Abbildung 7.5 (b) verwiesen wird. Der Vergleich mit der theoretisch gelösten Gasmenge zeigt, dass für alle untersuchten Masterbatchanteile (s. Tabelle 6.1) eine mehr als ausreichende Löslichkeit von CO₂ in ABS gegeben ist. Die Betrachtung der Löslichkeiten zeigt auch, dass beim chemischen in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren das Potential der Löslichkeit nicht ausgenutzt wird. So werden bei der häufig untersuchten Parameterkombination von 6 % des Masterbatches CH815, einem Austrag von 100 % und einer Düsentemperatur von 240 °C nur etwa 4 % der Löslichkeit ausgenutzt. Selbst im günstigsten Fall werden nur etwa 14 %³ genutzt.

³ Bei einem Masterbatchanteil von 10,3 % des Masterbatches CH818, einem Austrag von 100 % und einer Düsentemperatur von 260 °C.

Neben einer ausreichenden Löslichkeit muss genügend Zeit für die Bildung eines Einphasengemischs zur Verfügung stehen. Für die Abschätzung, ob dies für jede Parameterkombination gegeben ist, kann die Größenordnung der Sättigungszeit berechnet werden. Dazu werden die Diffusionskoeffizienten von CO_2 in LDPE und ABS sowie charakteristische Dicken nicht gesättigter Kunststoffschichten benötigt (s. Gleichung 2.13). Für CO_2 in LDPE kann aus Literaturdaten ein konstanter Diffusionskoeffizient D_0 von $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie ΔE_D von 38 kJ mol^{-1} berechnet werden [63, 88, 89]. Die Dicke nicht gesättigter LDPE-Schichten zwischen zwei benachbarten Treibmittelpartikeln kann anhand der REM-Aufnahme des Masterbatches CH815 mit $10 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden (s. Kapitel 6.4.2). Die Datenlage zu Diffusionskoeffizienten für CO_2 in ABS ist begrenzt und die in verschiedenen Untersuchungen angegebenen Werte widersprechen sich zum Teil [63, 202–204]. Aus allen Untersuchungen kann der Bereich für den konstanten Diffusionskoeffizienten D_0 mit $3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bis $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und für die Aktivierungsenergie ΔE_D mit 20 kJ mol^{-1} bis 25 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden. Für ABS ist die Dicke der nicht gesättigten Kunststoffschicht nicht bekannt. Da das CO_2 zuerst im LDPE gelöst wird, ist der Abstand zwischen den LDPE-Partikeln im ABS entscheidend. Es wird angenommen, dass die an Gas gesättigten LDPE-Partikel in der Austragseinheit annähernd den gleichen Abstand zueinander einnehmen wie in den Tropfenketten. Entsprechend liegt die Dicke der nicht gesättigten Kunststoffschicht in der Größenordnung von $50 \mu\text{m}$ (s. Abbildung 6.23) und wird nicht größer als $500 \mu\text{m}$ sein, was der maximalen Tropfenlänge entspricht (s. Kapitel 6.4.2). Daraus lassen sich eine untere und eine obere Grenze durch den kleinsten Diffusionskoeffizienten und die größte Dicke bzw. durch den größten Diffusionskoeffizienten und die kleinste Dicke ableiten. In Abbildung 7.7 (a) sind die Sättigungszeiten für die beiden Kunststoffe dargestellt, die mit den Dicken und den Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 2.13 berechnet werden können. Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von der gelösten Gasmenge und vom Druck wurden nicht berücksichtigt, da sie im Vergleich zu anderen Unsicherheiten, wie beispielsweise der tatsächlichen Dicke der nicht gesättigten Kunststoffschichten, vernachlässigt werden können [88, 89, 202]. Aufgrund der kurzen Diffusionswege sind die Sättigungszeiten für CO_2 in LDPE gegenüber ABS sehr kurz. Da bei einigen

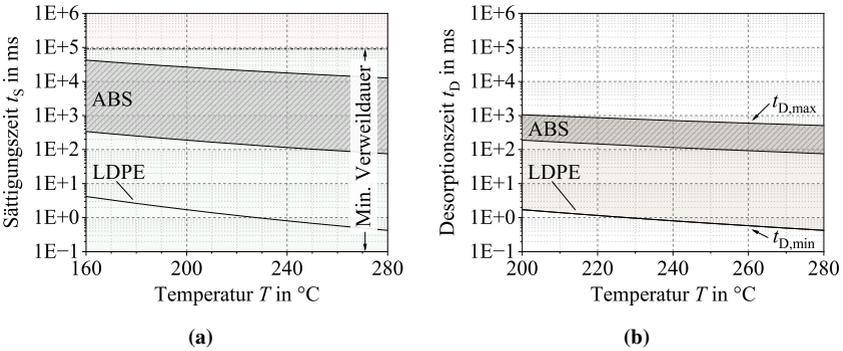


Abbildung 7.7: Sättigungs- und Desorptionszeiten von CO₂ in LDPE und ABS in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund nicht weiter eingrenzbarer Randbedingungen liegt die Sättigungs- bzw. Desorptionszeit von ABS in einem großen Bereich, der durch eine graue Schattierung gekennzeichnet ist. In (a) ist die Sättigungszeit für die beiden Kunststoffe dargestellt und vergleichend dazu die minimale Verweildauer (Austrag von 150 %) des Kunststoffs in der Austrageinheit bzw. im Schneckenorraum grün hinterlegt. In (b) ist die Desorptionszeit für die beiden Kunststoffe dargestellt und der Bereich zwischen minimaler und maximaler Desorptionszeit braun hinterlegt.

Parameterkombination schon ein großer Teil der Gasmenge im LDPE löslich ist, bildet sich das Einphasengemisch nach wenigen Millisekunden aus. Die Sättigungszeiten für CO₂ in ABS unterliegen einem größeren Unsicherheitsbereich und sind im Mittel um drei Größenordnungen länger. Die minimale Verweildauer des Kunststoffs in der Austrageinheit bzw. im Schneckenorraum wird durch den Volumenstrom in der Anlage und damit durch den Austrag bestimmt. Bei einem Austrag von 150 % beträgt diese etwa 90 s (s. Kapitel 4.2). Trotz der langen Sättigungszeiten bei ABS zeigt der Vergleich mit der minimalen Verweildauer, dass sich bei jeder Parameterkombination ein Einphasengemisch ausbilden kann und dass sich das CO₂ überwiegend gleichmäßig verteilen müsste. Dies steht auch im Einklang mit Beobachtungen der optischen HGK-Aufnahmen, bei denen nie ein Abreißen der Tropfenkette von der Düse durch austretende Gasblasen beobachtet wurde.

Ähnlich wie beim Lösungsvorgang unterscheiden sich auch die Zeiten für Diffusionsvorgänge von CO₂ in LDPE und ABS im Hinblick auf das Wachsen der

Schaumblasen. In diesem Zusammenhang sind die Desorptionszeiten von Interesse, die die Zeit bis zur vollständigen Entsättigung des Einphasengemischs angeben. In diesem Fall ist nicht die Dicke der nicht gesättigten Kunststoffschichten relevant, sondern die Dicke der an Gas gesättigten Kunststoffschichten zwischen den Keimen. Diese wird innerhalb des LDPEs unverändert um die 10 μm betragen (s. Abbildung 6.24) und im ABS in der Größenordnung von 50 μm bis 100 μm liegen (s. Abbildung 6.22 und 6.23). Abbildung 7.7 (b) stellt diese Desorptionszeiten für die beiden Kunststoffe dar. Wie bei den Sättigungszeiten unterscheiden sich auch die Desorptionszeiten zwischen LDPE und ABS um zwei bis drei Größenordnungen. Aufgrund der heterogenen Nukleierung im LDPE durch die Zersetzungsrückstände kann davon ausgegangen werden, dass sich im LDPE früher Keime und Schaumblasen bilden, das Gas aufgrund der geringen Desorptionszeiten schneller in diese Schaumblasen diffundiert und somit die Schaumblasenbildung im ABS gehemmt wird.

7.2.2 Einfluss der Prozessparameter

Einfluss des Austrags auf das geschäumte Tropfenvolumen

Das Tropfenvolumen wird definitionsgemäß über den Austrag eingestellt. Gemäß Gleichung 7.1 nimmt das Tropfenvolumen proportional mit steigendem Austrag zu. Neben diesem offensichtlichen Einfluss sind allerdings auch weitere Einflüsse denkbar, die beispielsweise zu einer überproportionalen Vergrößerung des geschäumten Tropfenvolumens führen können. Da die Öffnungszeit der Austrageinheit immer gleich ist, kann ein unterschiedliches Tropfenvolumen bei unterschiedlichem Austrag nur durch eine Änderung des Massedrucks erreicht werden. Dementsprechend ist der Prozessparameter Austrag mit dem Regelparameter Massedruck verknüpft. Der Einfluss des Massedrucks auf die Löslichkeit kann als beträchtlich bezeichnet werden, jedoch ist die Löslichkeit beim Schäumen mit chemischen Treibmitteln nicht limitierend (s. Kapitel 7.2.1). Darüber hinaus kann der Massedruck durch Änderung der Druckabfallrate die Nukleierungsrate und damit den Aufschäumgrad beeinflussen [84, 94]. Beispielsweise steigt der Aufschäumgrad mit höherer Nukleierungsrate, wenn die Zeiten für

Diffusionsvorgänge länger als die Abkühlzeiten sind. In diesem Fall stabilisiert sich die Schaumstruktur zu früh und das noch gelöste Gas kann nicht mehr zum Wachstum der Schaumblasen beitragen. Ausgehend von einer konstanten Öffnungszeit der Austrageinheit von etwa 2,5 ms (s. Kapitel 6.1.1) und einem Massedruck von 200 bar bis 400 bar (s. Abbildung 6.13) ergibt sich eine Druckabfallrate beim in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren von 8 GPa s^{-1} bis 16 GPa s^{-1} . Im Vergleich zu den bei der Schaumextrusion auftretenden Druckabfallraten gehören diese zu den höchsten [94, 112, 205, 206]. Park et al. vermuten, dass die Nukleierungsrate bei solchen Druckabfallraten einer Sättigung zustrebt und keine weitere Zunahme zu erwarten ist [94]. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Abkühlzeiten mit den Zeitspannen des Schäumens, dass keine zu frühe Stabilisierung der Schaumstruktur eintritt (s. u. Abschnitt). Auch in den bauchigen und zylindrischen Abschnitten der Kunststoffropfen, deren Größe durch den Austrag beeinflusst wird, ist kein verändertes Schäumen zu beobachten.

Alle diskutierten potentiellen Einflussgrößen haben, wenn überhaupt vorhanden, nur einen geringen Einfluss auf das Tropfenvolumen, da nur wenige der geschäumten Tropfenvolumina signifikant von den Regressionsgeraden abweichen (s. Abbildung 6.11). Aus diesen wenigen signifikanten Abweichungen lässt sich jedoch kein eindeutiger Trend ableiten, der mit einer Veränderung des Austrags einhergeht. Somit kann mit der bisherigen Genauigkeit der Volumenbestimmung von Kunststoffropfen kein Zusammenhang zwischen dem Austrag und dem Schäumen nachgewiesen werden. Innerhalb der untersuchten Parameterkombinationen kann dementsprechend von einer proportionalen Zunahme des geschäumten Tropfenvolumens mit steigendem Austrag ausgegangen werden. Gemäß Abbildung 6.12 sind die Düsentemperatur und der Masterbatchanteil die offensichtlich wichtigsten Einflussgrößen auf das geschäumte Tropfenvolumen.

Einfluss der Düsentemperatur auf das geschäumte Tropfenvolumen

Aus Abbildung 6.12 ist ersichtlich, dass mit steigender Düsentemperatur alle geschäumten Tropfenvolumina abnehmen. Diese Abnahme beträgt im Mittel $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ K}^{-1}$ und liegt damit deutlich über der Abnahme des Tropfenvolumens von $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ K}^{-1}$ bei nicht geschäumten Tropfen. Deren Abnahme kann mit der temperaturbedingten Schwindung des Kunststoffs erklärt werden

(s. Kapitel 7.1.1). Zwar ist die temperaturbedingte Änderung des spezifischen Volumens im Zustand einer Polymerschmelze bei LDPE etwa doppelt so groß wie bei ABS [109, 161, 166, 184], die Berechnung von Schwindungsfaktoren für unterschiedliche Masterbatchanteile zeigt jedoch, dass die Schwindung als Einflussgröße grundsätzlich bei weitem nicht ausreicht, um derartige Abnahmen des geschäumten Tropfenvolumens zu erklären (s. Kapitel 7.1.2).

Aus der Literatur ist bekannt, dass mit steigender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen in Polymerschmelzen steigt und die Viskosität der Polymerschmelze sinkt. Die Änderungen der Diffusionsgeschwindigkeit und Viskosität führen zu einer Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit von Schaumblasen und können, sofern dafür noch ausreichend gelöstes Gas zur Verfügung steht, zu einer daraus resultierenden Erhöhung des Aufschäumgrads führen. Diese Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit und des Aufschäumgrads kann bei der Schaumextrusion häufig beobachtet werden [81, 84, 103, 112, 114, 206]. Für eine Steigerung des Aufschäumgrads muss jedoch vermieden werden, dass während der Wachstumsphase der Schaumblasen eine Destabilisierung der Schaumstruktur eintritt. Bei weiterer Temperaturerhöhung kann allerdings in der Schaumextrusion eine solche Destabilisierung beobachtet werden. Die beobachtete Abnahme der geschäumten Tropfenvolumina mit steigender Düsentemperatur wird daher auf eine Destabilisierung der Schaumstruktur zurückgeführt und im Folgenden näher betrachtet.

Eine direkte Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten von CO_2 in LDPE und ABS für unterschiedliche Düsentemperaturen liegt nicht vor. Allerdings kann anhand der gemessenen Massedrucke und Scherviskositäten eine Verringerung der Viskosität mit steigender Düsentemperatur festgestellt werden (s. Abbildung 6.13 und 6.17). Die Änderung der Scherviskosität kann innerhalb gewisser Grenzen mit einer Änderung der für das Schäumen relevanten Dehnviskosität gleichgesetzt werden [63, 84, 108]. Durch den Vergleich der Abkühlzeiten von Kunststoffropfen mit den Zeitspannen des Schäumens kann untersucht werden, welche Einflussgrößen die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen begrenzen. Die minimale Abkühlzeit Δt_T kann mit Hilfe der Düsentemperatur T_D ,

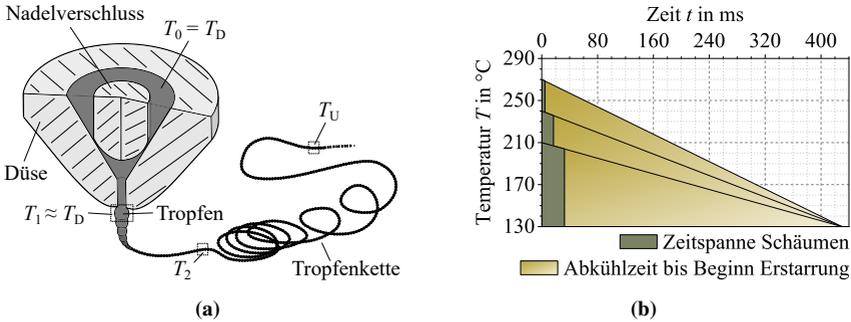


Abbildung 7.8: Abkühlung und gleichzeitiges Schäumen der Kunststofftropfen nach Verlassen der Düse. In (a) wird dem Kunststoff in der Austrageeinheit bzw. Düse (Index 0) und außerhalb der Düse (Index 1, 2, U) eine Temperatur zugeordnet, während in (b) die Abkühlzeiten von Kunststofftropfen für drei untersuchte Düsentemperaturen T_D mit den jeweiligen Zeitspannen des Schäumens verglichen werden. Dabei ist T_1 die Temperatur eines Tropfens unmittelbar nach dem Austragen aus der Düse, T_2 die Temperatur zu Beginn der Erstarrung der beiden Kunststoffe (etwa 130°C) und T_U die Umgebungstemperatur (etwa 20°C).

dem Beginn der Erstarrung der beiden Kunststoffe bei etwa 130°C (s. Abbildung 3.2 (b) und 3.3 (b)) und der Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T}_T(T_D)$ als Funktion der Düsentemperatur T_D (s. Kapitel 6.1.2) nach

$$\Delta t_T = \frac{T_D - 130^{\circ}\text{C}}{\dot{T}_T(T_D)} \quad (7.24)$$

abgeschätzt werden. In Abhängigkeit von der Düsentemperatur beträgt die minimale Abkühlzeit etwa 0,46 s bis 0,36 s. Wegen der großen Standardabweichung der Abkühlgeschwindigkeit wird vereinfachend eine mittlere Abkühlzeit von 0,43 s angenommen. Basierend auf den optischen HGK-Aufnahmen beträgt die Zeitspanne des Schäumens je nach Düsentemperatur etwa 32 ms bis 5 ms (s. Kapitel 6.1.1). Der Vergleich dieser Zeitspannen ist in Abbildung 7.8 für die drei untersuchten Düsentemperaturen dargestellt. In allen Fällen ist die Zeitspanne des Schäumens deutlich kürzer als die Abkühlzeit bis zum Glasübergang. Daraus kann geschlossen werden, dass der Prozess des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren annähernd isothermen Randbedingungen unterliegt. Dementsprechend

ist die wichtigste Einflussgröße auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumblasen die Diffusionsgeschwindigkeit. Dies kann auch durch die Abschätzung der Desorptionszeiten bestätigt werden. Die in Abbildung 7.7 (b) dargestellten Desorptionszeiten liegen in der selben Größenordnung wie die mit den optischen HGK-Aufnahmen gemessenen Zeitspannen des Schäumens. Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass das gesamte gelöste Gas nach kurzer Zeit entweder in die Schaumblasen oder in die Umgebungsluft diffundiert ist und demnach der Aufschäumgrad nicht durch noch gelöstes Gas begrenzt wird. Jede zusätzliche Zeitspanne nach dem Schäumen bei hoher Temperatur und damit niedriger Viskosität birgt die Gefahr einer Destabilisierung der Schaumstruktur [114].

Eine mögliche Destabilisierung erfolgt beispielsweise durch die Diffusion von Gas aus den Schaumblasen in die Umgebungsluft aufgrund des höheren Innendrucks in den Schaumblasen. Eine solche Destabilisierung wird in der Schaumextrusion oftmals vermutet [84, 101, 112, 205]. Diese Art der Destabilisierung ist jedoch nach dem Schäumen anhand der Schaumstruktur schwer nachzuweisen. Eine weitere mögliche Destabilisierung tritt durch das Platzen und Kollabieren von Schaumblasen auf. Diese Art der Destabilisierung kann bei den untersuchten Parameterkombinationen direkt nachgewiesen werden. Der Vergleich von REM-Aufnahmen der Tropfenoberfläche bei Düsentemperaturen von 220 °C und 260 °C zeigt, dass insbesondere bei einem Masterbatchanteil von 6 % die Anzahl der offenen Schaumblasen mit steigender Düsentemperatur zunimmt (s. Abbildung 6.25 und 6.26). Weiterhin ist bei einem Masterbatchanteil von 2 % und 6 % eine Abnahme der an der Oberfläche sichtbaren geschlossenen Schaumblasen zu beobachten und bei einer Düsentemperatur von 270 °C ist das Kollabieren von Schaumblasen in der optischen HGK-Aufnahme direkt beobachtbar (s. Abbildung 6.8). Somit kann die Abnahme aller geschäumten Tropfenvolumina mit steigender Düsentemperatur auf eine Destabilisierung der Schaumstruktur zurückgeführt werden. Für ein großes geschäumtes Tropfenvolumen und damit einen hohen Aufschäumgrad wäre es von Vorteil, wenn sich die Abkühlzeiten und Zeitspannen für das Schäumen weiter annähern würden. Dies ist jedoch aufgrund der maschinenseitigen Begrenzung des Massedrucks nur noch eingeschränkt möglich.

Einfluss des Masterbatchanteils auf das geschäumte Tropfenvolumen

Wie sich in Abbildung 6.12 erkennen lässt, nehmen alle geschäumten Tropfenvolumina mit steigendem Masterbatchanteil deutlich ab. Eine Erklärung aufgrund der veränderten Schwindung kann hierbei ausgeschlossen werden (s. Kapitel 7.1.2). Der Masterbatchanteil beeinflusst nicht nur den Massenanteil des chemischen Treibmittels an der Gesamtmischung, sondern auch den Massenanteil des Trägerpolymers LDPE an dieser Gesamtmischung. Dementsprechend kann die beobachtete Abnahme der geschäumten Tropfenvolumina sowohl dem chemischen Treibmittel und dem LDPE (kombiniert), nur dem LDPE oder nur dem chemischen Treibmittel zugeordnet werden. Um zu differenzieren, ob das chemische Treibmittel oder das LDPE diese Abnahme verursacht, wurden verschiedene Masterbatches verwendet, sodass jeweils der Massenanteil des LDPEs oder des chemischen Treibmittels konstant gehalten werden konnte. Die Auswertung der entsprechenden Versuche deutet darauf hin, dass der Treibmittelanteil keinen Einfluss auf das geschäumte Tropfenvolumen hat (s. Abbildung 6.14 (b)). In erweiterter Form zeigt Abbildung 7.9 nun für eine Düsentemperatur von 220 °C und einen Austrag von 100 % alle geschäumten Tropfenvolumina für alle untersuchten Treibmittelanteile (s. Tabelle 6.1). Es wird nur eine Düsentemperatur von 220 °C betrachtet, da hier die geringste Destabilisierung der Schaumstruktur zu erwarten ist (s. o. Abschnitt). Von besonderem Interesse sind dabei die Tropfenvolumina, bei denen der LDPE-Anteil konstant bleibt und nur der Treibmittelanteil variiert wird. Bei diesen könnte ein höherer Treibmittelanteil zu mehr Gas, zu einer höheren Nukleierungsrate und damit zu einem höheren Aufschäumgrad führen [97, 193, 194]. Auch in dieser Gesamtdarstellung zeigt sich jedoch kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Treibmittelanteil und dem geschäumten Tropfenvolumen. Grundsätzlich lässt sich für endotherme chemische Treibmittel aus der Literatur kein eindeutiger Trend für eine Zunahme des Aufschäumgrads mit steigendem Treibmittelanteil ableiten. Erschwerend kommt hinzu, dass teilweise nicht zwischen dem Masterbatch- und Treibmittelanteil differenziert wird. Bei der Schaumextrusion beobachten beispielsweise Lee et al. einen progressiven Anstieg des Aufschäumgrads mit steigendem Masterbatchanteil, während in anderen Untersuchungen der Aufschäumgrad zunächst ansteigt, jedoch ab einem bestimmten Masterbatch- bzw. Treibmittelanteil

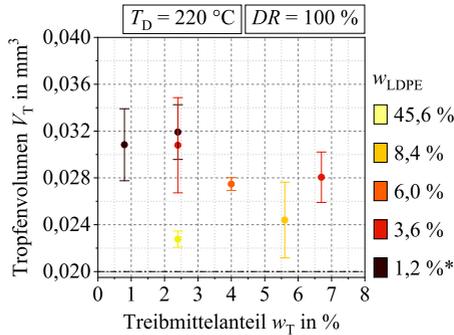


Abbildung 7.9: Alle experimentell ermittelten geschäumten Tropfvolumina bei einem Austrag DR von 100 % und einer Düsentemperatur T_D von 220 °C sortiert nach dem Massenanteil des chemischen Treibmittels an der Gesamtmischung (s. Tabelle 6.1). Farblich markiert sind gleiche LDPE-Anteile an der Gesamtmischung w_{LDPE} . Die LDPE-Anteile von 1,2 % und 1,3 % sind zusammengefasst (*). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Nach unten werden die geschäumten Tropfvolumina durch das Tropfvolumen von 0,02 mm³ der nicht geschäumten Tropfen für diese Parameterkombination begrenzt.

stagniert oder abnimmt [84, 115, 132, 133]. Eine Vergrößerung des Aufschäumgrads wird häufig mit einer Zunahme des abgespaltenen Gases und der damit verbundenen Möglichkeit zur Bildung von mehr Schaumblasen erklärt, während eine Abnahme des Aufschäumgrads mit einer Destabilisierung der Schaumstruktur durch zu viel Gas in Verbindung gebracht wird [115, 133]. Die Begründung, dass zu viel Gas zu einer Destabilisierung führt, ist jedoch insofern nicht schlüssig, als dass mit physikalischen Treibmitteln wesentlich größere Gasmengen gelöst und auch wesentlich höhere Aufschäumgrade erreicht werden können [79, 95]. Wird stattdessen angenommen, dass sich ab einer bestimmten Gasmenge kein weiteres Gas mehr abspaltet, könnte dies auch die Ergebnisse einiger Untersuchungen aus der Literatur erklären. Die Zersetzungsreaktion von Natriumhydrogencarbonat (s. Reaktionsgleichung 7.14) ist eine reversible Zersetzungsreaktion, sodass sie auch in umgekehrter Richtung ablaufen kann [126, 195]. Findet die Zersetzungsreaktion in einem geschlossenen System statt (im Kunststoff in der Plastifiziereinheit), führt die Abspaltung von Gas zu einer Druckerhöhung in den neu gebildeten Gasblasen. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird bei einer Druckerhöhung die Seite der Reaktionsgleichung bevorzugt, die eine geringere

Teilchenzahl aufweist. Daher kann die Abspaltung von Gas unter hohem Druck gehemmt werden, es sei denn, das Gas wird im Kunststoff gelöst und damit dem Ort der Reaktion entzogen. Anhand der theoretisch gelösten Gasmenge und der tatsächlichen Löslichkeit von CO_2 in LDPE kann festgestellt werden, dass beim Masterbatch CH818 die Löslichkeit von CO_2 in LDPE bei weitem nicht ausreicht, um das gesamte abgespaltene CO_2 zu lösen (s. Abbildung 7.5). CO_2 wird dem Reaktionsort also nur dann entzogen, wenn das im LDPE gelöste CO_2 in das ABS diffundiert und neues CO_2 wieder im LDPE gelöst werden kann. Allerdings sind die Sättigungszeiten von CO_2 in ABS deutlich länger als die von CO_2 in LDPE (s. Abbildung 7.7 (a)), sodass die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion mit der Diffusionszeit von CO_2 zusammenhängen könnte. Von der Zersetzungsreaktion der Aconitsäure (s. Reaktionsgleichung 7.16) ist bekannt, dass sie unter dem Einfluss von heißem, verdichtetem, flüssigem H_2O langsam abläuft [197, 198]. Da bei der Zersetzungsreaktion von Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure H_2O abgespalten wird und dieses vermutlich überwiegend am Ort der Reaktion verbleibt (s. Kapitel 7.2.1), wird auch die Zersetzungsreaktion der Aconitsäure gehemmt. Zusammenfassend erscheint es daher plausibel, dass die Zersetzungsreaktionen von Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure gehemmt werden, sobald die Löslichkeit von CO_2 und H_2O in LDPE erschöpft ist. Dies könnte letztlich dazu führen, dass im Prozess des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren aufgrund der hohen Drücke und geringen Verweildauern des Kunststoffs im Schneckenorraum bzw. in der Austrageinheit trotz steigendem Treibmittelanteil (CH815 zu CH818) nicht mehr Gas abspalten wird und die gesamte Gasmenge annähernd konstant bleibt.

Im Gegensatz dazu deuten die Versuche mit konstantem Treibmittel- und variierendem LDPE-Anteil darauf hin, dass mit steigendem LDPE-Anteil das geschäumte Tropfenvolumen abnimmt (s. Abbildung 6.14 (a)). Auch diese Beobachtung wird in erweiterter Form anhand aller geschäumten Tropfenvolumina für alle untersuchten LDPE-Anteile (s. Tabelle 6.1) in Abbildung 7.10 näher betrachtet. Aus dieser Gesamtdarstellung ist ersichtlich, dass der LDPE-Anteil einen deutlichen Einfluss auf das geschäumte Tropfenvolumen hat. Dieses nimmt zwischen dem LDPE-Anteil von 0 % bis 10 % annähernd linear ab und geht unter

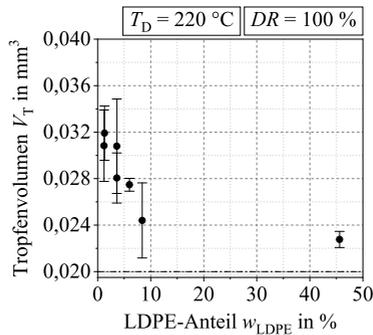


Abbildung 7.10: Alle experimentell ermittelten geschäumten Tropfenvolumina bei einem Ausstrag DR von 100 % und einer Düsentemperatur T_D von 220 °C sortiert nach dem Massenanteil des LDPEs an der Gesamtmischung (s. Tabelle 6.1). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Nach unten werden die geschäumten Tropfenvolumina durch das Tropfenvolumen von 0,02 mm³ der nicht geschäumten Tropfen für diese Parameterkombination begrenzt.

Berücksichtigung des Tropfenvolumens bei maximalem LDPE-Anteil in ein Plateau über, das nahe dem nicht geschäumten Tropfenvolumen liegt. Die Ursache für die Abnahme des geschäumten Tropfenvolumens mit steigendem Masterbatchanteil kann somit allein auf das LDPE zurückgeführt werden. Es stellt sich die Frage, in welcher Form das LDPE den Prozess des Schäumens und damit die Größe der geschäumten Tropfenvolumina beeinflusst.

Es ist kein unbekanntes Phänomen, dass sich Polymerblends in Schäumprozessen anders verhalten als die Kunststoffe, aus denen die jeweiligen Polymerblends hergestellt wurden. So zeigen zahlreiche Untersuchungen, dass der Aufschäumgrad abnimmt, wenn die beiden Kunststoffe im Polymerblend nicht mischbar sind und an den Grenzflächen eine geringe physikalische Wechselwirkung aufweisen (unverträgliche Mischung) [96, 114, 207–211]. Wird in diesem Fall ausgehend von dem einen Kunststoff der Massenanteil des anderen Kunstoffs erhöht, kann eine Abnahme des Aufschäumgrads beobachtet werden. Durch Zumischen eines Phasenvermittlers zu diesen Polymerblends steigt der Aufschäumgrad zum Teil wieder deutlich an [209, 210], während das Schäumen eines mischbaren Polymerblends zu keiner Abnahme des Aufschäumgrads führt [207]. Alle Verringerungen

des Aufschäumgrads bei nicht mischbaren unverträglichen Polymerblends wurden auf eine Destabilisierung der Schaumstruktur zurückgeführt. Auch der Polymerblend ABS+LDPE ist eine solche unverträgliche Mischung zweier Kunststoffe (s. Kapitel 7.2.1). Des Weiteren tritt bei allen untersuchten Düsentemperaturen eine mehr oder weniger starke Destabilisierung der Schaumstruktur auf, da die Abkühlzeiten und Zeitpannen des Schäumens unterschiedlich lang sind (s. o. Abschnitt). Auf Basis der Literatur ist daher eine Zunahme dieser Destabilisierung mit steigendem Masterbatchanteil zu erwarten.

Anhand von Schlibbildern geschäumter Kunststoffropfen (s. Abbildung 6.22) und REM-Aufnahmen der Tropfenoberfläche (s. Abbildung 6.25 und 6.26) kann eine solche zunehmende Destabilisierung bestätigt werden. So nimmt die Größe der Schaumblasen mit steigendem Masterbatchanteil ab, was ein Hinweis auf einen erhöhten Gasverlust an die Umgebung ist. Außerdem verschmelzen einige Schaumblasen miteinander, was auf eine geringere Stabilität der Wände zwischen den Schaumblasen hinweist und es dem Gas ermöglicht, durch die größeren Schaumblasen-Netzwerke schneller in die Umgebung zu diffundieren. Bei dem Masterbatchanteil von 14 % sind die Schaumblasen deformierter als bei den anderen Masterbatchanteilen. Dies kann durch das Platzen der Schaumblasen, den daraus resultierenden Gasverlust an die Umgebung und das Kollabieren der Schaumblasen aufgrund des fehlenden Innendrucks erklärt werden. Eine Zunahme der geplatzen Schaumblasen mit steigendem Masterbatchanteil ist an der Tropfenoberfläche bei den beiden untersuchten Düsentemperaturen deutlich erkennbar. So nimmt die Anzahl der offenen Schaumblasen zu und die bei der Düsentemperatur von 220 °C und den Masterbatchanteilen von 2 % und 6 % noch sichtbaren geschlossenen Schaumblasen verschwinden bei den höheren Masterbatchanteilen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit steigendem Masterbatchanteil die Destabilisierung der Schaumstruktur durch Verschmelzen, Verkleinerung, Platzen und Kollabieren der Schaumblasen verstärkt wird.

Diese Destabilisierung der Schaumstruktur wird bei nicht mischbaren unverträglichen Polymerblends im Wesentlichen auf zwei Einflussgrößen zurückgeführt. Als eine Ursache wird die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. die Verkürzung der Desorptionszeit angesehen [96, 207, 209]. Dies wird durch einen

effektiveren Transport von Molekülen an den Phasengrenzen sowie durch eine schnellere Diffusion von Gasen innerhalb einer der beiden Phasen (falls zutreffend) verursacht. Ob sich der Transport von CO_2 an der Phasengrenze zwischen ABS und LDPE ändert, kann aufgrund fehlender Messungen nicht beurteilt werden. Allerdings ist eine schnellere Diffusion und damit eine kürzere Desorptionszeit mit steigendem Masterbatchanteil wahrscheinlich. So nimmt mit steigendem Masterbatchanteil die Anzahl der LDPE-Partikel zu (s. Abbildung 6.22), wodurch anhand der Desorptionszeiten von ABS und LDPE (s. Abbildung 7.7 (b)) nachvollzogen werden kann, dass mehr LDPE in den Kunststofftropfen die gemittelte Desorptionszeit verkürzt. Da allerdings die Desorptionszeiten im Vergleich zu den Abkühlzeiten bereits sehr kurz sind, wird dieser Einfluss als eher gering eingestuft. Als zweite Ursache für die Destabilisierung der Schaumstruktur wird die abnehmende Stabilität der Polymerschmelze angesehen [104, 208, 211]. Die Viskosität kann als Maß für die Stabilität einer Polymerschmelze herangezogen werden und sollte hoch genug sein, um das Kollabieren der Schaumblasen zu verhindern [105, 113, 114]. Während der Wachstumsphase der Schaumblasen werden die Wände zwischen den Schaumblasen equibiaxial gedehnt, weshalb die transiente equibiaxiale Dehnviskosität in diesem Zusammenhang die relevante Viskosität ist [84, 114]. Liegen jedoch für den zu schäumenden Kunststoff keine Daten zur transienten equibiaxialen Dehnviskosität vor, kann die Scherviskosität als Maß verwendet werden. Einige Untersuchungen zeigen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen einer abnehmenden Scherviskosität und einer zunehmenden Destabilisierung der Schaumstruktur [113–115, 205]. Abbildung 7.11 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Scherviskosität für den Kunststoff ABS sowie für zwei Polymerblends aus ABS und LDPE in Abhängigkeit von der Temperatur. Als Schergeschwindigkeit wurde 100 s^{-1} gewählt⁴. Die temperaturbedingte Abnahme aller geschäumten Tropfenvolumina beträgt im Mittel $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ K}^{-1}$, während die Abnahme

⁴ Während des Schäumens kann die Gesamtverformung der Polymerschmelze mit einer Dehnung (Hencky-Dehnung) von 3 bis 4 abgeschätzt werden [84] was bei einer mittleren Zeitspanne des Schäumens von 20 ms einer Dehn- bzw. Schergeschwindigkeit von etwa 150 s^{-1} bis 200 s^{-1} entspricht. Da die Messungen nur bei diskreten Schergeschwindigkeiten durchgeführt wurden, wurde der am nächsten liegende Wert gewählt.

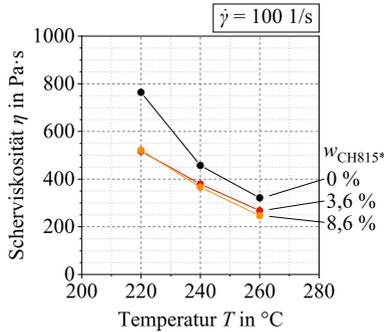


Abbildung 7.11: Scherviskosität für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815^*} in Abhängigkeit der Temperatur. Die Scherviskositäten sind Abbildung 6.16 entnommen. Die Masterbatchanteile $w_{CH815^*} = 3,6\%$ und $w_{CH815^*} = 8,6\%$ sind vergleichbar mit den Masterbatchanteilen $w_{CH815} = 4\%$ und $w_{CH815} = 10\%$ (s. Kapitel 6.3).

durch einen steigenden Masterbatchanteil im Mittel $48,6 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \%^{-1}$ beträgt (s. Abbildung 6.12). Der Vergleich dieser beiden Einflüsse auf das geschäumte Tropfenvolumen mit der jeweiligen Änderung der Scherviskosität zeigt zwar eine deutliche Abnahme der Scherviskosität mit steigender Temperatur, jedoch eine zu geringe Abnahme der Scherviskosität mit steigendem Masterbatchanteil. So ist zwischen den Masterbatchanteilen des Masterbatchs CH815* von 4 % und 10 % nahezu keine Abnahme der Scherviskosität zu beobachten. Eine solche Diskrepanz stellten auch Wan et al. [207] und Zhang et al. [210] für nicht mischbare unverträgliche Polymerblends fest, woraus sie schlossen, dass eine Veränderung der Scherviskosität und damit der Stabilität der Polymerschmelze nicht die Ursache für einen reduzierten Aufschäumgrad sein kann. Die Übertragbarkeit einer Scherviskosität auf eine äquivalente Dehnviskosität könnte jedoch bei einigen Polymerblends an ihre Grenzen stoßen. So zeigte Stange, dass der Aufschäumgrad nur dann mit einer äquivalenten transienten Scherviskosität korreliert, wenn die transiente Dehnviskosität keine signifikante Dehnverfestigung zeigt [104]. Ebenso ist ein gegenteiliger Einfluss denkbar: Wird die Polymerschmelze durch Grenzflächen mit geringer physikalischer Wechselwirkung geschwächt, sinkt die maximal ertragbare Dehnung und es kommt zum Beispiel zum vorzeitigen Versagen von Wänden zwischen den Schaumblasen. Dies vermuten auch Zhang et al.

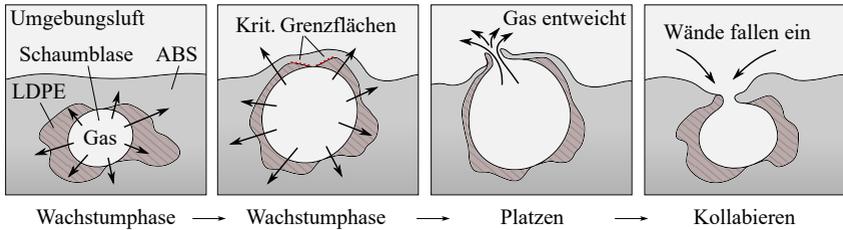


Abbildung 7.12: Schematische Darstellung der Wachstumsphase einer Schaumblase im Polymerblend ABS+LDPE. Aufgrund der Grenzflächen zwischen ABS und LDPE, die nur eine geringe physikalische Wechselwirkung aufweisen, platzt die Schaumblase ab einer bestimmten Größe. Dabei entweicht das enthaltene Gas, wodurch die Schaumblase kollabiert.

bei ihren nicht mischbaren unverträglichen Polymerblends [211]. Von dem Polymerblend ABS+LDPE ist bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften durch die Zumischung von LDPE deutlich reduziert werden [189, 190]. Dementsprechend wird der Einfluss von LDPE auf das geschäumte Tropfenvolumen auf die Verringerung der Stabilität der Polymerschmelze zurückgeführt. Dieser Einfluss ist in Abbildung 7.12 veranschaulicht. Während sich eine Schaumblase ausdehnt, wird die Wand zwischen der Umgebung und der Schaumblase immer dünner. Dies führt zu einer zunehmenden Dehnung der Grenzflächen zwischen ABS und LDPE. An diesen Grenzflächen reißt die Polymerschmelze auf, wodurch Gas aus der Schaumblase entweicht und die Schaumblase kollabiert. Aufgrund dieser zusätzlichen Verringerung der Stabilität einer Polymerschmelze ist der Einfluss des LDPEs größer als der Einfluss der Düsentemperatur.

7.2.3 Aufschäumgrad

Der Aufschäumgrad einer Schaumstruktur errechnet sich aus dem Volumen der gasgefüllten Hohlräume und dem Volumen des nicht geschäumten Kunststoffes (s. Gleichung 2.22). Beide Volumina ändern sich zeitabhängig, weshalb der Aufschäumgrad nicht als konstante Größe betrachtet werden kann. So führt die Abkühlung auf Umgebungstemperatur zu einer Verkleinerung des Gasvolumens in

den Hohlräumen und dem Volumen des Kunststoffes, während eine Destabilisierung der Schaumstruktur mit einhergehendem Gasverlust zu einer weiteren irreversiblen Verkleinerung des Gesamtvolumens führt. Beim in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren erfahren daher die geschäumten Kunststofftropfen im Vergleich zu den nicht geschäumten Kunststofftropfen die größte zeitliche Volumenänderung. Diese Änderung kann anhand der HGK-Aufnahme der Parameterkombination mit einem Austrag von 100 %, einem Masterbatchanteil des Masterbatches CH815 von 6 % und einer Düsentemperatur von 240 °C näher betrachtet werden (s. Abbildung 6.3). Es ist zu beachten, dass die Bestimmung eines Tropfenvolumens auf Basis von HGK-Aufnahmen weniger genau ist als die im Kapitel 5.2 beschriebene Volumenbestimmung von Kunststofftropfen. Beispielsweise können bei HGK-Aufnahmen die Tropfen nur aus einer Perspektive betrachtet werden, weshalb diese Volumenbestimmung nur als Abschätzung angesehen werden sollte. Das Schäumen des neu entstehenden Kunststoffropfens beginnt gemäß Abbildung 6.3 etwa zum Zeitpunkt t_4 . Zu diesem Zeitpunkt kann aus der projizierten Fläche und Länge des Tropfens mit Gleichung 5.1 ein Tropfenvolumen von etwa $0,021 \text{ mm}^3$ berechnet werden. Dieses Tropfenvolumen ist etwas größer als das Tropfenvolumen von nicht geschäumten Tropfen bei einer Düsentemperatur von 240 °C, das etwa $0,019 \text{ mm}^3$ groß ist (s. Abbildung 6.12), nähert sich diesem Tropfenvolumen jedoch unter Berücksichtigung der temperaturbedingten Schwindung recht genau an. Je nach betrachtetem geschäumten Kunststofftropfen kann zu einem späteren Zeitpunkt ein Tropfenvolumen von etwa $0,032 \text{ mm}^3$ bis $0,035 \text{ mm}^3$ berechnet werden. Geschäumte Tropfen mit der gleichen Parameterkombination weisen jedoch im abgekühlten Zustand nur ein mittleres Tropfenvolumen von etwa $0,029 \text{ mm}^3$ auf (s. Abbildung 6.12). Dieser Unterschied kann nicht allein durch die temperaturbedingte Schwindung des Tropfenvolumens erklärt werden (s. Kapitel 7.1.2), sondern ist als weiterer Beleg für eine Destabilisierung der Schaumstruktur bei dieser Parameterkombination zu werten. Auf Basis dieser drei zu unterschiedlichen Zeitpunkten ermittelten Tropfenvolumina lässt sich die zeitliche Entwicklung des Tropfenvolumens von geschäumten und nicht geschäumten Kunststofftropfen ableiten. Diese Entwicklung kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden, die in Abbildung 7.13 idealisiert dargestellt sind. Unabhängig vom Prozess des Schäumens

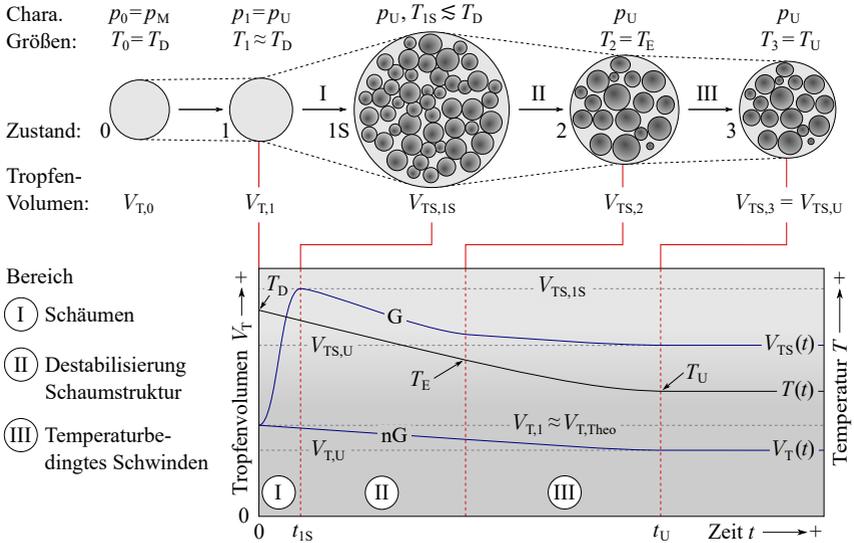


Abbildung 7.13: Trennung der zeitlichen Entwicklung des Tropfenvolumens von geschäumten (G) und nicht geschäumten (nG) Kunststofftropfen in verschiedene Bereiche. Dabei durchlaufen nicht geschäumte Kunststofftropfen nur Bereich III. Schematisch dargestellt ist die Volumenänderung des Tropfenvolumens V_T bzw. des geschäumten Tropfenvolumens V_{TS} ausgehend vom Zustand in der Austrageinheit bzw. Düse (Index 0) über den Zustand nach dem Austragen aus der Düse (Index 1) bis zur Abkühlung auf Umgebungstemperatur (Index U). Diesen Tropfenvolumina sind die charakteristischen Größen Druck p und Temperatur T zugeordnet. Hervorzuheben sind der Massedruck p_M , die Düsensetemperatur T_D und die Temperatur bei Erstarren der beiden Kunststoffe T_E .

dehnen sich Kunststofftropfen nach dem Austragen aufgrund der Druckreduktion vom Massedruck auf den Umgebungsdruck etwas aus, wobei diese Volumenänderung nicht sehr groß ausfällt (s. Kapitel 7.1.1). Kunststofftropfen ohne chemisches Treibmittel weisen unmittelbar nach dem Austragen ein größeres Volumen auf als nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur. Dieser Volumenunterschied kann allein durch die temperaturbedingte Schwindung (Bereich III) erklärt werden (s. Kapitel 7.1.2). Kunststofftropfen mit chemischen Treibmittel schäumen nach dem Austragen zunächst innerhalb weniger zehn Millisekunden auf ihr maximales Volumen auf (Bereich I). Anschließend findet über mehrere hundert Millisekunden eine Destabilisierung der Schaumstruktur statt (Bereich

II)⁵, die zu einer Verringerung des Tropfenvolumens führt. Diese Destabilisierung der Schaumstruktur ist keine inhärente Eigenschaft des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren, sondern ist auf die hohen Düsentemperaturen nach dem Prozess des Schäumens und auf den nicht mischbaren unverträglichen Polymerblend ABS+LDPE zurückzuführen (s. Kapitel 7.2.2). Banerjee und Ray [114] und Park et al. [112] weisen darauf hin, dass nach der Erstarrung des Kunststoffes die Verkleinerung des Gasvolumens in den Hohlräumen von der Schwindung des Kunststoffes entkoppelt ist. Auch die Destabilisierung der Schaumstruktur endet mit Beginn der Erstarrung, sodass ab diesem Zeitpunkt von einer reduzierten Schwindung der geschäumten Tropfenvolumina auszugehen ist, die der temperaturbedingten Schwindung nicht geschäumter Tropfen ähnlich ist (Bereich III). Ausgehend von dieser zeitlichen Entwicklung des Tropfenvolumens kann der Aufschäumgrad von Kunststofftropfen durch

$$\Phi_S^A(t) = \frac{V_G(t)}{V_K(t)} = \frac{V_{TS}(t) - V_T(t)}{V_T(t)} = \frac{V_{TS}(t)}{V_T(t)} - 1 \quad (7.25)$$

mit dem nicht geschäumten Tropfenvolumen V_T und dem geschäumten Tropfenvolumen V_{TS} ausgedrückt werden. Ausgehend von den aus den HGK-Aufnahmen ermittelten Tropfenvolumina beträgt der Aufschäumgrad für die entsprechende Parameterkombination zum Zeitpunkt t_{1S} etwa 50 % bis 70 % und zum Zeitpunkt t_U etwa 50 %. Es ist davon auszugehen, dass es beim in situ Schäumen mit einem beliebigen MEX-Verfahren einen Unterschied macht, ob sich die Kunststoffstränge (FFF-Verfahren) bzw. Tropfenketten (AKF-Verfahren) nach dem Ablegen durch den Prozess des Schäumen unmittelbar berühren oder ob zwischen ihnen Lücken verbleiben. Im ersten Fall kann die additiv gefertigte geschäumte Struktur durch die Verschweißung der Kunststoffstränge bzw. Tropfenketten als Ganzes temperaturbedingt schwinden, während im zweiten Fall die Lücken bestehen bleiben oder sich durch die Schwindung sogar noch vergrößern können. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist daher der sich zum Zeitpunkt t_{1S}

⁵ Je nach Düsentemperatur kann die Destabilisierung der Schaumstruktur auch schon während des Schäumens beginnen (s. Abbildung 6.8)

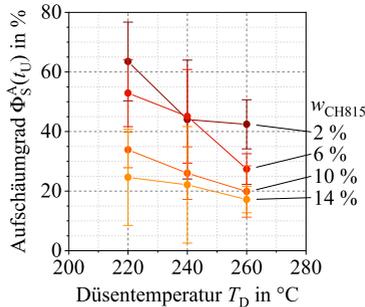


Abbildung 7.14: Mittlerer Aufschäumgrad zum Zeitpunkt t_U (s. Abbildung 7.13) für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit der Düsentemperatur. Für die Berechnung wurden alle Tropfenvolumina unabhängig vom untersuchten Austrag verwendet. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

einstellende Aufschäumgrad von größerem Interesse als der im abgekühlten Zustand ermittelte Aufschäumgrad. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse kann jedoch nur ein Aufschäumgrad im abgekühlten Zustand exakt bestimmt werden. Dieser Aufschäumgrad kann als untere Grenze angesehen werden und ist für die untersuchten Düsentemperaturen und Masterbatchanteile des Masterbatches CH815 in Abbildung 7.14 dargestellt. Dabei wird die etwas höhere Schwindung des Polymerblends aus ABS und LDPE (s. Abbildung 7.4) vernachlässigt und für die Berechnung des Aufschäumgrads als nicht geschäumtes Tropfenvolumen jenes Volumen verwendet, das von Kunststofftropfen ohne enthaltenen Masterbatch eingenommen wird.

Der Einfluss des Masterbatchanteils auf den Aufschäumgrad ist deutlich erkennbar und lässt sich durch den destabilisierenden Einfluss eines nicht mischbaren unverträglichen Polymerblends auf die Schaumstruktur erklären (s. Kapitel 7.2.2). Ein derart negativer Einfluss des Masterbatchanteils wurde beim in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren bisher nicht beobachtet. Dies kann sicherlich damit erklärt werden, dass der eingängige Zusammenhang *mehr Treibmittel gleich höherer Aufschäumgrad* bei Verwendung von TEMs und physikalischen Treibmitteln ohne große Einschränkungen gilt und die Verwendung dieser Treibmittel die bisher am meisten untersuchten Herstellungsansätze darstellen. Weiterhin führt eine Erhöhung der Düsentemperatur zu einer deutlichen Abnahme

des Aufschäumgrads, was aufgrund der unterschiedlich langen Abkühlzeiten und Zeitpannen des Schäumens auch auf eine Destabilisierung der Schaumstruktur zurückgeführt werden kann (s. Kapitel 7.2.2). Ein solcher Einfluss konnte auch beim in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren beobachtet werden, wenngleich Begründungen auf der Basis physikalischer Einflussgrößen fehlten [153, 154]. Von besonderem Interesse ist hier die Untersuchung von Dugad et al., die ABS-Filamente mit dem physikalischen Treibmittel CO₂ sättigten und deren Düsentemperaturen den in dieser Arbeit untersuchten Düsentemperaturen ähnlich waren [154]. Auch sie stellten eine Abnahme des Aufschäumgrads mit steigender Düsentemperatur fest und erreichten den höchsten Aufschäumgrad bei einer Düsentemperatur von 180 °C. Dies deutet darauf hin, dass die optimale Temperatur für das Schäumen von ABS unterhalb der optimalen Temperatur für die additive Fertigung (oberhalb 240 °C) liegt [18, 23]. Anzumerken ist, dass solche Messungen beim AKF-Verfahren nicht durchgeführt werden können, da eine Düsentemperatur unter 190 °C aufgrund der maschinenseitigen Begrenzung des Massedrucks nicht einstellbar ist [23]. Im Gegensatz zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren kann beim in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren kein Einfluss des Volumenstroms auf den Aufschäumgrad festgestellt werden. Beim AKF-Verfahren wird der Volumenstrom neben der Verschlussfrequenz durch den Austrag bestimmt, der, wie in Kapitel 7.2.2 gezeigt, keinen Einfluss auf den Aufschäumgrad hat. Dieser Unterschied kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass im Gegensatz zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren der Schritt der Bildung bzw. des Lösens von Gas und der Schritt des Schäumens zeitlich und örtlich voneinander getrennt sind (s. Kapitel 7.2.1). Dadurch steht jedem einzelnen Kunststofftropfen proportional die gleiche Menge an gelöstem Treibmittel zur Verfügung und die Randbedingungen, wie zum Beispiel gleiche Starttemperatur, werden durch eine Änderung des Volumenstroms nicht beeinflusst. Diese Unabhängigkeit vom Volumenstrom erleichtert die Prozessführung und kann daher als Vorteil angesehen werden. Insgesamt liegen alle Aufschäumgrade des in situ Schäumens mit dem AKF-Verfahren in dem für das Schäumen mit chemischen Treibmitteln üblichen Bereich, der nach Eaves zwischen 25 % und 80 % liegt [125]. Für das In-situ-Schäumen mit dem FFF-Verfahren wurden

bisher nur Aufschäumgrade von Kunststoffsträngen ermittelt, die mit physikalischen Treibmitteln geschäumt wurden. Die dabei erzielten Aufschäumgrade liegen je nach Parameterkombination im Bereich von 30 % bis 500 % [152–154] und damit erwartungsgemäß im Mittel höher als beim Schäumen mit chemischen Treibmitteln.

7.3 Entwicklung des Füllgrads

7.3.1 Bereiche unterschiedlicher Volumenfüllung

Anhand der für alle untersuchten Parametersätze gleichen Dichtezunahme mit steigendem Austrag in den Abbildungen 6.31 und 6.32 lässt sich erkennen, dass durch Variation der Prozessparameter Schichthöhe, Formfaktor und Austrag gezielt Strukturen bestimmter Dichte hergestellt werden können. Es wird deutlich, dass für jede Kombination von Schichthöhe und Formfaktor prinzipiell jede Dichte erreichbar ist, solange der Austrag entsprechend angepasst wird. Diese Beobachtung hat Implikationen für das bisherige Verständnis der Prozessparameter im AKF-Verfahren. So führt nach Hentschel et al. eine Verringerung des Formfaktors zu einer Erhöhung der Dichte [19]. Nach Charlon und Soulestin führt eine Verringerung der Schichthöhe ebenfalls zu einer Erhöhung der Dichte [23]. Daraus wurde gefolgert, dass der Formfaktor und die Schichthöhe verringert werden müssen, um eine Dichte zu erreichen, die der des verwendeten Kunststoffes nahe kommt. Wie die Dichtebestimmung an den Quadern zeigt, ist dies nicht unbedingt der Fall, wenn auch der Austrag berücksichtigt wird (s. Abbildung 6.31). Die drei Prozessparameter Schichthöhe, Formfaktor und Austrag sind daher als ein Parametersatz zu betrachten, dem eine bestimmte Dichte zugeordnet werden kann. Mit Hilfe der Dichte des Kunststoffes ABS in dem Zustand, in dem die Dichte von Probekörpern bestimmt wird (normalerweise unter Laborbedingungen), kann auch ein bestimmter Füllgrad für einen Parametersatz

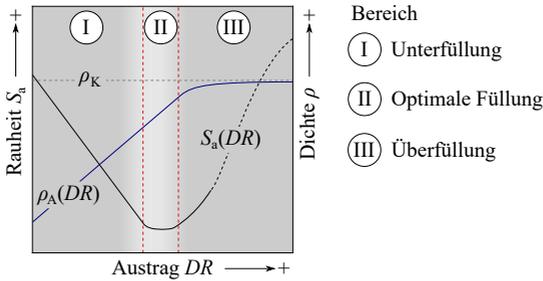


Abbildung 7.15: Drei voneinander abgrenzbare Bereiche der Volumenfüllung, in denen sich die Dichte der additiv gefertigten Strukturen ρ_A und deren Rauheit mit steigendem Austrag unterschiedlich verändern. Die Dichte der additiv gefertigten Strukturen ist nach oben durch die Dichte des Kunststoffes ρ_K begrenzt. Die optimale Füllung liegt bei minimaler Rauheit.

berechnet werden⁶. Der Füllgrad ist ein Maß dafür, zu welchem Anteil ein vorgegebenes Volumen mit Material (Kunststoff) gefüllt ist (s. Gleichung 2.4). Ein Füllgrad unter 100 % impliziert das Vorhandensein von prozessbedingten Poren im zu füllenden Volumen. Je nach Höhe des Füllgrads können verschiedene Bereiche unterschieden werden, die in Abbildung 7.15 anhand ihrer Dichte und Rauheit voneinander abgegrenzt sind. So lassen sich anhand der Dichte der Quader für einen beliebigen Parametersatz zwei Bereiche unterscheiden, in denen sich der Verlauf der Dichte mit steigendem Austrag unterschiedlich verhält (s. Abbildungen 6.31 und 6.32). Im größeren Bereich ist die Dichte proportional zum Austrag, während im kleineren Bereich mit steigendem Austrag eine asymptotische Annäherung an einen bestimmten Dichtewert zu beobachten ist. Bei Betrachtung der Oberflächenrauheit in den Abbildungen 6.27 und 6.29 können drei Bereiche unterschieden werden. In den beiden größeren Bereichen nimmt die Rauheit mit steigendem Austrag zu bzw. ab, während in einem dritten, kleineren Bereich eine Änderung des Austrags nur zu einer geringen Änderung der

⁶ Probekörper befinden sich über eine längere Zeitspanne im beheizten Bauraum. Es wird daher angenommen, dass ein durch hohe Abkühlgeschwindigkeiten der Tropfenketten vergrößertes freies Volumen durch physikalische Alterung wieder abgebaut wird und sich ein freies Volumen einstellt, das dem Zustand bei gleichgewichtsnaher Abkühlung entspricht.

Rauheit führt. Diese drei Bereiche werden im Folgenden als Unterfüllung (I), optimale Füllung (II) und Überfüllung (III) bezeichnet und zunächst anhand von nicht geschäumten Strukturen näher betrachtet, um anschließend die Übertragbarkeit auf geschäumte Strukturen zu überprüfen. Dabei sind Unterfüllung und Überfüllung aus dem FFF-Verfahren bekannte Bezeichnungen für den Füllgrad einer additiv gefertigten Struktur [160, 212].

Im ersten Bereich, der sogenannten Unterfüllung, kann die additiv gefertigte Mikrostruktur als eine Art Gitter aufgefasst werden, in dem die Tropfenketten in gleichmäßigen Abständen angeordnet sind und sich über die Schichten hinweg kreuzen. Dabei liegen die Tropfenketten auf den vorgesehenen Druckbahnen, berühren sich jedoch nur in Aufbaurichtung und nicht innerhalb einer Schicht. Dies kann anhand der Mikrostruktur des Parametersatzes LT200DAR14 in Abbildung 6.19 (a) nachvollzogen werden. Diese Mikrostruktur ist vergleichbar mit einer additiv gefertigten Struktur, bei der die Füllung einen Slicer-Füllgrad von weniger als 100 % und ein gradliniges Muster (engl.: Rectilinear Pattern) aufweist [14, 213]. Im Bereich der Unterfüllung nimmt die Oberflächenrauheit mit steigendem Austrag proportional ab (s. Abbildung 6.27). Dieser Zusammenhang lässt sich durch die gitterartige Mikrostruktur erklären und wird in Abbildung 7.16 anhand verschiedener Austräge veranschaulicht. Bei der Berechnung der mittleren arithmetischen Höhe (S_a) werden die einzelnen Höhenwerte über die Fläche gemittelt. Im idealisierten Fall sind dies die Höhenwerte der obersten Tropfenketten und der Tropfenketten einer darunter liegenden Schicht. Durch die Vergrößerung des Austrags dehnen sich die Tropfenketten nur in die Lücken zwischen den Tropfenketten aus, da die Schichthöhe durch den Verfahrenweg der Anlage festgelegt ist. Dadurch verringert sich die Anzahl der Höhenwerte der darunter liegenden Schicht, sodass sich die mittlere arithmetische Höhe zu kleineren Werten hin entwickelt. Während die Oberflächenrauheit im Bereich der Unterfüllung mit steigendem Austrag abnimmt, nimmt die Dichte mit steigendem Austrag zu (s. Abbildung 6.31). Die Dichte eines Körpers ist das Verhältnis seiner Masse zum Gesamtvolumen. Das Gesamtvolumen eines additiv gefertigten Probekörpers wird durch den Nutzer vorgegeben, woraufhin in der additiven Fertigung entlang der Oberfläche dieses Gesamtvolumens eine Druckbahn als

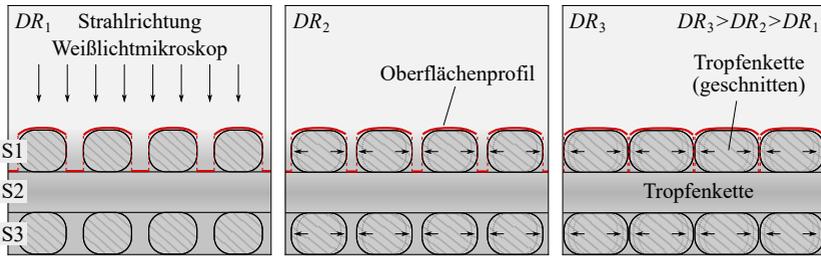


Abbildung 7.16: Idealisiertes Oberflächenprofil (rote Linie) einer additiv gefertigten Struktur im Bereich der Unterfüllung. In diesem Bereich berühren sich die Tropfenketten innerhalb der Schichten nicht. Das Oberflächenprofil wird mit einem konfokalen Weißlichtmikroskop aufgenommen und die Rauheit idealisiert aus den Höhenwerten der obersten (S1) und einer darunter liegenden Schicht (S2) berechnet. Mit steigendem Austrag DR nimmt der Abstand zwischen den Tropfenketten ab und damit auch die Anzahl der gemessenen Höhenwerte der darunter liegenden Schicht.

Rand platziert wird. Daher ist das Gesamtvolumen eines Probekörpers unveränderlich. Im Gegensatz dazu nimmt das Volumen der einzelnen Kunststofftropfen mit steigendem Austrag proportional zu (s. Gleichung 7.1). Unter der Annahme, dass das spezifische Volumen der ausgetragenen Tropfen unabhängig vom Austrag ist, nimmt die Masse der Kunststofftropfen mit steigendem Austrag proportional zu und damit auch die Masse von Probekörpern. Sowohl für die Dichte als auch für die Oberflächenrauheit ist dieser lineare Zusammenhang gegeben, solange sich der Kunststoff noch frei in die Lücken zwischen den Tropfenketten ausdehnen kann.

Im zweiten Bereich, der sogenannten optimalen Füllung, berühren sich die Tropfenketten innerhalb einer Schicht und die gitterartige Mikrostruktur verschwindet. Abbildung 6.19 (b) zeigt eine Mikrostruktur aus diesem Bereich. Die einzelnen Druckbahnen bzw. Tropfenketten können noch voneinander unterschieden werden, da sich zwischen den einzelnen Tropfenketten prozessbedingte Poren in regelmäßigen Abständen befinden. In diesem Bereich ändert sich die Oberflächenrauheit mit steigendem Austrag nur wenig (s. Abbildung 6.27). Die Ursache hierfür ist in Abbildung 7.17 veranschaulicht. Durch den anfänglichen Kontakt der Tropfenketten innerhalb einer Schicht entstehen prozessbedingte Poren zwischen den Tropfenketten. In diese prozessbedingten Poren wird nun weiterer

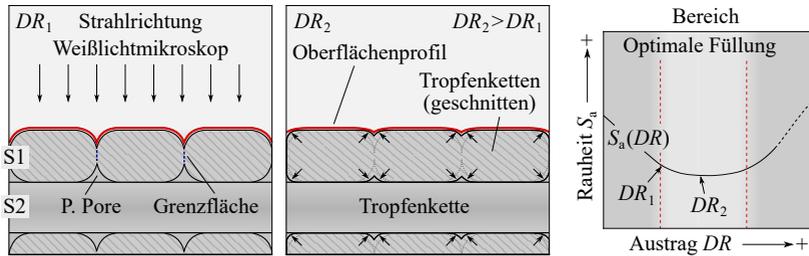


Abbildung 7.17: Idealisiertes Oberflächenprofil (rote Linie) einer additiv gefertigten Struktur im Bereich der optimalen Füllung. In diesem Bereich berühren sich die Tropfenketten innerhalb der Schichten wodurch prozessbedingte Poren an den Grenzflächen entstehen. Das Oberflächenprofil wird mit einem konfokalen Weißlichtmikroskop aufgenommen und die Rauheit aus den Höhenwerten der obersten Schicht (S1) berechnet. Mit steigendem Austrag DR wird mehr Kunststoff in die Poren gepresst, wodurch das Oberflächenprofil verflacht und die Rauheit etwas abnimmt.

Kunststoff gepresst, wodurch die Rauheit etwas verringert wird. Dadurch werden die Kontaktflächen zwar etwas abgeflacht, der Einfluss auf die mittlere arithmetische Höhe ist jedoch gering, da diese Kontaktflächen nur einen geringen Anteil an der Gesamfläche ausmachen. Im Bereich der optimalen Füllung, dem über die Rauheit ein Austragsbereich zugeordnet werden kann, nimmt die Dichte von Probekörpern mit steigendem Austrag weiter zu. So liegt der Bereich der optimalen Füllung beim Parametersatz LT200DAR14 in einem Austragsbereich von etwa 74 % bis 78 % (s. Abbildung 6.28). In diesem Bereich ist jedoch keine Abweichung der Proportionalität zwischen Dichte und Austrag festzustellen (s. Abbildung 6.31). Daher kann der Bereich der optimalen Füllung nicht anhand der Dichteänderung identifiziert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass in diesem Bereich hauptsächlich die prozessbedingten Poren verkleinert werden, das Gesamtvolumen eines Probekörpers jedoch konstant bleibt. Folglich kann die Dichteänderung auch nicht zur Bestimmung des Beginns des dritten Bereichs (Überfüllung) herangezogen werden.

Im dritten Bereich, der sogenannten Überfüllung, kann sich der Kunststoff weder in freie Lücken ausdehnen, noch kann er ohne erheblichen äußeren Druck in verbliebene prozessbedingte Poren gepresst werden. Mit steigendem Austrag nimmt dieser äußere Druck zwar zu, wodurch die verbliebenen prozessbedingten Poren

weiter verkleinert werden können, allerdings dehnt sich der Kunststoff dann auch in Bereiche aus, die zu diesem Zeitpunkt nicht gefüllt werden sollen. Dies hat zur Folge, dass sich während des Prozesses der additiven Fertigung an verschiedenen Stellen zu viel Kunststoff ansammelt und somit das Gesamtvolumen eines Probekörpers nicht mehr konstant bleibt. Spätestens an dem Punkt, an dem rechnerisch so viel Kunststoff ausgetragen wird, wie in das Gesamtvolumen passt, kann kein weiterer Kunststoff mehr in das vorgegebene Gesamtvolumen gefüllt werden. Diese Vergrößerung des Gesamtvolumens ist an dem in Abbildung 6.18 (c) dargestellten Quader zu erkennen. Die Vergrößerung erfolgt nicht gleichmäßig und führt im kleinen Maßstab zu konkaven und konvexen Oberflächen. Dadurch nimmt die Oberflächenrauheit mit zunehmenden Austrag zu (s. Abbildung 6.27). Auch Butt et al. konnten für das FFF-Verfahren im Bereich der Überfüllung eine Zunahme der Rauheit mit steigendem Volumenstrom feststellen und wiesen darauf hin, dass die Herstellung solcher Strukturen nicht sinnvoll ist [160]. Da die Dichte von additiv gefertigten Strukturen die Dichte des Kunststoffs nicht überschreiten kann, muss die Proportionalität zwischen Dichte und Austrag in eine asymptotische Annäherung an die Dichte des Kunststoffs (ABS) übergehen. Im Bereich der Überfüllung nehmen deshalb Masse und Gesamtvolumen gleichermaßen zu. Trotz Überfüllung kann in einer additiv gefertigten Struktur noch Porosität vorhanden sein (s. Abbildung 6.19 (c)). Dies liegt an der Funktionsweise der kunststoffbasierten additiven Fertigung, bei der die abgerundeten Kunststoffstränge bzw. Tropfenketten an den Grenzflächen zu prozessbedingten Poren führen, die ohne erheblichen äußeren Druck nicht verkleinert werden können [14, 31]. Obwohl der Füllgrad im Bereich der Überfüllung sehr hohe Werte annehmen kann, ist dieser Bereich aufgrund der Vergrößerung des Gesamtvolumens verfahrenstechnisch nicht relevant (s. Kapitel 7.3.2).

Die drei Bereiche Unterfüllung, optimale Füllung und Überfüllung finden sich auch bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen. Im Bereich der Unterfüllung verhalten sich Dichte und Austrag weiterhin proportional zueinander (s. Abbildung 6.32). Dabei weisen die additiv gefertigten geschäumten Strukturen bei gleichem Austrag den gleichen Dichtewert auf wie die nicht geschäumten Strukturen. Dies ist nicht unerwartet, da das Tropfenvolumen nach Gleichung 7.1 proportional mit steigendem Austrag zunimmt, keine Abweichung der geschäumten

Tropfenvolumina von diesem Zusammenhang beobachtet werden kann (s. Kapitel 7.2.2) und es für die Dichtebestimmung von Probekörpern unerheblich ist, welches Volumen die Kunststofftropfen nach dem Austragen einnehmen, solange das Gesamtvolumen konstant bleibt. Es ist davon auszugehen, dass auch die Oberflächenrauheit mit steigendem Austrag proportional abnimmt. Dies ist jedoch aufgrund von Messfehlern nicht eindeutig nachweisbar (s. Abbildung 6.29). Der Bereich der optimalen Füllung kann auch bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen durch die minimale Oberflächenrauheit eingegrenzt werden. Im Gegensatz zu den additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen befindet sich dieser Bereich jedoch bei geringeren Austrägen und erstreckt sich über einen größeren Austragsbereich. So beträgt dieser Austragsbereich je nach Parametersatz etwa 6 %P bis 9 %P, während er bei nicht geschäumten Strukturen bei etwa 3 %P bis 4 %P liegt (s. Abbildung 6.30 und 6.28). Beim Vergleich dieser beiden unterschiedlich großen Austragsbereiche zeigt sich, dass die prozessbedingten Poren der additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen bei Erreichen der optimalen Füllung (Anfangsbereich) in etwa gleich groß sind. Dies kann anhand der Mikrostrukturen in Abbildung 6.19 (b) und Abbildung 6.20 (b) nachvollzogen werden. Wie bei den nicht geschäumten Strukturen kann der Bereich der optimalen Füllung nicht anhand der Dichte bestimmt werden, da keine Abweichung von der Proportionalität zwischen der Dichte und dem Austrag auftritt. Die Erweiterung des Bereichs optimaler Füllung über einen größeren Austragsbereich und die proportionale Zunahme der Dichte mit steigendem Austrag sind ein Hinweis darauf, dass im Bereich der optimalen Füllung nicht nur die Größe der prozessbedingten Poren, sondern auch die der Schaumblasen reduziert wird. Hierfür sind verschiedene Ursachen denkbar. So können Schaumblasen in den Tropfenketten der unteren Schichten durch den destabilisierenden Einfluss neu ausgetragener Kunststofftropfen komprimiert werden. Beim in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren konnte in einigen Untersuchungen die Bildung einer kompakten Randschicht mit wenigen kleinen Schaumblasen um einzelne Kunststoffstränge nachgewiesen werden [152, 153, 155, 157, 158]. Zhang et al. begründeten dies mit dem erneuten Aufschmelzen der Randschicht durch neu abgelegte Kunststoffstränge [158]. Es ist aber auch denkbar, dass sich die Schaumblasen gar nicht erst auf ihre volle Größe ausdehnen, wenn der Raum

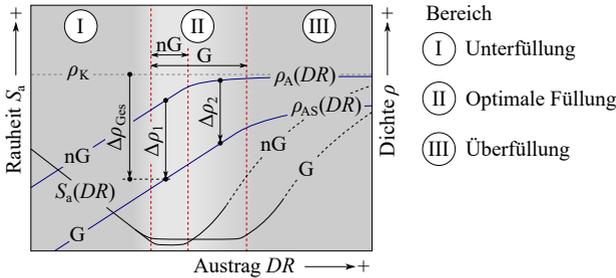


Abbildung 7.18: Die drei voneinander abgrenzbaren Bereiche der Volumenfüllung für additiv gefertigte geschäumte (G) und nicht geschäumte (nG) Strukturen. Die Bereiche der Unterfüllung und der optimalen Füllung sind so ineinander geschoben, dass die Anfangsbereiche optimaler Füllung übereinstimmen. Je nach Bereich der Volumenfüllung ändern sich die Dichte der additiv gefertigten Struktur ρ_A bzw. der additiv gefertigten geschäumten Struktur ρ_{AS} und deren Rauheit mit steigendem Austrag unterschiedlich. Die Dichte der additiv gefertigten Struktur ist nach oben durch die Dichte des Kunststoffes ρ_K begrenzt. Zwischen den beiden Strukturen lassen sich Dichteunterschiede $\Delta\rho_1 > \Delta\rho_2$ ermitteln.

dafür nicht mehr zur Verfügung steht. Im Bereich der Überfüllung verhält sich die Volumenfüllung von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen ähnlich. So nimmt die Oberflächenrauheit mit steigendem Austrag zu (s. Abbildung 6.29), während sich die Dichte asymptotisch einem Grenzwert annähert (s. Abbildung 6.32). Diese asymptotische Annäherung erstreckt sich tendenziell über einen größeren Austragsbereich und führt nicht zur Dichte des Kunststoffes ABS, da auch bei erheblicher Überfüllung noch Schaumblasen in der Mikrostruktur vorhanden sind (s. Abbildung 6.20 (c)). Dabei scheinen die Asymptoten mit steigendem Austrag zu geringeren Dichten hin abzufallen. Eine denkbare Ursache hierfür sind *geschützte Bereiche* im Inneren voluminöser Kunststoffropfen und damit auch *geschützte* Schaumblasen. So nimmt das Tropfenvolumen mit steigendem Austrag zu, wodurch sich das Verhältnis zwischen dem Volumen des Kunststoffropfens und dem durch die Düse beeinflussten Volumen beim Überstreifen von überfüllten Bereichen verändert.

Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen hinsichtlich der Auswirkungen der Volumenfüllung sind in Abbildung 7.18 zusammengefasst. Dabei sind die Bereiche

der Unterfüllung und der optimalen Füllung so ineinander geschoben, dass die Anfangsbereiche optimaler Füllung übereinstimmen. Dies dient nur zur Darstellung der unterschiedlichen Dichte bei optimaler Füllung. Im Allgemeinen sind die Austragsbereiche der optimalen Füllung bei gleichem Parametersatz nicht identisch. Die Bereiche der Unter- und Überfüllung unterscheiden sich nicht wesentlich, während sich der Bereich der optimalen Füllung bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen über einen größeren Austragsbereich erstreckt. Auch der Verlauf der Dichte mit steigendem Austrag ist im Wesentlichen identisch, wenngleich die additiv gefertigten geschäumten Strukturen nicht die Dichte des Kunststoffes erreichen. Durch den größeren Austragsbereich bei optimaler Füllung findet eine Verdichtung der Schaumstruktur mit steigendem Austrag statt.

7.3.2 Optimaler Füllgrad nicht geschäumter Strukturen

Viele Untersuchungen zur additiven Fertigung zielen auf eine Minimierung der Porosität ab und beschäftigen sich mit deren Größe sowie den Einflussgrößen auf die Porosität bzw. den Füllgrad [14–19, 23, 24, 35, 47]. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit und Festigkeit von einer geringen Porosität profitieren [22–24, 44–48]. Daraus lässt sich ein allgemeines Ziel formulieren: Der Füllgrad soll einen Wert von 100 % erreichen. Wie jedoch im Kapitel 7.3.1 gezeigt wird, ist ein Füllgrad von 100 % selbst bei einer Überfüllung nicht erreichbar. Neben diesem Ziel kann die Einhaltung des vorgegebenen Gesamtvolumens als Randbedingung angesehen werden. So ist es ein Vorteil der additiven Fertigung gegenüber anderen Fertigungsverfahren, endkonturnahe Bauteile herzustellen [1]. Jede Abweichung von der vorgegebenen Form oder dem Gesamtvolumen erfordert im Zweifelsfall eine Nachbearbeitung, die den Vorteil der additiven Fertigung untergräbt. Daraus lässt sich ein optimaler Füllgrad für nicht geschäumte Strukturen definieren: Er weist den höchstmöglichen Füllgrad auf, wobei die vorgegebene Form des Bauteils erhalten bleibt. Dass dieser optimale Füllgrad auch ohne explizite Benennung Ziel von Untersuchungen ist, zeigt zum Beispiel die Untersuchung von Hentschel et al., die durch visuelle Begutachtung von Oberflächen geeignete Parametersätze auswählten [60].

Eine solche Vorgehensweise erfordert jedoch Erfahrung und führt bei verschiedenen Personen zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Anhand der Oberflächenrauheit kann ein optimaler Füllgrad reproduzierbar eingegrenzt werden. Dabei handelt es sich jedoch nicht um einen scharf abgegrenzten Punkt, sondern um einen (kleinen) Bereich (s. Kapitel 7.3.1). Bei konstanter Schichthöhe und konstantem Formfaktor kann der Bereich optimaler Füllung für den Kunststoff ABS als Austragsbereich von 3 %P bis 4 %P angegeben werden. Ob der Anfangs- oder der Endbereich zu bevorzugen ist, kann anhand von Aspekten wie maximaler Dichte oder Prozessstabilität entschieden werden. So kann bei der verwendeten Anlage eine Standardabweichung des Austrags in der Größenordnung von 0,7 %P beobachtet werden (s. Anhang A). Nimmt die Oberflächenrauheit innerhalb dieser Standardabweichung deutlich zu, ist es aus Sicht der Prozessstabilität nicht sinnvoll, den Endbereich zu bevorzugen. Unter Abwägung der beiden genannten Aspekte wurde für alle Parametersätze ein optimaler Füllgrad ermittelt, der sich am höchstmöglichen Füllgrad orientiert und eine Rauheit von 15 μm nicht überschreitet (s. Abbildung 6.28). In Tabelle 7.2 sind diese optimalen Füllgrade durch einen kleinen Austragsbereich eingegrenzt und die jeweils zugehörigen Dichten, Porositäten und Füllgrade angegeben, die sich aus der Dichtebestimmung von Quadern ergeben (s. Abbildung 6.31). Aus dem Vergleich der einzelnen Parametersätze geht hervor, dass der optimale Füllgrad nicht immer den gleichen Wert annimmt. So weist der Parametersatz LT200DAR17 bei optimalem Füllgrad eine mittlere Dichte von $1,034 \text{ g cm}^{-3}$ auf. Um diese Dichte beispielsweise mit dem Parametersatz LT200DAR14 zu erreichen, muss ein Austrag von etwa 80 % eingestellt werden. Mit diesem Austrag befindet sich der Parametersatz LT200DAR14 jedoch deutlich im Bereich der Überfüllung (s. Abbildung 6.27). An diesem Beispiel wird deutlich, dass in Abhängigkeit von den Prozessparametern Schichthöhe, Formfaktor und Austrag unterschiedlich hohe optimale Füllgrade erreicht werden können. Zudem zeigen diese optimalen Füllgrade auch, dass die Vorhersagen von Charlon und Soulestin [23] und Hentschel et al. [19], wonach mit abnehmender Schichthöhe bzw. abnehmendem Formfaktor eine maximale Dichte erreicht werden kann, nicht zutreffen. Die Ursache für diese unterschiedlichen optimalen Füllgrade ist nicht abschließend geklärt. Es lässt sich jedoch eine Korrelation zwischen der Größe des optimalen Füllgrads

Tabelle 7.2: Austragsbereich für jeden untersuchten Parametersatz, in dem der optimale Füllgrad der additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen liegt. Darüber hinaus werden für jeden Parametersatz die in diesem Austragsbereich messbaren Größen Dichte, Porosität und Füllgrad (Mittelwerte) angegeben.

Parametersatz	Austrag	Dichte	Porosität	Füllgrad
	DR in %	ρ_A in g cm^{-3}	Φ_A in %	φ_A in %
LT150DAR14	31–32	0,934–0,953	10,2–8,4	89,8–91,6
LT200DAR11	44–45	0,955–0,973	8,1–6,4	91,9–93,6
LT200DAR14	76–77	1,000–1,008	3,8–3,1	96,2–96,9
LT200DAR17	112–113	1,033–1,035	0,7–0,4	99,3–99,6
LT250DAR14	147–148	1,024–1,026	1,6–1,4	98,4–98,6

und der Verformung der Kunststofftropfen nach dem Austragen aus der Düse feststellen [12], auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.

Die dreidimensionale Verformung von Kunststofftropfen nach dem Austragen aus der Düse und dem Ablegen auf die zuletzt gefertigte Schicht kann durch einen einfachen Faktor, den Verformungsfaktor U , ausgedrückt werden. Dieser Faktor gewichtet die Längenänderung und die Breitenänderung von Kunststofftropfen in Bezug auf die Schichthöhe bzw. die Druckbahnbreite gleich. Der Verformungsfaktor U ist dementsprechend definiert als

$$U = 0,5 \cdot \frac{L_T}{LT} + 0,5 \cdot \frac{B}{B_T} \quad (7.26)$$

mit der Länge der Kunststofftropfen L_T , der Breite bzw. dem Durchmesser der Kunststofftropfen B_T sowie der Schichthöhe LT und der Druckbahnbreite B . Für die Berechnung des Verformungsfaktors werden die Länge und die Breite von Kunststofftropfen in Abhängigkeit vom Austrag benötigt. Eine solche Beziehung für die Tropfenlänge kann aus HGK-Aufnahmen (s. Abbildungen 6.4 und 6.5) ermittelt werden, woraus sich die empirische Gleichung

$$L_T = 3,3 \cdot DR + 100 \quad (\text{bei } T_D = 260^\circ\text{C}) \quad (7.27)$$

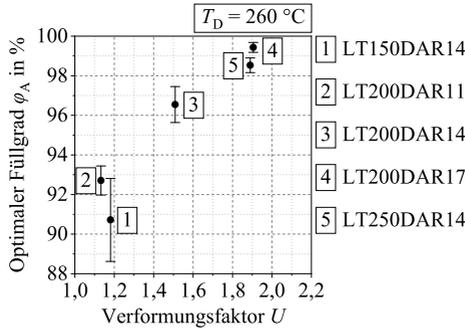


Abbildung 7.19: Optimaler Füllgrad aller untersuchten Parametersätze mit zugehörigem Verformungsfaktor. Der Verformungsfaktor berechnet sich aus der tatsächlichen Form der Kunststofftropfen in einer frei extrudierten Tropfenkette bei einer bestimmten Düsentemperatur T_D und der vorgesehenen Form eines Tropfens in der Mikrostruktur. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an, die sich aus der Standardabweichung der Dichte der nicht geschäumter Quader ergibt (s. Abbildung 6.31).

für die Tropfenlänge L_T in μm mit dem Austrag DR in % ergibt. Die mit dieser Gleichung berechenbaren Tropfenlängen entsprechen in guter Übereinstimmung den Tropfenlängen, die bei der Volumenbestimmung von Kunststoffropfen (s. Kapitel 5.2) ermittelt wurden. Die Breite von Kunststoffropfen kann aus der Länge und dem Volumen von Kunststoffropfen berechnet werden, wenn von einer zylindrischen Form ausgegangen wird, woraus sich die empirische Gleichung

$$B_T = 0,3 \cdot DR + 200 \quad (\text{bei } T_D = 260^\circ\text{C}) \tag{7.28}$$

für die Breite von Kunststoffropfen B_T in μm mit dem Austrag DR in % ergibt. Durch Einsetzen der Gleichungen 7.27, 7.28 und 2.2 in Gleichung 7.26 kann der Verformungsfaktor in Abhängigkeit von der Schichthöhe, dem Formfaktor und dem Austrag berechnet werden. Für alle untersuchten Parametersätze ist in Abbildung 7.19 der optimale Füllgrad mit zugehörigem Verformungsfaktor dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Verformungsfaktor die Größe des optimalen Füllgrads zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Verformung von Kunststoffropfen für eine hohe Volumenfüllung von Vorteil ist. Möglicherweise

führt eine starke Verformung dazu, dass sich der Kunststoff leichter ausdehnt und auch in kleine Lücken gepresst werden kann, wodurch die Größe der prozessbedingten Poren reduziert wird.

7.3.3 Optimaler Füllgrad geschäumter Strukturen

Das Konzept des optimalen Füllgrads lässt sich auch auf additiv gefertigte geschäumte Strukturen übertragen. Hierbei wird jedoch nicht die Minimierung der Porosität unter der Beibehaltung der vorgegebenen Form angestrebt, sondern die Füllung eines vorgegebenen Gesamtvolumens ausschließlich mit einer homogenen Schaumstruktur. Homogen bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Porosität der Schaumstruktur auf möglichst viele einzelne Schaumblasen aufgeteilt ist [95]. Da die prozessbedingten Poren in der Regel ein Netzwerk miteinander verbundener Poren bilden [14, 30], entsprechen sie nicht den Anforderungen an eine homogene Verteilung der Porosität und sollten möglichst klein werden bzw. verschwinden. Auf dieses Detail weisen auch Nofar et al. in ihrem Überblick über bisherige Ansätze zur Herstellung additiv gefertigter geschäumter Strukturen hin [135]. Sie betrachten Schaumblasen als erwünschte Poren und nennen als Ziel einer geeigneten Volumenfüllung die Verringerung der prozessbedingten Poren. Dementsprechend kann ein Füllgrad von 100 % so verstanden werden, dass in diesem Fall additiv gefertigte geschäumte Strukturen keine prozessbedingten Poren, sondern nur Schaumblasen enthalten.

Viele der bisher durchgeführten Untersuchungen zu additiv gefertigten geschäumten Strukturen verfolgten dieses Ziel und bezeichneten Mikrostrukturen, die qualitativ keine prozessbedingten Poren mehr enthalten, als optimal [143, 144, 146, 155, 156, 158]. In keiner dieser Untersuchungen wurde jedoch berücksichtigt, dass die Volumenfüllung in verschiedene Bereiche unterteilt werden kann. So kann der Zustand, in dem die prozessbedingten Poren verschwinden, bereits einer Überfüllung entsprechen. In den wenigen Untersuchungen, in denen Bauteile bzw. Probekörper dargestellt sind, ist qualitativ eine deutliche Abweichung von der vorgegebenen Form und dem Gesamtvolumen erkennbar [145–147, 153]. Nur in den Untersuchungen von Zarybnicka et al. [150] und Damanpack et al.

[149] wurde intensiver der Frage nachgegangen, welcher Volumenstrom zu einer geeigneten Volumenfüllung führt. Dazu reduzierten Zarybnicka et al. den Volumenstrom solange, bis die vorgegebene Form des digitalen Modells qualitativ erreicht wurde [150]. Entsprechend näherten sie sich einem optimalen Füllgrad aus dem Bereich der Überfüllung an (s. Kapitel 7.3.1). Im Gegensatz dazu betrachteten Damanpack et al. die Lücken zwischen den Kunststoffsträngen in einer additiv gefertigten geschäumten Struktur und erhöhten den Volumenstrom solange, bis diese Lücken verschwanden [149]. Dementsprechend näherten sich Damanpack et al. einem optimalen Füllgrad aus dem Bereich der Unterfüllung an. In beiden Untersuchungen wurde die Optimierung der Volumenfüllung jedoch nur qualitativ durchgeführt. Im Folgenden wird stattdessen die Vorgehensweise aus Kapitel 7.3.2 bzw. 7.3.1 verwendet, um einen optimalen Füllgrad für additiv gefertigte Schaumstrukturen zu bestimmen.

Wie in Kapitel 7.3.1 gezeigt wird, kann die Oberflächenrauheit auch bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen verwendet werden, um den Bereich der optimalen Füllung einzugrenzen. Dieser Bereich erstreckt sich über einen größeren Austragsbereich als dies bei den nicht geschäumten Strukturen der Fall ist. Es wird davon ausgegangen, dass die prozessbedingten Poren bei Erreichen der optimalen Füllung (Anfangsbereich) bei additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen etwa gleich groß sind (s. Kapitel 7.3.1). Dementsprechend führt ein steigender Austrag im Bereich der optimalen Füllung zwar zu einer weiteren Verkleinerung der prozessbedingten Poren, insbesondere jedoch auch zu einer deutlichen Verdichtung der Schaumstruktur (s. Kapitel 7.3.1). Somit wird der maximal mögliche Aufschäumgrad der Kunststofftropfen nicht ausgenutzt, wenn der Endbereich der optimalen Füllung bevorzugt wird (s. Abbildung 7.18). Abweichend von der Vorgehensweise bei additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen wird daher bei geschäumten Strukturen der Anfangsbereich der optimalen Füllung bevorzugt. Auf dieser Grundlage wurde für alle Parametersätze ein optimaler Füllgrad ermittelt, der mit einer Unterschreitung der Rauheit von $20\ \mu\text{m}$ einhergeht (s. Abbildung 6.30). Die Bestimmung der Größe des optimalen Füllgrads mit Hilfe der Dichtebestimmung von additiv gefertigten geschäumten Quadern und deren Porosität ist prinzipbedingt nicht

möglich, da eine Dichteabnahme durch prozessbedingte Poren von einer Dichteabnahme durch Schaumblasen überlagert wird. Es wird daher angenommen, dass Unterschiede in der Größe des optimalen Füllgrads zwischen dem Anfangs- und Endbereich bei additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen vernachlässigt werden können, sodass für die Größe des optimalen Füllgrads von additiv gefertigten geschäumten Strukturen φ_{AS} die Werte aus Tabelle 7.2 übernommen werden können. In Tabelle 7.3 sind die optimalen Füllgrade additiv gefertigter geschäumter Strukturen durch einen kleinen Austragsbereich eingegrenzt und die jeweils zugehörigen Dichten und Porositäten angegeben, die sich aus der Dichtebestimmung von geschäumten Quadern ergeben (s. Abbildung 6.32). Auch bei

Tabelle 7.3: Austragsbereich für die meisten untersuchten Parametersätze, in dem der optimale Füllgrad der additiv gefertigten geschäumten Strukturen liegt. Für den Parametersatz LT250DAR14 konnte ein Austragsbereich nicht bestimmt werden (N. b.), während für den Parametersatz LT150DAR14 der Austragsbereich nur eingegrenzt werden konnte. Bei allen anderen Parametersätzen werden die in diesem Austragsbereich messbaren Größen Dichte und Porosität (Mittelwerte) angegeben. Da $\varphi_{AS} = \varphi_A$ angenommen wird, ist die Größe des optimalen Füllgrads von additiv gefertigten geschäumten Strukturen identisch mit den Werten von nicht geschäumten (nG) Strukturen.

Parametersatz	Austrag <i>DR</i> in %	Dichte ρ_{AS} in g cm^{-3}	Porosität Φ_{AS} in %	Füllgrad φ_{AS} in %
LT150DAR14	< 25	< 0,824	> 20,8	Wie nG
LT200DAR11	30 – 31	0,665 – 0,689	36,1 – 33,7	Wie nG
LT200DAR14	56 – 57	0,780 – 0,793	25,0 – 23,7	Wie nG
LT200DAR17	86 – 87	0,813 – 0,822	21,8 – 20,9	Wie nG
LT250DAR14	N. b.	N. b.	N. b.	Wie nG

den additiv gefertigten geschäumten Strukturen zeigt der Vergleich der einzelnen Parametersätze, dass diese nicht immer im gleichen Bereich der Volumenfüllung liegen. So weist der Parametersatz LT200DAR17 bei optimalem Füllgrad eine mittlere Dichte von $0,818 \text{ g cm}^{-3}$ auf. Diese Dichte kann beispielsweise mit einem Austrag von etwa 37 % beim Parametersatz LT200DAR11 erreicht werden

(s. Abbildung 6.32). Allerdings befindet sich dieser Parametersatz dann im Endbereich der optimalen Füllung und geht in den Bereich der Überfüllung über (s. Abbildung 6.30).

7.3.4 Aufschäumgrad additiv gefertigter Strukturen

Bedingt durch das Grundprinzip der additiven Fertigung und damit auch der MEX-Verfahren, Bauteile aus einzelnen Schichten und Kunststoffsträngen bzw. Tropfenketten herzustellen, kann für eine additiv gefertigte geschäumte Struktur ein beliebiger Füllgrad bzw. eine beliebige Porosität und damit ein beliebiger Aufschäumgrad eingestellt werden. Dementsprechend ist ein Vergleich von Aufschäumgraden additiv gefertigter Strukturen nur dann sinnvoll, wenn diese Strukturen in einem vergleichbaren Bereich der Volumenfüllung liegen. Dies ist bei Strukturen mit optimalem Füllgrad gegeben (s. Kapitel 7.3.1), weshalb im Folgenden nur die Aufschäumgrade bei diesem Füllgrad miteinander verglichen werden. Mit Hilfe der Porositäten der additiv gefertigten geschäumten Strukturen aus Tabelle 7.3 lässt sich mit Gleichung 2.22 der Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur berechnen. Dieser liegt für die drei Parametersätze LT200DAR11, LT200DAR14 und LT200DAR17 zwischen 27 % und 56 %, während der Aufschäumgrad von Kunststofftropfen zum Zeitpunkt t_U (s. Abbildung 7.13) bei gleicher Düsentemperatur von 240 °C und gleichem Masterbatchanteil des Masterbatches CH815 von 6 % im Mittel etwa 45 % beträgt (s. Abbildung 7.14). Demnach liegt der Aufschäumgrad der additiv gefertigten Strukturen teilweise über und teilweise unter dem Aufschäumgrad von Kunststofftropfen. Für den höheren Aufschäumgrad sind zwei mögliche Ursachen denkbar. Zum einen könnte, wie in Kapitel 7.2.3 diskutiert, nicht der Aufschäumgrad eines Kunststofftropfens zum Zeitpunkt t_U für die Volumenfüllung einer additiv gefertigten Struktur relevant sein, sondern der Aufschäumgrad zum Zeitpunkt t_{1S} , der bei gleicher Parameterkombination etwa 50 % bis 70 % beträgt. Hierbei bezieht sich der Index U auf den Zeitpunkt nach der Abkühlung der Kunststofftropfen auf Umgebungstemperatur und der Index 1S auf den Zeitpunkt der maximalen Volumenzunahme der Kunststofftropfen durch das Schäumen. Zum anderen ist

jedoch auch zu berücksichtigen, dass additiv gefertigte geschäumte Strukturen nach wie vor prozessbedingte Poren enthalten. Mit der Annahme $\varphi_{AS} = \varphi_A$ kann die Porosität bestimmt werden, die nur durch die Schaumblasen verursacht wird, wobei je nach Parametersatz eine Porosität zwischen 21 % und 28 % verbleibt. Daraus ergibt sich mit Gleichung 2.22 ein Aufschäumgrad von Tropfenketten innerhalb einer additiv gefertigten Struktur zwischen 26 % und 39 %. Der Vergleich dieses Bereichs mit dem Aufschäumgrad eines Kunststofftropfens zum Zeitpunkt t_U zeigt insgesamt, dass der Aufschäumgrad durch die additive Fertigung eher verringert als konstant gehalten wird.

Ein solcher Einfluss der additiven Fertigung auf den Prozess der Schäumens ist auch in einigen der bisher durchgeführten Untersuchungen zu additiv gefertigten geschäumten Strukturen zu beobachten. So konnten Li et al. feststellen, dass die Größe der offenen Schaumblasen an der Oberfläche von Kunststoffsträngen in additiv gefertigten geschäumten Strukturen im Vergleich zu frei extrudierten Kunststoffsträngen zunahm [153]. Sie vermuteten, dass durch den periodischen Wärmeeintrag beim Ablegen neuer Kunststoffstränge Schaumblasen in bereits abgelegten Kunststoffsträngen kollabieren. Weiterhin wurde von Zhang et al. vermutet, dass die Verformung der Kunststoffstränge die Wachstumsphase der Schaumblasen beeinflusst [158]. Es ist naheliegend, dass eine solche Beeinflussung der Wachstumsphase auch den maximalen Aufschäumgrad beeinflussen kann. Anhand der Porositäten der additiv gefertigten geschäumten Strukturen bei optimalem Füllgrad ist ebenfalls zu erkennen, dass die Porosität und damit auch der Aufschäumgrad ausgehend vom Parametersatz LT200DAR11 über LT200DAR14 und LT200DAR17 kontinuierlich abnimmt (s. Tabelle 7.3). Dies gilt auch, wenn die Porosität der prozessbedingten Poren berücksichtigt wird. Zwischen diesen drei Parametersätzen nehmen der Formfaktor und der Austrag, der den Volumenstrom der Anlage beeinflusst, zu. Für das in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren konnte eine Abnahme des Aufschäumgrads additiv gefertigter Strukturen mit steigendem Volumenstrom festgestellt werden [143, 146, 147]. Kalia und Ameli erklärten diesen Einfluss damit, dass mit steigendem Volumenstrom mehr Kunststoff in das Gesamtvolumen einer additiv gefertigten Struktur gepresst wird [143]. Eine solche Ursache kann jedoch ausgeschlossen werden, wenn Strukturen bei optimalem Füllgrad miteinander verglichen werden. Alle

weiteren denkbaren Einflüsse des Volumenstroms auf den Aufschäumgrad additiv gefertigter Strukturen können für das AKF-Verfahren eher ausgeschlossen werden, da auch kein Einfluss des Austrags auf den Aufschäumgrad von Kunststofftropfen festgestellt werden kann (s. Kapitel 7.2.3). Die Abnahme der Porosität und des Aufschäumgrads ist daher eher auf die Erhöhung des Formfaktors unter Beibehaltung des optimalen Füllgrads zurückzuführen. Mit steigendem Formfaktor nimmt die Breite der Druckbahnen zu, wodurch die abgelegten Kunststofftropfen eine größere Verformung erfahren (s. Abbildung 7.19). Unter der Annahme, dass die Vermutung von Zhang et al. zutrifft, wonach die Verformung von Kunststoffsträngen die Wachstumsphase von Schaumblasen beeinflusst [158], übt die additive Fertigung durch die Verformung von Kunststoffsträngen bzw. Tropfenketten einen zusätzlichen destabilisierenden Einfluss auf die Schaumstruktur aus. Somit kann sowohl für das AKF-Verfahren als auch für das FFF-Verfahren eine wesentliche Schlussfolgerung für das in situ Schäumen gezogen werden:

$$\Phi_{AS}^A \neq \Phi_S^A \quad (7.29)$$

7.4 Analytische Modellierung der Volumenfüllung

Mit Hilfe eines analytischen Modells der Volumenfüllung für das AKF-Verfahren können für bisher nicht untersuchte Parametersätze gewünschte Füllgrade ermittelt werden, auf deren Basis eine weitere Optimierung und Bestimmung des optimalen Füllgrads erfolgen kann. Ein solches Modell steht für das AKF-Verfahren bisher nicht zur Verfügung. Dabei ermöglicht der lineare Zusammenhang zwischen dem Austrag und der Dichte von additiv gefertigten Strukturen (s. Kapitel 7.3.1) eine erste Modellbildung. Da es sich bei der additiven Fertigung um einen kontinuierlichen Prozess handelt, basiert die Grundidee dieser Modellbildung auf der Gleichsetzung zweier Volumenströme. Der eine Volumenstrom entspricht dem vom Slicer vorgesehenen Volumenstrom und der andere entspricht

dem Volumenstrom, der von der Anlage während der additiven Fertigung bereitgestellt wird. Diese beiden Volumenströme werden im Folgenden hergeleitet und für dieses analytische Modell der Volumenfüllung gleichgesetzt.

Das AKF-Verfahren sieht vor, dass innerhalb jeder Schicht Tropfenketten auf Druckbahnen abgelegt werden. Diese Druckbahnen werden in einem vorge-schalteten Slicing-Prozess erzeugt und innerhalb des vorgegebenen Gesamtvolumens platziert, wobei jeder Druckbahn eine bestimmte Anzahl von auszutragenden Kunststofftropfen, eine Breite und eine Druckgeschwindigkeit zugeordnet wird. Die Anzahl der Kunststofftropfen ergibt sich aus der Gesamtlänge einer Druckbahn und der vom Slicer des AKF-Verfahrens idealisierten Annahme, dass Kunststofftropfen eine quadratische Grundfläche besitzen, deren Kantenlänge der Breite einer Druckbahn entspricht (s. Abbildung 2.2). Weiterhin wird angenommen, dass die Höhe der Kunststofftropfen der Schichthöhe entspricht, woraus sich für jeden einzelnen Kunststofftropfen das vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen $V_{T,Slic}$ nach

$$V_{T,Slic} = LT \cdot B^2 = LT^3 \cdot DAR^2 \quad (7.30)$$

durch Einsetzen der Gleichung 2.2 mit der Schichthöhe LT und dem Formfaktor DAR berechnen lässt. In Abbildung 7.20 (a) ist dieses vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen schematisch dargestellt. Einzelne Kunststofftropfen werden auf einer Druckbahn in einem Abstand voneinander platziert, der der Kantenlänge eines Tropfens bzw. der Breite einer Druckbahn entspricht. Daraus ergibt sich mit der einer Druckbahn zugeordneten Druckgeschwindigkeit u und Breite B sowie den Gleichungen 2.2 und 7.30 ein vom Slicer vorgesehener Volumenstrom $\dot{V}_{T,Slic}$ gemäß Gleichung

$$\dot{V}_{T,Slic} = \frac{u}{B} \cdot V_{T,Slic} = u \cdot LT^2 \cdot DAR. \quad (7.31)$$

Wie in Kapitel 7.3.1 diskutiert, enthält eine additiv gefertigte Struktur immer prozessbedingte Poren. Je nachdem, wie ähnlich der Volumenstrom der Anlage dem vom Slicer vorgesehenen Volumenstrom ist, können diese größer oder kleiner sein. Prozessbedingte Poren befinden sich um einzelne Kunststofftropfen herum

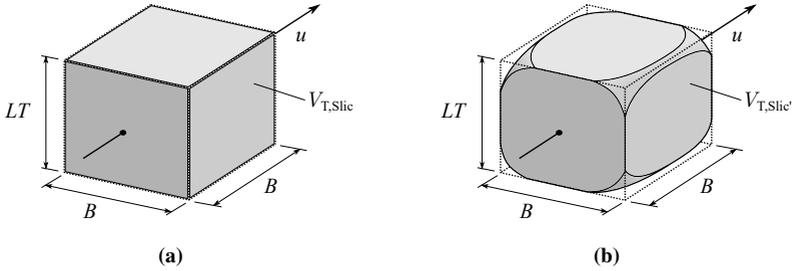


Abbildung 7.20: Schematische Darstellung der Form zweier Kunststoffropfen, wie sie in einer additiv gefertigten Struktur auftreten könnte. In (a) füllt der Kunststoffropfen das vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen $V_{T,Slic}$ vollständig aus (idealisiert), während in (b) an den Grenzflächen des Kunststoffropfens prozessbedingte Poren vorhanden sind, woraus sich das korrigierte Tropfenvolumen $V_{T,Slic'}$ ergibt. Das vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen $V_{T,Slic}$ wird durch die Schichthöhe LT und die Breite einer Druckbahn B bestimmt. Der Pfeil gibt die Richtung der Bewegung entlang einer Druckbahn mit der Druckgeschwindigkeit u an. Nach Eisele et al. [12].

an deren Grenzflächen (s. Abbildung 7.20 (b)) und müssen bei dem vom Slicer vorgesehenen Volumenstrom berücksichtigt werden. Dies kann durch einen Füllgrad φ_T auf der Ebene einzelner Kunststoffropfen geschehen, der als

$$\varphi_T = \frac{V_{T,Slic'}}{V_{T,Slic}} \quad (7.32)$$

definiert werden kann (vgl. Definition des Füllgrads in Kapitel 2.1.3). Daraus ergibt sich ein korrigiertes vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen $V_{T,Slic'}$ bzw. ein korrigierter vom Slicer vorgesehener Volumenstrom $\dot{V}_{T,Slic'}$ nach

$$\dot{V}_{T,Slic'} = \frac{u}{B} \cdot V_{T,Slic'} = \frac{u}{B} \cdot V_{T,Slic} \cdot \varphi_T = u \cdot LT^2 \cdot DAR \cdot \varphi_T \quad (7.33)$$

durch Einsetzen der Gleichungen 7.30 und 7.32. Dem gegenüber steht der Volumenstrom $\dot{V}_{T,Theo}$, den die Anlage während der additiven Fertigung zur Verfügung stellt. Dieser kann mit dem theoretischen Tropfenvolumen $V_{T,Theo}$ nach Gleichung 7.1 und der Verschlussfrequenz der Austragseinheit f nach

$$\dot{V}_{T,Theo} = f \cdot V_{T,Theo} = f \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D_{MZ}^2 \cdot L_0 \cdot DR \quad (7.34)$$

berechnet werden. Ebenso könnte der Volumenstrom der Anlage durch einen um die Schwindung der Kunststofftropfen korrigierten Volumenstrom ersetzt werden (s. Kapitel 7.1.1). Die Verformung eines einzelnen Tropfens und die Bildung der prozessbedingten Poren um diesen Tropfen herum finden jedoch in einer Zeitspanne statt, in der eine Abkühlung der Kunststofftropfen kaum stattgefunden hat, weshalb die Schwindung im Folgenden vernachlässigt wird. Diese beiden Volumenströme, der vom Slicer vorgesehene korrigierte Volumenstrom und der Volumenstrom der Anlage, müssen einander entsprechen. Da die Anlage die Verschlussfrequenz so regelt, dass die Kunststofftropfen in Abhängigkeit von der Druckgeschwindigkeit in einem bestimmten Abstand zueinander platziert werden (s. Kapitel 2.1.2), kürzen sich Druckgeschwindigkeit und Verschlussfrequenz, wenn die beiden Volumenströme gleichgesetzt werden und Gleichung 2.3 gilt. Entsprechend ergibt sich bei Gleichsetzung der Gleichungen 7.33 und 7.34 der Zusammenhang

$$LT^3 \cdot DAR^2 \cdot \varphi_T = \frac{\pi}{4} \cdot D_{MZ}^2 \cdot L_0 \cdot DR. \quad (7.35)$$

Dabei sind der Durchmesser des Massezylinders D_{MZ} und die durch das Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG definierte Konstante L_0 festgelegt, während die Prozessparameter Schichthöhe LT , Formfaktor DAR und Ausstrag DR sowie der Füllgrad auf der Ebene eines einzelnen Kunststofftropfens φ_T frei wählbar sind. Ausgehend von einem Slicer-Füllgrad von 100 % werden die Druckbahnen im Slicing-Prozess so platziert, dass der Abstand zwischen den Druckbahnen gleich der Breite einer Druckbahn ist (s. Abbildung 2.2). Idealiert betrachtet enthält das Gesamtvolumen einer additiv gefertigten Struktur in diesem Fall nur noch prozessbedingte Poren an den Grenzflächen der einzelnen Kunststofftropfen, wie in Abbildung 7.20 (b) dargestellt ist. Dementsprechend kann $\varphi_T = \varphi_A$ angenommen und Gleichung 7.35 auch als

$$LT^3 \cdot DAR^2 \cdot \varphi_A = \frac{\pi}{4} \cdot D_{MZ}^2 \cdot L_0 \cdot DR. \quad (7.36)$$

geschrieben werden, womit der Füllgrad einer additiv gefertigten Struktur berechnet werden kann.

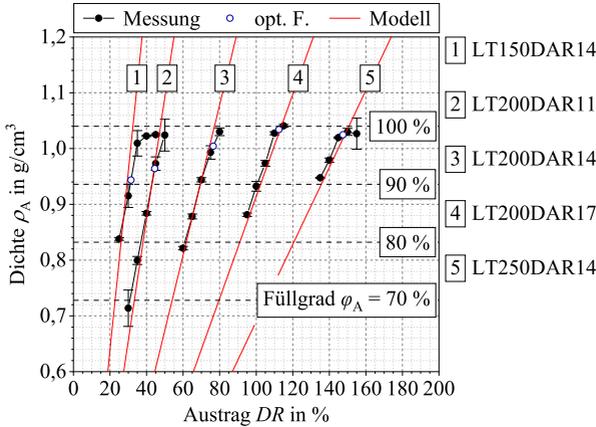


Abbildung 7.21: Vergleich zwischen dem analytischen Modell der Volumenfüllung und den experimentell ermittelten Dichten nicht geschäumter Quader für verschiedene Parametersätze. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der experimentell ermittelten Dichten an (s. Abbildung 6.31). Für jeden Parametersatz sind die in Kapitel 7.3.2 ermittelten optimalen Füllgrade (opt. F.) markiert. Die Linien gleichen Füllgrads wurden mit der Gleichung 2.7 berechnet.

Dieses analytische Modell der Volumenfüllung kann mit der Dichte der nicht geschäumten Quader (s. Kapitel 6.5.1) validiert werden. Dazu wird der Füllgrad einer additiv gefertigten Struktur φ_A mit Gleichung 2.7 in die Dichte einer additiv gefertigten Struktur ρ_A überführt, woraus sich mit Gleichung 7.36 der Zusammenhang

$$\rho_A = \frac{\pi \cdot D_{MZ}^2 \cdot L_0 \cdot \rho_K}{4 \cdot LT^3 \cdot DAR^2} \cdot DR \tag{7.37}$$

zwischen der Dichte und dem Austrag ergibt. Durch Einsetzen der Prozessparameter Schichthöhe LT , Formfaktor DAR entsprechend dem untersuchten Parametersatz und der Dichte von ABS (etwa $1,04 \text{ g cm}^{-3}$) lässt sich die Dichte einer additiv gefertigten Struktur in Abhängigkeit vom Austrag DR berechnen und mit der Dichte der nicht geschäumten Quader vergleichen. Dieser Vergleich ist in Abbildung 7.21 für alle untersuchten Parametersätze dargestellt. Es zeigt sich, dass die Vorhersage des Modells in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Dichten von nicht geschäumten Quadern liegt. Es sei darauf hingewiesen,

dass die geringe Abweichung bei höheren Austrägen durch eine Anpassung des theoretischen Tropfenvolumens verringert werden kann. So wird in Kapitel 7.1.1 gezeigt, dass experimentell ermittelte Tropfenvolumina eine Gesamtabweichung von etwa 2,5 % gegenüber dem theoretischen Tropfenvolumen aufweisen und vermutet, dass die Ursache hierfür auf Abweichungen der Anlagenkonstanten gegenüber den durch das Maschinenbauunternehmen ARBURG GmbH + Co KG definierten Konstanten zurückgeführt werden kann. Wird eine solche Abweichung von etwa 2,5 % berücksichtigt, verschwinden die Abweichungen zwischen der Vorhersage des Modells und den gemessenen Dichten von nicht geschäumten Quadern bei höheren Austrägen. Insofern lässt sich festhalten, dass mit Hilfe dieses analytischen Modells der Volumenfüllung für das AKF-Verfahren der Füllgrad bzw. die Dichte über einen großen Bereich der Volumenfüllung berechnet werden kann, sofern sich die additiv gefertigten Strukturen noch im Bereich der Unterfüllung bzw. des optimalen Füllgrads befinden. Ist für einen bestimmten Parametersatz die Größe der prozessbedingten Poren oder der Füllgrad im Bereich der optimalen Füllung bekannt, so kann mit diesem analytischen Modell auch der optimale Füllgrad berechnet werden. Eine Vorgehensweise zur Anpassung unbekannter Parametersätze könnte beispielsweise wie folgt aussehen: Zunächst wird der Füllgrad $\varphi_A \approx 95\%$ bei optimalem Füllgrad angenommen (vgl. Kapitel 7.3.2) und mit Hilfe des analytischen Modells der Volumenfüllung nach Gleichung 7.36 der für eine solche Struktur erforderliche Austrag bestimmt. Ausgehend von der auf Basis des berechneten Austrags hergestellten Struktur kann dann eine weitere Eingrenzung des optimalen Füllgrads erfolgen.

Durch den Prozess des Schäumens vergrößert sich das Volumen der Kunststofftropfen nach dem Austragen aus der Düse. Für die Dichte einer additiv gefertigten geschäumten Struktur ist es jedoch zunächst unerheblich, welches Volumen die Kunststofftropfen nach dem Austragen einnehmen, solange das Gesamtvolumen einer Struktur konstant bleibt (s. Kapitel 7.3.1). Dieser Sachverhalt kann auch anhand der Kunststofftropfen in Abbildung 7.20 (b) nachvollzogen werden. Für die beiden Größen Porosität und Dichte ist es unerheblich, an welchen Stellen sich die Poren innerhalb des vom Slicer vorgesehenen Tropfenvolumens befinden. Lediglich der Füllgrad additiv gefertigter geschäumter Strukturen unterscheidet sich aufgrund der eingeführten Definition vom Füllgrad additiv

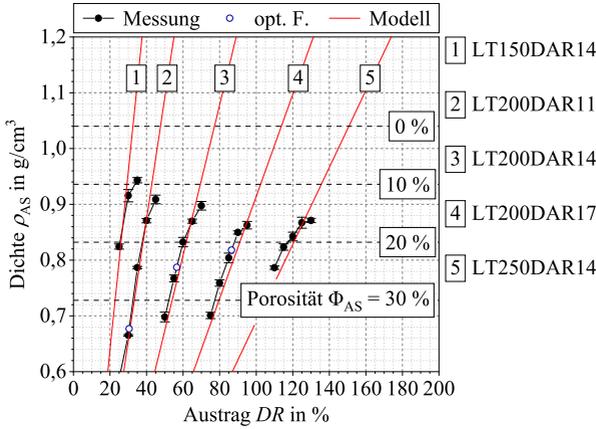


Abbildung 7.22: Vergleich zwischen dem analytischen Modell der Volumenfüllung und den experimentell ermittelten Dichten geschäumter Quader für verschiedene Parametersätze. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der experimentell ermittelten Dichten an (s. Abbildung 6.32). Für drei Parametersätze sind die in Kapitel 7.3.3 ermittelten optimalen Füllgrade (opt. F.) markiert. Die Linien gleicher Porosität wurden mit den Gleichungen 2.5 und 2.7 berechnet.

gefertigter nicht geschäumter Strukturen (s. Kapitel 7.3.3). Entsprechend kann die Gleichung 7.37 auch zur Berechnung der Dichte von additiv gefertigten geschäumten Strukturen herangezogen werden und diese Vorhersage mit der Dichte von geschäumten Quadern (s. Kapitel 6.5.1) verglichen werden. Abbildung 7.22 zeigt diesen Vergleich für alle untersuchten Parametersätze. Auch hier zeigt sich, dass die Vorhersage des Modells in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Dichten der geschäumten Quader liegt. Anhand der markierten optimalen Füllgrade kann auch der in Kapitel 7.3.3 diskutierte deutliche Unterschied der Porosität zwischen verschiedenen additiv gefertigten geschäumten Strukturen nachvollzogen werden. Dementsprechend muss für die Berechnung des notwendigen Austrags für eine additiv gefertigte geschäumte Struktur mit optimalem Füllgrad nicht nur die Größe des Füllgrads im Bereich des optimalen Füllgrads, sondern auch der Aufschäumgrad von Kunststoffropfen bekannt sein. Für geschäumte Strukturen könnte eine Vorgehensweise zur Anpassung unbekannter Parametersätze beispielsweise wie folgt aussehen: Es gilt $\varphi_{AS} = \varphi_A \approx 95\%$ bei optimalem

Füllgrad und für den Aufschäumgrad von Kunststofftropfen wird ein Wert von etwa 30 % angenommen (s. Kapitel 7.3.4). Die Vergrößerung des Volumenstroms der Anlage durch das Schäumen wird durch eine Anpassung des theoretischen Tropfenvolumens $V_{T,Theo}$ mit dem Aufschäumgrad eines Kunststofftropfens Φ_S^A und der Gleichung 7.25 berücksichtigt, woraus der Volumenstrom der Anlage für geschäumte Kunststofftropfen $\dot{V}_{TS,Theo}$ nach

$$\begin{aligned}\dot{V}_{TS,Theo} &= f \cdot V_{TS,Theo} = f \cdot V_{T,Theo} \cdot (\Phi_S^A + 1) \\ &= f \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D_{MZ}^2 \cdot L_0 \cdot DR \cdot (\Phi_S^A + 1)\end{aligned}\quad (7.38)$$

berechnet werden kann. Entsprechend ergibt sich bei Gleichsetzung der Gleichungen 7.33 und 7.38 unter Verwendung eines Füllgrads φ_{TS} auf der Ebene einzelner geschäumter Kunststofftropfen und der Annahme $\varphi_{TS} = \varphi_{AS}$ folgender Zusammenhang

$$LT^3 \cdot DAR^2 \cdot \varphi_{AS} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{MZ}^2 \cdot L_0 \cdot DR \cdot (\Phi_S^A + 1) \quad (7.39)$$

für additiv gefertigte geschäumte Strukturen. Entsprechend den getroffenen Annahmen über den optimalen Füllgrad und den Aufschäumgrad von Kunststofftropfen kann mit Hilfe des analytischen Modells der Volumenfüllung nach Gleichung 7.39 der für solche Strukturen erforderliche Austrag bestimmt werden. Für die drei Parametersätze LT200DAR11, LT200DAR14 und LT200DAR17 kann ein Austrag bei optimaler Füllung von etwa 35 %, 56 % und 83 % berechnet werden. Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Austrägen bei optimaler Füllung (s. Tabelle 7.3) zeigt, dass diese berechneten Werte weitgehend übereinstimmen. Es ist daher möglich, auf der Basis der berechneten Austräge geschäumte Strukturen herzustellen und anschließend den optimalen Füllgrad dieser Strukturen weiter einzugrenzen.

7.5 Abschließende Betrachtung der Demonstratorbauteile

Der Oberflächenbereich aller drei Arten von Lasthaken weist eine additiv gefertigte nicht geschäumte Struktur auf, die so gefertigt wurde, dass sie sich im Bereich der optimalen Füllung befindet. Hierbei wurde für den Austrag ein Wert gewählt, der nach Auswertung von nicht geschäumten Quadern beim Parametersatz LT250DAR14 zu einer optimalen Füllung führt (s. Tabelle 7.2). Unter Betrachtung der Oberfläche der Lasthaken lassen sich qualitativ keine Lücken zwischen den Tropfenketten erkennen und auch die Form des Lasthakens wird korrekt wiedergegeben. Demnach führt der selbe Parametersatz auch bei einer anderen Form und einem anderen Gesamtvolumen als der von Quadern zu einer optimalen Füllung der additiv gefertigte Struktur. Dies lässt sich auch für die additiv gefertigte geschäumte Struktur im Kernbereich feststellen. Insofern lässt sich festhalten, dass die Erkenntnisse über die unterschiedliche Volumenfüllung und den optimalen Füllgrad auch für andere Formen Gültigkeit besitzt und das in Kapitel 7.4 entwickelte analytische Modell der Volumenfüllung in allgemeiner Natur eingesetzt werden kann. Demnach kann bei den beiden Arten von Lasthaken, die einen Kernbereich mit einer additiv gefertigten nicht geschäumten und geschäumten Struktur bei dem Slicer-Füllgrad von 100 % besitzen, von einem hohen Füllgrad und einer geringen Größe der prozessbedingten Poren ausgegangen werden. Die Porosität, die durch Schaumblasen bzw. durch die verbliebenen prozessbedingten Poren gebildet wird, wird daher relativ homogen verteilt in der Mikrostruktur vorliegen. Dagegen wird die Porosität in den Lasthaken mit einem Kernbereich aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur bei dem Slicer-Füllgrad von etwa 75 % inhomogen verteilt sein. Diese Mikrostruktur kann als eine Art Gitter aufgefasst werden, in der sich die Tropfenketten innerhalb einer Schicht nicht berühren und die prozessbedingten Poren ein Netzwerk miteinander verbundener Poren bilden. Für solche Mikrostrukturen ist bekannt, dass die inhomogene Verteilung der Porosität zu einer erhöhten Kerbwirkung führt, da die Kraftübertragung nur über kleine Kontaktbereiche, den Berührungspunkten der Kunststoffstränge bzw. Tropfenketten, erfolgen kann [214–216]. Da

sich die Tropfenketten in den Lasthaken mit den beiden anderen Kernbereichen über einen großen Teil der Grenzfläche berühren, ist bei diesen Mikrostrukturen von einer geringeren Kerbwirkung auszugehen. Diese Überlegung kann auch anhand der ermittelten spezifischen maximalen Tragkraft bestätigt werden (s. Abbildung 6.34). Trotz gleicher Dichte der Lasthaken mit einem Kernbereich aus einer additiv gefertigten geschäumten Struktur und einer nicht geschäumten Struktur bei verringertem Slicer-Füllgrad, weist der Lasthaken mit der geschäumten Struktur eine deutlich höhere maximale Tragkraft auf. Dieses Ergebnis stellt ein gewisses Alleinstellungsmerkmal dar, da nur in der Untersuchung von Andersson et al. zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren ein Vergleich mit additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen bei gleicher Dichte durchgeführt wurde [147]. Aufgrund der großen Standardabweichung der Dichte und der mechanischen Eigenschaften konnten Andersson et al. jedoch keine eindeutige Aussage über mögliche Leistungsunterschiede treffen. Dass die Lasthaken mit einem Kernbereich aus einer additiv gefertigten nicht geschäumten Struktur bei einem Slicer-Füllgrad von 100 % die höchste spezifische maximale Tragkraft aufweisen, kann darauf zurückgeführt werden, dass keiner der Lasthaken hinsichtlich des Leichtbaus optimiert wurde. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen hinsichtlich der Maximierung spezifischer mechanischer Eigenschaften im Vergleich zu additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen lohnt.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde erstmals das in situ Schäumen mit dem ARBURG Kunststoff-Freiform (AKF)-Verfahren zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen eingesetzt. Dazu wurde der thermoplastische Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) mit der Bezeichnung Terluran GP-35 und der Masterbatch Hydrocerol ITP 815 (CH815) verwendet. Dieser Masterbatch enthält ein endothermes chemisches Treibmittel, das im Trägerpolymer Weich-Polyethylen (LDPE) gebunden ist. Als Anlage für die additive Fertigung wurde der Freeformer 200-3X eingesetzt. Neben additiv gefertigten geschäumten Strukturen wurden auch additiv gefertigte nicht geschäumte Strukturen hergestellt, sodass der Einfluss des Schäumens vergleichend untersucht werden konnte. Darüber hinaus wurden im Gegensatz zu vielen Untersuchungen auf dem Gebiet des in situ Schäumens mit dem Fused Filament Fabrication (FFF) Verfahren nicht nur additiv gefertigte Strukturen, sondern auch frei extrudierte Kunststoffstränge bzw. Tropfenketten (AKF-Verfahren) charakterisiert. Diese zusätzliche Prüfkörperform ermöglichte es, den Einfluss der additiven Fertigung auf den Prozess des Schäumens ohne Überlagerung durch andere Einflüsse zu untersuchen. Insgesamt wurden zur umfassenden Charakterisierung der mikro- und makrostrukturellen Eigenschaften aller untersuchten Probekörper verschiedene Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Dazu zählen die Methode der Hochgeschwindigkeits-Bildgebung und eine im Rahmen der Arbeit entwickelte Methode zur Volumenbestimmung kleinster Kunststoffmengen, die beide zur Prozesscharakterisierung herangezogen wurden. Des Weiteren wurden die Methoden der Plastographie und Rasterelektronenmikroskopie sowie Methoden zur Bestimmung der Oberflächenrauheit und Dichte zur Prozess- und Werkstoffcharakterisierung eingesetzt. Die vorliegende Arbeit erweitert den derzeitigen Stand der Forschung auf dem

Gebiet des in situ Schäumens mit einem Materialextrusionsverfahren und stellt einen neuen Ansatz zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen durch das in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren vor. In Kapitel 2.6 sind die aus dem derzeitigen Stand der Forschung abgeleiteten Forschungsfragen formuliert. Ausgehend von diesen Forschungsfragen wird im Folgenden die vorliegende Arbeit zusammengefasst.

Prozessverständnis für das in situ Schäumen mit dem AKF-Verfahren

Der derzeitige Stand der Forschung zeigt, dass bei allen Ansätzen des in situ Schäumens mit dem FFF-Verfahren der Prozess des Schäumens mit der Nukleierung und dem Wachstum der Schaumblasen relativ sicher in dem Bereich der Düse beginnt, in dem der Kunststoff aufgeschmolzen wird. Dies konnte für das AKF-Verfahren anhand von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen ausgeschlossen werden. So findet der Prozess des Schäumens erst wenige Millisekunden nach dem Austragen von Kunststofftropfen statt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Polymerschmelze in der Düse unter hohem Druck steht und somit Gase in der Polymerschmelze gelöst bleiben können. Es konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid im Polymerblend aus ABS und LDPE, der beim Mischen von ABS und Masterbatch entsteht, deutlich größer ist als die tatsächlich durch die chemische Reaktion des Treibmittels abgespaltene Gasmenge. So werden bei der häufig untersuchten Parameterkombination von 6 % des Masterbatchs CH815, einem Austrag von 100 % und einer Düsentemperatur von 240 °C nur etwa 4 % der Löslichkeit ausgenutzt. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Sättigungszeit von Kohlenstoffdioxid im Polymerblend hinreichend klein ist, sodass zusammenfassend festgestellt werden kann, dass sich für die allermeisten Parameterkombinationen ein Einphasengemisch aus Kunststoff und Gas sicher ausbilden kann. Damit kann die Forschungsfrage 1, ob sich das Gas innerhalb der Düse in der Polymerschmelze löst, bejaht werden. Diese immer gleichen Randbedingungen für die ausgetragenen Kunststofftropfen haben zur Folge, dass es im Vergleich zum in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren keine Abhängigkeit des Aufschäumgrads vom Volumenstrom bzw. Austrag geben kann, was wiederum die Prozessführung erleichtert und daher als Vorteil zu werten ist, wodurch auch Forschungsfrage 2 als geklärt angesehen werden kann.

Für das in situ Schäumen mit dem FFF-Verfahren zeigt sich nach dem derzeitigen Stand der Forschung eine Abhängigkeit des Aufschäumgrads von der Düsentemperatur und dem Massenanteil des Treibmittels, die im Rahmen dieser Arbeit auch für das AKF-Verfahren nachgewiesen werden konnte. So nimmt beim AKF-Verfahren der Aufschäumgrad mit steigender Düsentemperatur ab, was beim FFF-Verfahren bisher nicht häufig beobachtet wurde. Ebenso nimmt der Aufschäumgrad mit steigendem Masterbatchanteil ab, was beim FFF-Verfahren bisher überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Die Forschungsfrage 3 ist damit beantwortet. Beide Abnahmen sind auf destabilisierende Einflüsse auf die Schaumstruktur zurückzuführen. Mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und der Berechnung von Desorptionszeiten für Kohlenstoffdioxid im Polymerblend aus ABS und LDPE konnte gezeigt werden, dass der Prozess des Schäumens innerhalb weniger zehn Millisekunden abläuft, während die Abkühlung frei extrudierter Tropfenketten mehrere hundert Millisekunden dauern kann. Dementsprechend verbleibt der Kunststoff während der restlichen Abkühlzeit auf hoher Temperatur und damit bei niedriger Viskosität, was die Gefahr einer Destabilisierung der Schaumstruktur deutlich erhöht. Anhand der Oberfläche der Tropfenketten konnte eine solche Destabilisierung durch kollabierte Schaumblasen bestätigt werden. Vor diesem Hintergrund muss jede Kombination von Kunststoff und Treibmittel bzw. Gas hinsichtlich des optimalen Temperaturbereichs für das Schäumen unabhängig betrachtet und mit dem optimalen Temperaturbereich für die additive Fertigung verglichen werden. Für den Kunststoff ABS mit dem Gas Kohlenstoffdioxid kann eine Divergenz zwischen den beiden Temperaturbereichen vermutet werden. Eine Abnahme des Aufschäumgrads mit steigendem Masterbatchanteil kann als ungewöhnlich bezeichnet werden und entspricht nicht der Erwartung *mehr Treibmittel gleich höherer Aufschäumgrad*. Die Ursache hierfür wird in dem nicht mischbaren unverträglichen Polymerblend aus ABS und LDPE gesehen. So weisen die resultierenden Grenzflächen des Polymerblends ABS und LDPE eine geringe physikalische Wechselwirkung auf und schwächen somit die Polymerschmelze während der Wachstumsphase von Schaumblasen, was wiederum zu einem vermehrten Platzen und Kollabieren von Schaumblasen führt. Interessanterweise konnte dieser Einfluss nicht anhand der Scherviskosität nachgewiesen werden, sodass bei Begründungen, die sich auf diese Viskosität

stützen, Vorsicht geboten ist. Zusätzlich wurde untersucht, ob die temperaturbedingte Schwindung des Kunststoffes ebenfalls als Erklärung für die Abnahme des Aufschäumgrads mit steigender Düsentemperatur und steigendem Masterbatchanteil herangezogen werden kann. Obwohl ein Einfluss der Schwindung festgestellt werden konnte, wurde gezeigt, dass dieser Einfluss zu gering ist, um die beobachtete Abnahme des Aufschäumgrads hinreichend erklären zu können. Damit gilt auch die Forschungsfrage 4 als beantwortet.

Destabilisierender Einfluss der additive Fertigung auf Schaumstrukturen

Nach dem derzeitigen Stand der Forschung ist davon auszugehen, dass die additive Fertigung einen destabilisierenden Einfluss auf die Schaumstruktur ausübt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies durch eine kombinierte Charakterisierung des Aufschäumgrads von frei extrudierten Tropfenketten und additiv gefertigten Schaumstrukturen bestätigt und die Ursache genauer eingegrenzt werden, wodurch die Forschungsfrage 5 entsprechend bejaht werden kann. So beträgt der Aufschäumgrad von Kunststofftropfen bei der häufig untersuchten Parameterkombination mit einer Düsentemperatur von 240 °C und einem Masterbatchanteil des Masterbatches CH815 von 6 % im Mittel etwa 45 %. Demgegenüber kann der Aufschäumgrad einer additiv gefertigten Struktur abzüglich der prozessbedingten Porosität je nach weiteren Prozessparametern mit etwa 26 % bis 39 % angegeben werden. Die Größe des destabilisierenden Einflusses korreliert dabei mit der Stärke der Verformung der Kunststofftropfen im additiven Fertigungsprozess und stellt somit eine wichtige Einflussgröße dar, womit auch die Forschungsfrage 6 hinreichend beantwortet ist. Dies ist bei der Anpassung der Prozessparameter des in situ Schäumens zur Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen unbedingt zu berücksichtigen.

Unterschiedliche Volumenfüllung und optimaler Füllgrad

Anhand von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen konnten drei Bereiche der Volumenfüllung unterschieden werden, die Unterfüllung, die optimale Füllung und die Überfüllung. Dabei nimmt die optimale Füllung aus verfahrenstechnischer Sicht eine herausgehobene Stellung ein, da die

Strukturen bei dieser Füllung die vorgegebene Form und das Gesamtvolumen eines Bauteils erhalten, während der Füllgrad dieser Strukturen den dabei höchstmöglichen Wert erreicht. Bei beiden Strukturen ist ein hoher Füllgrad gleichbedeutend mit einer geringen Größe der prozessbedingten Poren, wobei zu unterscheiden ist, dass bei additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen das vorgegebene Gesamtvolumen nur mit Kunststoff gefüllt wird, während bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen der geschäumte Kunststoff als Füllmasse betrachtet wird. Der Bereich der optimalen Füllung kann anhand der minimalen Oberflächenrauheit bestimmt werden. Es zeigte sich, dass dieser Bereich bei additiv gefertigten geschäumten Strukturen vergrößert ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit zunehmender Volumenfüllung neben der Verkleinerung der prozessbedingten Poren auch die Schaumblasen verkleinert werden bzw. sich gar nicht erst auf ihre volle Größe ausdehnen können, da der Raum dafür nicht mehr zur Verfügung steht. Unabhängig von der Ursache impliziert dies, dass additiv gefertigte geschäumte Strukturen, die keinerlei prozessbedingte Poren mehr enthalten, eher nicht als optimal bezeichnet werden können, wie dies nach dem derzeitigen Stand der Forschung teilweise geschieht. Dies beantwortet insgesamt die Forschungsfrage 7. Im Hinblick auf die Beantwortung der Forschungsfrage 8 konnte gezeigt werden, dass eine zunehmende Verformung der Kunststofftropfen einen höheren Füllgrad bei optimaler Füllung ermöglicht. Die Größe der Verformung, die mit einem Verformungsfaktor ausgedrückt werden kann, lässt sich über die Schichthöhe, den Formfaktor und die Form der Kunststofftropfen, die durch den Austrag beeinflusst wird, einstellen. Ein hoher Verformungsfaktor ist bei additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen von Vorteil, während er bei geschäumten Strukturen zu einer Verringerung des Aufschäumgrads führt (s. o. Abschnitt).

Analytische Modellierung der Volumenfüllung im AKF-Verfahren

Aufbauend auf den Erkenntnissen zur Volumenfüllung von additiv gefertigten geschäumten und nicht geschäumten Strukturen wurde erstmals ein analytisches Modell der Volumenfüllung für das AKF-Verfahren aufgestellt. Dabei basiert die Grundidee dieser Modellierung auf der Gleichsetzung der Volumenströme des

Slicers und der Anlage. Es konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage des Modells in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Dichten der untersuchten Probekörper liegt, wodurch auch die letzte Forschungsfrage 9 adäquat aufgegriffen und beantwortet werden konnte. Insgesamt ist es mit Hilfe dieses Modells möglich, gewünschte Füllgrade für unbekannte Kombinationen von Prozessparametern zu ermitteln und diese Füllgrade zur weiteren Eingrenzung des optimalen Füllgrades zu verwenden.

Erhöhung spezifisch mechanischer Eigenschaften

Anhand einer bauteilnahen mechanischen Prüfung von additiv gefertigten Lasthaken konnte abschließend gezeigt werden, dass sich die Herstellung von additiv gefertigten geschäumten Strukturen hinsichtlich des Leichtbaus lohnt. So wiesen Lasthaken mit einer geschäumten Innenstruktur eine höhere spezifische maximale Tragkraft auf als Lasthaken mit einer Hohlraum-Struktur, die durch eine häufig angewandte Vergrößerung der Abstände zwischen den Druckbahnen erzeugt wird. Dieser Unterschied kann auf die geringere Kerbwirkung von geschäumten Strukturen zurückgeführt werden. So erfolgt die Kraftübertragung bei additiv gefertigten nicht geschäumten Strukturen nur über kleine Kontaktbereiche, den Berührungspunkten der Kunststoffstränge bzw. der Tropfenketten, wodurch eine höhere Kerbwirkung auftritt.

Eigene Publikationen

Veröffentlichungen

A. Heuer, J. Huether, W. V. Liebig und P. Elsner. Fused filament fabrication: Comparison of methods for determining the interfacial strength of single welded tracks. *Manufacturing Review*, 8:32, 2021.

L. Englert, A. Heuer, M. K. Engelskirchen, F. Frölich, S. Dietrich, W. V. Liebig, L. Kärger und V. Schulze. Hybrid material additive manufacturing: interlocking interfaces for fused filament fabrication on laser powder bed fusion substrates. *Virtual and Physical Prototyping*, 17 (3):508–527, 2022.

L. Eisele, A. Heuer, K. A. Weidenmann und W. V. Liebig. Can Different Parameter Sets Lead to Equivalent Optima between Geometric Accuracy and Mechanical Properties in Arburg Plastic Freeforming? *Polymers*, 15 (6):1516, 2023.

A. Heuer, M. Rees, K. A. Weidenmann und W. V. Liebig. On the Creation and Optical Microstructure Characterisation of Additively Manufactured Foam Structures (AMF). *Polymers*, 15(17):3544, 2023.

Konferenzvorträge

A. Heuer, P. Pinter und K. A. Weidenmann. Analysis of the Effects of Raster Orientation in Components Consisting of Short Glass Fibre Reinforced ABS of Different Fibre Volume Fraction Produced by Additive Manufacturing. In *21st Symposium on Composites*, Bremen, Deutschland, 2017.

P. Pinter, S. Baumann, C. Lohr, A. Heuer, L. Englert und K. A. Weidenmann. Mechanical Properties of Additively Manufactured Polymer Samples using a Piezo Controlled Injection Molding Unit and Fused Filament Fabrication compared with a Conventional Injection Molding Process. In *Proceedings of the 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, Austin, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2018.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani, D. Rosen, B. Stucker und M. Khorasani. *Additive Manufacturing Technologies*. Springer, Cham, Schweiz, 3. überarbeitete Auflage, 2021.
- [2] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO/ASTM 52900: Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie (ISO/ASTM 52900:2021); Deutsche Fassung EN ISO/ASTM 52900:2021. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, März 2022.
- [3] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Nguyen und D. Hui. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143:172–196, 2018.
- [4] D. Zhao und W. Guo. Shape and Performance Controlled Advanced Design for Additive Manufacturing: A Review of Slicing and Path Planning. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 142(1):010801, 2020.
- [5] J. Kechagias und S. Zaoutsos. Effects of 3D-printing processing parameters on FFF parts' porosity: outlook and trends. *Materials and Manufacturing Processes*, 39(6):804–814, 2024.
- [6] B. N. Turner und S. A. Gold. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness. *Rapid Prototyping Journal*, 21(3):250–261, 2015.
- [7] A. Das, E. L. Gilmer, S. Biria und M. J. Bortner. Importance of Polymer Rheology on Material Extrusion Additive Manufacturing: Correlating

- Process Physics to Print Properties. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(3): 1218–1249, 2021.
- [8] F. Hecker, C. Driediger, A. Hirsch und E. Moritzer. Comparison of Component Properties and Economic Efficiency of the Arburg Plastic Freeforming and Fused Deposition Modeling. In *Proceedings of the 32th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, Austin, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2021.
- [9] L. J. Tan, W. Zhu und K. Zhou. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. *Advanced Functional Materials*, 30(43): 2003062, 2020.
- [10] T. Otnad. *Dosierung von Kunststoffen für generative Fertigungsverfahren*. Dissertation, Technische Universität München, München, Deutschland, 2014.
- [11] H. Kraibühler, E. Duffner und O. Keßling. Verfahren zur Ausbringung eines Volumenstroms (DE 10 2012 004 988.9). Deutsches Patent- und Markenamt, München, Deutschland, 2012.
- [12] L. Eisele, A. Heuer, K. A. Weidenmann und W. V. Liebig. Can Different Parameter Sets Lead to Equivalent Optima between Geometric Accuracy and Mechanical Properties in Arburg Plastic Freeforming? *Polymers*, 15 (6):1516, 2023.
- [13] H. Kraibühler und E. Duffner. Regelverfahren zur Kennfeldermittlung (DE 10 2011 121 956.4). Deutsches Patent- und Markenamt, München, Deutschland, 2011.
- [14] Y. Tao, F. Kong, Z. Li, J. Zhang, X. Zhao, Q. Yin, D. Xing und P. Li. A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication. *Journal of Materials Research and Technology*, 15:4860–4879, 2021.

- [15] X. Gao, D. Zhang, X. Wen, S. Qi, Y. Su und X. Dong. Fused deposition modeling with polyamide 1012. *Rapid Prototyping Journal*, 25(7):1145–1154, 2019.
- [16] K. Günther, F. Sonntag, E. Moritzer, A. Hirsch, U. Klotzbach und A. F. Lasagni. Universal Micromachining Platform and Basic Technologies for the Manufacture and Marking of Microphysiological Systems. *Micromachines*, 8(8):246, 2017.
- [17] S. A. Tronvoll, T. Welo und C. W. Elverum. The effects of voids on structural properties of fused deposition modelled parts: A probabilistic approach. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 97:3607–3618, 2018.
- [18] N. Aliheidari, J. Christ, R. Tripuraneni, S. Nadimpalli und A. Ameli. Interlayer adhesion and fracture resistance of polymers printed through melt extrusion additive manufacturing process. *Materials & Design*, 156:351–361, 2018.
- [19] L. Hentschel, S. Petersmann, J. Gonzalez-Gutierrez, F. Kynast, U. Schäfer, F. Arbeiter und C. Holzer. Parameter Optimization of the ARBURG Plastic Freeforming Process by Means of a Design of Experiments Approach. *Advanced Engineering Materials*, 25(7):2200279, 2022.
- [20] M. Heidari-Rarani, M. Rafiee-Afarani und A. Zahedi. Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *Composites Part B: Engineering*, 175:107147, 2019.
- [21] J. Brackett, D. Cauthen, J. Condon, T. Smith, N. Gallego und V. Kunc. Characterizing the Influence of Print Parameters on Porosity and Resulting Density. In *Proceedings of the 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, Austin, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2019.
- [22] P. Wang, B. Zou, H. Xiao, S. Ding und C. Huang. Effects of printing parameters of fused deposition modeling on mechanical properties, surface

- quality, and microstructure of PEEK. *Journal of Materials Processing Technology*, 271:62–74, 2019.
- [23] S. Charlon und J. Soulestin. Thermal and geometry impacts on the structure and mechanical properties of part produced by polymer additive manufacturing. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(35):49038, 2020.
- [24] X. Sun, M. Mazur und C.-T. Cheng. A review of void reduction strategies in material extrusion-based additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 67:103463, 2023.
- [25] X. Gao, S. Qi, X. Kuang, Y. Su, J. Li und D. Wang. Fused filament fabrication of polymer materials: A review of interlayer bond. *Additive Manufacturing*, 37:101658, 2021.
- [26] A. Heuer, J. Huether, W. V. Liebig und P. Elsner. Fused filament fabrication: Comparison of methods for determining the interfacial strength of single welded tracks. *Manufacturing Review*, 8:32, 2021.
- [27] T. J. Coogan und D. O. Kazmer. Bond and part strength in fused deposition modeling. *Rapid Prototyping Journal*, 23(2):414–422, 2017.
- [28] T. J. Coogan und D. O. Kazmer. Healing simulation for bond strength prediction of FDM. *Rapid Prototyping Journal*, 23(3):551–561, 2017.
- [29] J. Allum, A. Moetazedian, A. Gleadall und V. V. Silberschmidt. Interlayer bonding has bulk-material strength in extrusion additive manufacturing: New understanding of anisotropy. *Additive Manufacturing*, 34:101297, 2020.
- [30] A. Heuer, M. Rees, K. A. Weidenmann und W. V. Liebig. On the Creation and Optical Microstructure Characterisation of Additively Manufactured Foam Structures (AMF). *Polymers*, 15(17):3544, 2023.
- [31] B. Huang und S. Singamneni. Adaptive slicing and speed-and time-dependent consolidation mechanisms in fused deposition modeling. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 228(1):111–126, 2014.

- [32] A. Bellini. *Fused Deposition of Ceramics: A Comprehensive Experimental, Analytical and Computational Study of Material Behavior, Fabrication Process and Equipment Design*. Dissertation, Drexel University, Philadelphia, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2002.
- [33] N. D. Polychronopoulos und J. Vlachopoulos. The role of heating and cooling in viscous sintering of pairs of spheres and pairs of cylinders. *Rapid Prototyping Journal*, 26(4):719–726, 2020.
- [34] D. Bhalodi, K. Zalavadiya und P. K. Gurrala. Influence of temperature on polymer parts manufactured by fused deposition modeling process. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41: 1–11, 2019.
- [35] V. E. Kuznetsov, A. N. Solonin, A. Tavitov, O. Urzhumtsev und A. Vakuлик. Increasing strength of FFF three-dimensional printed parts by influencing on temperature-related parameters of the process. *Rapid Prototyping Journal*, 26(1):107–121, 2020.
- [36] Y. Jin, Y. He, J. Fu, W. Gan und Z. Lin. Optimization of tool-path generation for material extrusion-based additive manufacturing technology. *Additive manufacturing*, 1:32–47, 2014.
- [37] N. Van de Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams und M. Tehrani. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective. *Additive Manufacturing*, 31:100962, 2020.
- [38] A. Le Duigou, M. Castro, R. Bevan und N. Martin. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. *Materials & Design*, 96:106–114, 2016.
- [39] A. Heuer, P. Pinter und K. A. Weidenmann. Analysis of the Effects of Raster Orientation in Components Consisting of Short Glass Fibre Reinforced ABS of Different Fibre Volume Fraction Produced by Additive Manufacturing. In *21st Symposium on Composites*, Bremen, Deutschland, 2017.

- [40] J. Plocher und A. Panesar. Review on design and structural optimisation in additive manufacturing: Towards next-generation lightweight structures. *Materials & Design*, 183:108164, 2019.
- [41] S. M. Bittner, B. T. Smith, L. Diaz-Gomez, C. D. Hudgins, A. J. Melchiorri, D. W. Scott, J. P. Fisher und A. G. Mikos. Fabrication and mechanical characterization of 3D printed vertical uniform and gradient scaffolds for bone and osteochondral tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 90:37–48, 2019.
- [42] A. M. Arefin, N. R. Khatri, N. Kulkarni und P. F. Egan. Polymer 3D Printing Review: Materials, Process, and Design Strategies for Medical Applications. *Polymers*, 13(9):1499, 2021.
- [43] M. N. Collins, G. Ren, K. Young, S. Pina, R. L. Reis und J. M. Oliveira. Scaffold Fabrication Technologies and Structure/Function Properties in Bone Tissue Engineering. *Advanced Functional Materials*, 31(21):2010609, 2021.
- [44] K. Chin Ang, K. Fai Leong, C. Kai Chua und M. Chandrasekaran. Investigation of the mechanical properties and porosity relationships in fused deposition modelling-fabricated porous structures. *Rapid Prototyping Journal*, 12(2):100–105, 2006.
- [45] P. Eyer, S. Enzler, A. Trauth und K. A. Weidenmann. Investigating the Mechanical Properties of Polymer Samples from Different Additive Manufacturing Processes Using Ultrasonic Phase Spectroscopy. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 11(2):666–674, 2024.
- [46] S. Garzon-Hernandez, D. Garcia-Gonzalez, A. Jérusalem und A. Arias. Design of FDM 3D printed polymers: An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties. *Materials & Design*, 188:108414, 2020.

- [47] P. Pinter, S. Baumann, C. Lohr, A. Heuer, L. Englert und K. A. Weidenmann. Mechanical Properties of Additively Manufactured Polymer Samples using a Piezo Controlled Injection Molding Unit and Fused Filament Fabrication compared with a Conventional Injection Molding Process. In *Proceedings of the 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, Austin, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2018.
- [48] E. Cuan-Urquizo, E. Barocio, V. Tejada-Ortigoza, R. B. Pipes, C. A. Rodriguez und A. Roman-Flores. Characterization of the Mechanical Properties of FFF Structures and Materials: A Review on the Experimental, Computational and Theoretical Approaches. *Materials*, 12(6):895, 2019.
- [49] L. Wang, W. M. Gramlich und D. J. Gardner. Improving the impact strength of Poly (lactic acid)(PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer*, 114:242–248, 2017.
- [50] M. Mele, G. Pisaneschi, G. Campana, A. Zucchelli und M. Ciotti. Effect of selected process parameters on dimensional accuracy in Arburg Plastic Freeforming. *Rapid Prototyping Journal*, 28(9):1677–1689, 2022.
- [51] C. Bellehumeur, L. Li, Q. Sun und P. Gu. Modeling of Bond Formation Between Polymer Filaments in the Fused Deposition Modeling Process. *Journal of Manufacturing Processes*, 6(2):170–178, 2004.
- [52] Q. Sun, G. Rizvi, C. Bellehumeur und P. Gu. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal*, 14(2):72–80, 2008.
- [53] S. R. Rajpurohit und H. K. Dave. Impact strength of 3D printed PLA using open source FFF-based 3D printer. *Progress in Additive Manufacturing*, 6(1):119–131, 2021.
- [54] W. Jo, O.-C. Kwon und M.-W. Moon. Investigation of influence of heat treatment on mechanical strength of FDM printed 3D objects. *Rapid Prototyping Journal*, 24(3):637–644, 2018.

- [55] B. Rankouhi, S. Javadpour, F. Delfanian und T. Letcher. Failure Analysis and Mechanical Characterization of 3D Printed ABS With Respect to Layer Thickness and Orientation. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 16:467–481, 2016.
- [56] A. Abbott, G. Tandon, R. Bradford, H. Koerner und J. Baur. Process-structure-property effects on ABS bond strength in fused filament fabrication. *Additive Manufacturing*, 19:29–38, 2018.
- [57] A. Rossi, G. Morettini, M. Moretti und L. Capponi. Filament Transport Control for Enhancing Mechanical Properties of Parts Realised by Fused Filament Fabrication. *Materials*, 15(10):3530, 2022.
- [58] M. Moretti und A. Rossi. Closed-Loop Filament Feed Control in Fused Filament Fabrication. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 10(3): 500–513, 2023.
- [59] A. Hirsch, C. Dalmer und E. Moritzer. Investigation of Plastic Freeformed, Open-Pored Structures with Regard to Producibility, Reproducibility and Liquid Permeability. In *Industrializing Additive Manufacturing: Proceedings of AMPA2020*, Zürich, Schweiz, 2020.
- [60] L. Hentschel, F. Kynast, S. Petersmann, C. Holzer und J. Gonzalez-Gutierrez. Processing Conditions of a Medical Grade Poly(Methyl Methacrylate) with the Arburg Plastic Freeforming Additive Manufacturing Process. *Polymers*, 12(11):2677, 2020.
- [61] A. Hirsch, F. Hecker und E. Moritzer. Process parameter optimization to improve the mechanical properties of Arburg Plastic Freeformed components. In *Proceedings of the 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, Austin, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2019.
- [62] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth. *DOMININGHAUS-Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer, Heidelberg, Deutschland, 8. überarbeitete Auflage, 2012.

- [63] D. W. Van Krevelen und K. Te Nijenhuis. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, Amsterdam, Niederlande, 4. überarbeitete Auflage, 2009.
- [64] A. A. Bondi. Physical properties of molecular crystals liquids, and glasses. *Wiley: New York*, 1968.
- [65] G. Dlubek, J. Pionteck, M. Q. Shaikh, L. Häußler, S. Thranert, E. Hassan und R. Krause-Rehberg. The free volume in two untreated, pressure-densified, and co2 gas exposed polymers from positron lifetime and pressure-volume-temperature experiments. *e-Polymers*, 7(1):108, 2007.
- [66] J. Vrentas und J. Duda. Diffusion in polymer—solvent systems. i. reexamination of the free-volume theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(3):403–416, 1977.
- [67] D. Turnbull und M. H. Cohen. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34(1):120–125, 1961.
- [68] V. Brucato, V. L. Carrubba, S. Piccarolo und G. Titomanlio. Polymer Solidification under Pressure and High Cooling Rates. *International Polymer Processing*, 15(1):103–110, 2000.
- [69] V. La Carrubba, V. Brucato und S. Piccarolo. Isotactic Polypropylene Solidification Under Pressure and High Cooling Rates. A Master Curve Approach. *Polymer Engineering & Science*, 40(11):2430–2441, 2000.
- [70] N. Rudolph. *Druckverfestigung amorpher Thermoplaste*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Deutschland, 2009.
- [71] H. Breuer und G. Rehage. Zur Thermodynamik der glasigen Erstarrung. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 216:159–179, 1967.

- [72] B. Hartmann und M. A. Haque. Equation of state for polymer liquids. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(4):1553–1563, 1985.
- [73] A. Garg, E. Gulari und C. W. Manke. Thermodynamics of Polymer Melts Swollen with Supercritical Gases. *Macromolecules*, 27(20):5643–5653, 1994.
- [74] E. Kiran, J. A. Sarver und J. C. Hassler. Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in polymers and polymer swelling, glass transition, melting, and crystallization at high pressure: A critical review and perspectives on experimental methods, data, and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 185:105378, 2022.
- [75] Y. Sato, T. Takikawa, A. Sorakubo, S. Takishima, H. Masuoka und M. Imaizumi. Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon Dioxide in Biodegradable Polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12):4813–4819, 2000.
- [76] G. Li, F. Gunkel, J. Wang, C. Park und V. Altstädt. Solubility Measurements of N₂ and CO₂ in Polypropylene and Ethene/Octene Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5):2945–2953, 2007.
- [77] L. J. Gibson und M. F. Ashby. *Cellular solids: Structure and properties*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 2. überarbeitete Auflage, 2001.
- [78] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 472: Kunststoffe - Fachwörterverzeichnis (ISO 472:2013); Dreisprachige Fassung EN ISO 472:2013. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, Juni 2013.
- [79] V. Altstädt und A. Mantey. *Thermoplast-Schaumspritzgießen*. Carl Hanser Verlag, München, Deutschland, 2011.
- [80] X. Xu, C. B. Park, D. Xu und R. Pop-Iliev. Effects of Die Geometry on Cell Nucleation of PS Foams Blown With CO₂. *Polymer Engineering & Science*, 43(7):1378–1390, 2003.

- [81] S. G. Kim, C. B. Park und M. Sain. Foamability of Thermoplastic Vulcanizates Blown with Various Physical Blowing Agents. *Journal of Cellular Plastics*, 44(1):53–67, 2008.
- [82] H. D. Baehr und K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, Berlin, Deutschland, 6. überarbeitete Auflage, 1994.
- [83] O. Muth, T. Hirth und H. Vogel. Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly (vinyl chloride). *The Journal of Supercritical Fluids*, 19(3):299–306, 2001.
- [84] S.-T. Lee und C. B. Park. *Foam Extrusion: Principles and Practice*. CRC press, Boca Raton, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2014.
- [85] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford university press, Oxford, England, 2. überarbeitete Auflage, 1979.
- [86] B. Wong, Z. Zhang und Y. P. Handa. High-Precision Gravimetric Technique for Determining the Solubility and Diffusivity of Gases in Polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(12):2025–2032, 1998.
- [87] C. Balik. On the Extraction of Diffusion Coefficients from Gravimetric Data for Sorption of Small Molecules by Polymer Thin Films. *Macromolecules*, 29(8):3025–3029, 1996.
- [88] J. Tendulkar, S. Upreti und A. Lohi. Experimental Determination of Concentration-Dependent Carbon Dioxide Diffusivity in LDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(1):380–387, 2009.
- [89] S. Areerat, E. Funami, Y. Hayata, D. Nakagawa und M. Ohshima. Measurement and Prediction of Diffusion Coefficients of Supercritical CO₂ in Molten Polymers. *Polymer Engineering & Science*, 44(10):1915–1924, 2004.
- [90] W. J. Koros und D. R. Paul. Sorption and Transport of CO₂ Above and Below the Glass Transition of Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, 20(1):14–19, 1980.

- [91] J. A. Barrie und B. Platt. The Diffusion and Clustering of Water Vapour in Polymers. *Polymer*, 4:303–313, 1963.
- [92] E. M. Davis und Y. A. Elabd. Water Clustering in Glassy Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(36):10629–10640, 2013.
- [93] C. B. Park und N. P. Suh. Filamentary Extrusion of Microcellular Polymers Using a Rapid Decompressive Element. *Polymer Engineering & Science*, 36(1):34–48, 1996.
- [94] C. B. Park, D. F. Baldwin und N. P. Suh. Effect of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers. *Polymer Engineering & Science*, 35(5):432–440, 1995.
- [95] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam und V. Altstädt. Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions—A review. *European Polymer Journal*, 73:500–519, 2015.
- [96] Y. Pang, Y. Cao, W. Zheng und C. B. Park. A comprehensive review of cell structure variation and general rules for polymer microcellular foams. *Chemical Engineering Journal*, 430:132662, 2022.
- [97] J. W. Lee und C. B. Park. Use of Nitrogen as a Blowing Agent for the Production of Fine-Celled High-Density Polyethylene Foams. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(10):1233–1244, 2006.
- [98] L. Chen, X. Wang, R. Straff und K. Blizard. Shear Stress Nucleation in Microcellular Foaming Process. *Polymer Engineering & Science*, 42(6): 1151–1158, 2002.
- [99] J. J. Feng und C. A. Bertelo. Prediction of bubble growth and size distribution in polymer foaming based on a new heterogeneous nucleation model. *Journal of Rheology*, 48(2):439–462, 2004.
- [100] A. Arefmanesh, S. G. Advani und E. E. Michaelides. A Numerical Study of Bubble Growth During Low Pressure Structural Foam Molding Proces. *Polymer Engineering & Science*, 30(20):1330–1337, 1990.

- [101] R. J. Koopmans, J. C. den Doelder und A. N. Paquet. Modeling Foam Growth in Thermoplastics. *Advanced Materials*, 12(23):1873–1880, 2000.
- [102] M. Shafi, K. Joshi und R. Flumerfelt. Bubble size distributions in freely expanded polymer foams. *Chemical Engineering Science*, 52(4):635–644, 1997.
- [103] H. E. Naguib, C. B. Park und N. Reichelt. Fundamental Foaming Mechanisms Governing the Volume Expansion of Extruded Polypropylene Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4):2661–2668, 2004.
- [104] J. Stange. *Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Schäumverhalten von Polypropylenen unterschiedlicher molekularer Struktur*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Deutschland, 2006.
- [105] C. Fan, C. Wan, F. Gao, C. Huang, Z. Xi, Z. Xu, L. Zhao und T. Liu. Extrusion foaming of poly (ethylene terephthalate) with carbon dioxide based on rheology analysis. *Journal of Cellular Plastics*, 52(3):277–298, 2016.
- [106] R. G. Larson. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions: Butterworths Series in Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, Stoneham, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2013.
- [107] J. Ferguson, N. Hudson und M. Odriozola. The interpretation of transient extensional viscosity data. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 68(2-3):241–257, 1997.
- [108] M. Zatloukal. Measurements and modeling of temperature-strain rate dependent uniaxial and planar extensional viscosities for branched ldpe polymer melt. *Polymer*, 104:258–267, 2016.
- [109] S. Areerat, T. Nagata und M. Ohshima. Measurement and prediction of ldpe/co2 solution viscosity. *Polymer Engineering & Science*, 42(11):2234–2245, 2002.

- [110] E. Di Maio, S. Iannace, G. Mensitieri und L. Nicolais. A Predictive Approach Based on the Simha–Somcynsky Free-Volume Theory for the Effect of Dissolved Gas on Viscosity and Glass Transition Temperature of Polymeric Mixtures. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(13):1863–1873, 2006.
- [111] E. Di Maio und E. Kiran. Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges. *The Journal of Supercritical Fluids*, 134:157–166, 2018.
- [112] C. B. Park, A. H. Behravesch und R. D. Venter. Low Density Microcellular Foam Processing in Extrusion Using CO₂. *Polymer Engineering & Science*, 38(11):1812–1823, 1998.
- [113] F. Gunkel, A. N. Spörrer, G. Lim, D. Bangarusampath und V. Altstädt. Understanding Melt Rheology and Foamability of Polypropylene-based TPO Blends. *Journal of Cellular Plastics*, 44(4):307–325, 2008.
- [114] R. Banerjee und S. S. Ray. Foamability and Special Applications of Microcellular Thermoplastic Polymers: A Review on Recent Advances and Future Direction. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305(10):2000366, 2020.
- [115] L. M. Matuana, O. Faruk und C. A. Diaz. Cell morphology of extrusion foamed poly (lactic acid) using endothermic chemical foaming agent. *Bioresource Technology*, 100(23):5947–5954, 2009.
- [116] D. Paul. Gas Sorption and Transport in Glassy Polymers. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 83(4):294–302, 1979.
- [117] P. Flory, R. Orwoll und A. Vrij. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 86(17):3507–3514, 1964.
- [118] I. C. Sanchez und R. H. Lacombe. Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions. *Macromolecules*, 11(6):1145–1156, 1978.

- [119] R. Jain und R. Simha. Statistical Thermodynamics of Multicomponent Fluids. 2. Equation of State and Phase Relations. *Macromolecules*, 17 (12):2663–2668, 1984.
- [120] H. Xie und R. Simha. Theory of Solubility of Gases in Polymers. *Polymer International*, 44(3):348–355, 1997.
- [121] S. Areerat, Y. Hayata, R. Katsumoto, T. Kegasawa, H. Egami und M. Ohshima. Solubility of Carbon Dioxide in Polyethylene/Titanium Dioxide Composite Under High Pressure and Temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(2):282–288, 2002.
- [122] E. M. Davis und Y. A. Elabd. Prediction of Water Solubility in Glassy Polymers Using Nonequilibrium Thermodynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(36):12865–12875, 2013.
- [123] J. Willett. Water Sorption and Diffusion in Starch/Polyolefin Blend. *Polymer Engineering & Science*, 35(14):1184–1190, 1995.
- [124] S. Marais, Q. Nguyen, C. Devallencourt, M. Metayer, T. Nguyen und P. Schaetzel. Permeation of Water through Polar and Nonpolar Polymers and Copolymers: Determination of the Concentration-Dependent Diffusion Coefficient. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (15):1998–2008, 2000.
- [125] D. Eaves. *Handbook of Polymer Foams*. Rapra Technology Limited, Sharnbury, England, 5. überarbeitete Auflage, 2004.
- [126] R.-D. Maier und M. Schiller. *Handbuch Kunststoff Additive*. Carl Hanser Verlag, München, Deutschland, 4. überarbeitete Auflage, 2016.
- [127] N. Nayak und D. Tripathy. Morphology and Physical Properties of Closed Cell Microcellular Ethylene–Octene Copolymer: Effect of Precipitated Silica Filler and Blowing Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(2): 357–366, 2002.

- [128] Y. Sato, M. Yurugi, K. Fujiwara, S. Takishima und H. Masuoka. Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 125(1-2):129–138, 1996.
- [129] G. Li, J. Wang, C. Park und R. Simha. Measurement of Gas Solubility in Linear/Branched PP Melts. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(17):2497–2508, 2007.
- [130] R. Li, J. H. Lee, C. Wang, L. H. Mark und C. B. Park. Solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in TPU and their effects on cell nucleation in batch foaming. *The Journal of Supercritical Fluids*, 154:104623, 2019.
- [131] T. Garbacz und P. Palutkiewicz. Effectiveness of Blowing Agents in the Cellular Injection Molding Process. *Cellular Polymers*, 34(4):189–214, 2015.
- [132] C. H. Lee, K.-J. Lee, H. G. Jeong und S. W. Kim. Growth of Gas Bubbles in the Foam Extrusion Process. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 19(2):97–112, 2000.
- [133] F. Mengeloglu und L. M. Matuana. Foaming of Rigid PVC/Wood-Flour Composites Through a Continuous Extrusion Process. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(3):142–148, 2001.
- [134] L.-Y. Zhou, J. Fu und Y. He. A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials. *Advanced Functional Materials*, 30(28):2000187, 2020.
- [135] M. Nofar, J. Utz, N. Geis, V. Altstädt und H. Ruckdäschel. Foam 3D Printing of Thermoplastics: A Symbiosis of Additive Manufacturing and Foaming Technology. *Advanced Science*, 9(11):2105701, 2022.
- [136] B. Sun und L. Wu. Research progress of 3D printing combined with thermoplastic foaming. *Frontiers in Materials*, 9:1083931, 2022.
- [137] B. Dileep und M. Doddamani. Compressive response of 3D printed graded foams. *Composites Part C: Open Access*, 6:100181, 2021.

- [138] D. Bonthu, H. Bharath, S. Gururaja, P. Prabhakar und M. Doddamani. 3D printing of syntactic foam cored sandwich composite. *Composites Part C: Open Access*, 3:100068, 2020.
- [139] H. Bharath, D. Bonthu, P. Prabhakar und M. Doddamani. Three-Dimensional Printed Lightweight Composite Foams. *ACS Omega*, 5(35): 22536, 2020.
- [140] H. Bharath, A. Sawardekar, S. Waddar, P. Jeyaraj und M. Doddamani. Mechanical behavior of 3D printed syntactic foam composites. *Composite Structures*, 254:112832, 2020.
- [141] C. Zhou, K. Yang, K. Wang, X. Pei, Z. Dong, Y. Hong und X. Zhang. Combination of fused deposition modeling and gas foaming technique to fabricated hierarchical macro/microporous polymer scaffolds. *Materials & Design*, 109:415–424, 2016.
- [142] B. K. Park, D. J. Hwang, D. E. Kwon, T. J. Yoon und Y.-W. Lee. Fabrication and Characterization of Multiscale PLA Structures Using Integrated Rapid Prototyping and Gas Foaming Technologies. *Nanomaterials*, 8(8): 575, 2018.
- [143] K. Kalia und A. Ameli. Understanding the Process-Microstructure-Property Relationships in Material Extrusion Additive Manufacturing of Polylactic Acid Microcellular Foams. *Additive Manufacturing*, 72: 103636, 2023.
- [144] K. Kalia, B. Francoeur, A. Amirkhizi und A. Ameli. In Situ Foam 3D Printing of Microcellular Structures Using Material Extrusion Additive Manufacturing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(19):22454–22465, 2022.
- [145] A. Pawar, G. Ausias, Y.-M. Corre, Y. Grohens und J. Férec. Mastering the density of 3D printed thermoplastic elastomer foam structures with controlled temperature. *Additive Manufacturing*, 58:103066, 2022.

- [146] K. Kalia und A. Ameli. Additive manufacturing of functionally graded foams: Material extrusion process design, part design, and mechanical testing. *Additive Manufacturing*, 79:103945, 2024.
- [147] H. Andersson, J. Örtengren, R. Zhang, M. Grauers und H. Olin. Variable low-density polylactic acid and microsphere composite material for additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 40:101925, 2021.
- [148] K. Kalia, B. Francoeur, A. Amirkhizi und A. Ameli. Fabrication of expandable filaments towards in-situ foam 3D printing of microcellular poly (lactic acid). In *SPE ANTEC*, Charlotte, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2022.
- [149] A. Damanpack, A. Sousa und M. Bodaghi. Porous PLAs with Controllable Density by FDM 3D Printing and Chemical Foaming Agent. *Micromachines*, 12(8):866, 2021.
- [150] K. Zarybnicka, P. Lepcio, J. Svatik, J. Jancar und F. Ondreas. Effect of the nanoparticles on the morphology and mechanical performance of thermal-blown 3D printed HIPS foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(5):e53413, 2023.
- [151] C. Yoo, B. Shin, B. Kang, D. Yun, D. You und S. Hong. Manufacturing a Porous Structure According to the Process Parameters of Functional 3D Porous Polymer Printing Technology Based on a Chemical Blowing Agent. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Phuket, Thailand, 2017.
- [152] M. G. M. Marascio, J. Antons, D. P. Pioletti und P.-E. Bourban. 3D Printing of Polymers with Hierarchical Continuous Porosity. *Advanced Materials Technologies*, 2(11):1700145, 2017.
- [153] M. Li, J. Jiang, B. Hu und W. Zhai. Fused deposition modeling of hierarchical porous polyetherimide assisted by an in-situ CO₂ foaming technology. *Composites Science and Technology*, 200:108454, 2020.

- [154] R. Dugad, G. Radhakrishna und A. Gandhi. Solid-state foaming of acrylonitrile butadiene styrene through microcellular 3D printing process. *Journal of Cellular Plastics*, 58(2):325–355, 2022.
- [155] W. Zhai, B. Hu, M. Li, J. Jiang und M. Zhou. Dimensional Accuracy Control and Compressive Property of Microcellular Polyetherimide Honeycomb Foams Manufactured by an In Situ Foaming Fused Deposition Modeling Technology. *Advanced Engineering Materials*, 23(7):2001449, 2021.
- [156] S. Zhang, X. Shi, Z. Miao, H. Zhang, X. Zhao, K. Wang, J. Qin und G. Zhang. 3D-Printed Polyurethane Tissue-Engineering Scaffold with Hierarchical Microcellular Foam Structure and Antibacterial Properties. *Advanced Engineering Materials*, 24(3):2101134, 2022.
- [157] J. Zhang, D. Li, W. Zhu und Y. Li. In situ 3D printing of poly-ether-etherketone/poly-ether-imide hierarchical cellular foams containing electromagnetic absorbent. *Additive Manufacturing*, 59:103181, 2022.
- [158] S. Zhang, Q. Gao, Y. Zhang, X. Sheng, Z. Miao, J. Qin, G. Zhang und X. Shi. 3D printing thermoplastic polyurethane hierarchical cellular foam with outstanding energy absorption capability. *Additive Manufacturing*, 76:103770, 2023.
- [159] G. Hsiang Loh, E. Pei, J. Gonzalez-Gutierrez und M. Monzón. An Overview of Material Extrusion Troubleshooting. *Applied Sciences*, 10(14):4776, 2020.
- [160] J. Butt, R. Bhaskar und V. Mohaghegh. Investigating the effects of extrusion temperatures and material extrusion rates on FFF-printed thermoplastics. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 117(9):2679–2699, 2021.
- [161] INEOS Styrolution Group GmbH. *CAMPUS Datenblatt Terluran GP-35 - ABS INEOS Styrolution Europe GmbH*. Chemie Wirtschaftsförderungsgesellschaft (CWFG) GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland, 2018.

- [162] Clariant International Ltd. *Produktdatenblatt Hydrocerol ITP 810 (Treib- & Nukleierungsmittel)*. Polymer-Service PSG GmbH, Seevetal-Beckedorf, Deutschland, 2017.
- [163] Clariant International Ltd. *Produktdatenblatt Hydrocerol ITP 815 (Treib- & Nukleierungsmittel)*. Polymer-Service PSG GmbH, Seevetal-Beckedorf, Deutschland, 2017.
- [164] Clariant International Ltd. *Produktdatenblatt Hydrocerol ITP 818 (Treib- & Nukleierungsmittel)*. Polymer-Service PSG GmbH, Seevetal-Beckedorf, Deutschland, 2017.
- [165] J. Liang, R. Li und S. Tjong. Effects of pressure and temperature on the melt density and the melt flow rate of ldep and glass bead-filled ldpe composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 91(1-3):167–171, 1999.
- [166] P. Zoller. The pressure–volume–temperature properties of three well-characterized low-density polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(4):1051–1056, 1979.
- [167] Kern GmbH. *Werkstoffdatenbank RIWETA 4.2 Datenblatt Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD)*. Kern GmbH, Großmaischeid, Deutschland, 2024.
- [168] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN 7540: Ösenhaken, Güteklasse 5. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, Oktober 1980.
- [169] Q. Spiller. *Additive Herstellung von Metallbauteilen mit dem ARBURG Kunststoff-Freiformen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Deutschland, 2019.
- [170] L. Fang, Y. Yan, O. Agarwal, S. Yao, J. E. Seppala und S. H. Kang. Effects of Environmental Temperature and Humidity on the Geometry and Strength of Polycarbonate Specimens Prepared by Fused Filament Fabrication. *Materials*, 13(19):4414, 2020.

- [171] A. Armillotta, M. Bellotti und M. Cavallaro. Warpage of FDM parts: Experimental tests and analytic model. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 50:140–152, 2018.
- [172] F. Hecker, A. Hirsch und E. Moritzer. Investigation and Modeling of the Residence Time Dependent Material Degradation in the Arburg Plastic Freeforming. In *Proceedings of the 32th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, Austin, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2021.
- [173] L. Wang, A. Yusa, S. Yamamoto, H. Goto, H. Uezono, F. Asaoka, S. Ishihara, Y. Hikima und M. Ohshima. A New Foam Injection Molding Technology - Use Non-Supercritical Fluids as Physical Blowing Agents. In *32nd International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-32)*, Lyon, Frankreich, 2016.
- [174] T. Ridler, S. Calvard et al. Picture thresholding using an iterative selection method. *IEEE Trans. Syst. Man Cybern*, 8(8):630–632, 1978.
- [175] D. Legland, I. Arganda-Carreras und P. Andrey. MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ. *Bioinformatics*, 32(22):3532–3534, 2016.
- [176] W. Cox und E. Merz. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities of Food Materials. *Journal of Polymer Science*, 28(118):619–622, 1958.
- [177] Deutsches Institut für Normung e. V. ISO 6344-3: Schleifmittel auf Unterlagen - Bestimmung und Bezeichnung der Korngrößenverteilung - Teil 3: Mikrokörnungen P240 bis P5000. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, November 2021.
- [178] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J. Tinevez, D. James White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak und A. Cardona. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, 9(7):676–682, 2012.

- [179] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 25178-2: Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen (ISO 25178-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 25178-2:2012. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, September 2012.
- [180] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 527-1: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO 527-1:2019); Deutsche Fassung EN ISO 527-1:2019. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, Dezember 2019.
- [181] D. Gómez-Díaz, J. M. Navaza und L. C. Quintáns-Riveiro. Effect of Temperature on the Viscosity of Honey. *International Journal of Food Properties*, 12(2):396–404, 2009.
- [182] Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 1: Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Standardreferenztemperatur für die Geometrische Produktspezifikation und -prüfung (ISO 1:2016); Deutsche Fassung EN ISO 1:2016. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, Dezember 2016.
- [183] R. P. Brent. *Algorithms for Minimization Without Derivatives*. Dover Publications, North Hempstead, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 2013.
- [184] T. Sedlacek, A. Lengalova, M. Zatloukal, R. Cermak und P. Saha. Pressure and Temperature Dependence of LDPE Viscosity and Free Volume: The Effect of Molecular Structure. *International Polymer Processing*, 21(2): 98–103, 2006.
- [185] K. von Konigslow, C. B. Park und R. B. Thompson. Application of a constant hole volume Sanchez–Lacombe equation of state to mixtures relevant to polymeric foaming. *Soft Matter*, 14(22):4603–4614, 2018.

- [186] M. M. Hasan. *A Systematic Study of Solubility of Physical Blowing Agents and Their Blends in Polymers and Their Nanocomposites*. Dissertation, University of Toronto, Toronto, Kanada, 2013.
- [187] W. Kaiser. *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München, Deutschland, 5. überarbeitete Auflage, 2023.
- [188] B. Saville. Polarized Light: Qualitative Microscopy. In *Applied Polymer Light Microscopy*, 111–149. Springer, Dordrecht, Niederlande, 1989.
- [189] D. Saxena und P. Maiti. Utilization of abs from plastic waste through single-step reactive extrusion of ldpe/abs blends of improved properties. *Polymer*, 221:123626, 2021.
- [190] M. Peydro, F. Parres, R. Navarro und S. Sanchez-Caballero. Study of the Influence of Adding Styrene–Ethylene/Butadiene–Styrene in Acrylonitrile–Butadiene–Styrene and Polyethylene Blends. *Polymer Engineering & Science*, 54(6):1313–1324, 2014.
- [191] A. Maani, H. E. Naguib, M.-C. Heuzey und P. J. Carreau. Foaming behavior of microcellular thermoplastic olefin blends. *Journal of Cellular Plastics*, 49(3):223–244, 2013.
- [192] K. Taki, K. Nitta, S.-I. Kihara und M. Ohshima. CO₂ Foaming of Poly(ethylene glycol)/Polystyrene Blends: Relationship of the Blend Morphology, CO₂ Mass Transfer, and Cellular Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5):1899–1906, 2005.
- [193] T. Sadik, C. Pillon, C. Carrot und J.-A. R. Ruiz. Dsc studies on the decomposition of chemical blowing agents based on citric acid and sodium bicarbonate. *Thermochimica Acta*, 659:74–81, 2018.
- [194] J. A. Reglero Ruiz, M. Vincent, J.-F. Agassant, T. Sadik, C. Pillon und C. Carrot. Polymer Foaming With Chemical Blowing Agents: Experiment and Modeling. *Polymer Engineering & Science*, 55(9):2018–2029, 2015.

- [195] P. K. Heda, D. Dollimore, K. S. Alexander, D. Chen, E. Law und P. Bicknell. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochimica Acta*, 255:255–272, 1995.
- [196] D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wiczak, M. Makowski und L. Chmurzyński. Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(2):731–735, 2011.
- [197] M. Carlsson, C. Habenicht, L. C. Kam, M. J. J. Antal, N. Bian, R. J. Cunningham und M. J. Jones. Study of the Sequential Conversion of Citric to Itaconic to Methacrylic Acid in Near-Critical and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(8):1989–1996, 1994.
- [198] A. Apelblat. *Citric Acid*. Springer, Cham, Schweiz, 2014.
- [199] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume 95. CRC press, Boca Raton, Vereinigte Staaten von Amerika (USA), 95. überarbeitete Auflage, 2014.
- [200] C. W. Haschets, A. D. Shine und R. M. Secor. Prediction of Water Solubilities in Hydrocarbons and Polyethylene at Elevated Temperatures and Pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(4):1040–1046, 1994.
- [201] I. C. Sanchez und P. A. Rodgers. Solubility of gases in polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 62(11):2107–2114, 1990.
- [202] H. Azimi. The diffusivity modeling of different gases in acrylonitrile butadiene styrene (ABS). *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(12):2481–2492, 2022.
- [203] J. Marchese, E. Garis, M. Anson, N. A. Ochoa und C. Pagliero. Gas sorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane. *Journal of Membrane Science*, 221(1-2):185–197, 2003.

- [204] T. J. Yoon, W. Kong, D. E. Kwon, B. K. Park, W. I. Lee und Y.-W. Lee. Preparation of solid-state micro-and nanocellular acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) foams using sub-and supercritical CO₂ as blowing agents. *The Journal of Supercritical Fluids*, 124:30–37, 2017.
- [205] L. M. Matuana und C. A. Diaz. Study of Cell Nucleation in Microcellular Poly(lactic acid) Foamed with Supercritical CO₂ through a Continuous-Extrusion Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5): 2186–2193, 2010.
- [206] J. W. Lee, K. Wang und C. B. Park. Challenge to Extrusion of Low-Density Microcellular Polycarbonate Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(1):92–99, 2005.
- [207] C. Wan, G. Sun, F. Gao, T. Liu, M. Esseghir, L. Zhao und W. Yuan. Effect of phase compatibility on the foaming behavior of LDPE/HDPE and LDPE/PP blends with subcritical CO₂ as the blowing agent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 120:421–431, 2017.
- [208] W. Wang, L. Wang, Y. Jiao, X. Zeng, X. Wang, Y. Lu, A. Cheng, P. Dai und X. Zhao. Fine dispersion morphology of polystyrene/poly (ethylene terephthalate glycol) blending generation for controlled foaming behavior. *RSC Advances*, 7(62):39138–39146, 2017.
- [209] W. Zhai, H. Wang, J. Yu, J. Dong und J. He. Foaming Behavior of Polypropylene/Polystyrene Blends Enhanced by Improved Interfacial Compatibility. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(16): 1641–1651, 2008.
- [210] G. Zhang, Y. Wang, H. Xing, J. Qiu, J. Gong, K. Yao, H. Tan, Z. Jiang und T. Tang. Interplay between the composition of LLDPE/PS blends and their compatibilization with polyethylene-graft-polystyrene in the foaming behaviour. *RSC Advances*, 5(34):27181–27189, 2015.

- [211] H.-C. Zhang, C.-N. Yu, Y. Liang, G.-X. Lin und C. Meng. Foaming Behavior and Microcellular Morphologies of Incompatible SAN/CPE Blends with Supercritical Carbon Dioxide as a Physical Blowing Agent. *Polymers*, 11(1):89, 2019.
- [212] J. Butt, R. Bhaskar und V. Mohaghegh. Analysing the effects of layer heights and line widths on FFF-printed thermoplastics. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 121(11):7383–7411, 2022.
- [213] M. Q. Tanveer, G. Mishra, S. Mishra und R. Sharma. Effect of infill pattern and infill density on mechanical behaviour of FDM 3D printed Parts-a current review. *Materials Today: Proceedings*, 62:100–108, 2022.
- [214] B. Akhouni und A. H. Behraves. Effect of Filling Pattern on the Tensile and Flexural Mechanical Properties of FDM 3D Printed Products. *Experimental Mechanics*, 59:883–897, 2019.
- [215] H. Rezayat, W. Zhou, A. Siriruk, D. Penumadu und S. Babu. Structure–mechanical property relationship in fused deposition modelling. *Materials Science and Technology*, 31(8):895–903, 2015.
- [216] S. Terekhina, I. Skornyakov, T. Tarasova und S. Egorov. Effects of the Infill Density on the Mechanical Properties of Nylon Specimens Made by Filament Fused Fabrication. *Technologies*, 7(3):57, 2019.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AKF	Arburg Kunststoff Freiformen
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBA	Chemical Blowing Agent
CH810	Masterbatch Hydrocerol ITP 810
CH815	Masterbatch Hydrocerol ITP 815
CH815*	Masterbatch CH815 mit zersetztem Treibmittel
CH818	Masterbatch Hydrocerol ITP 818
DIC	Differential Interference Contrast
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EN	Europäische Norm
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
HGK	Hochgeschwindigkeitskamera
HKR	Hochdruck-Kapillarrheometer
ISO	International Organization for Standardization
KG100	Kernbereich geschäumt u. Slicer-Füllgrad 100 %
KIT	Karlsruher Institut für Technologie

KnG100	Kernbereich nicht geschäumt u. Slicer-Füllgrad 100 %
KnG75	Kernbereich nicht geschäumt u. Slicer-Füllgrad 75 %
LDPE	Low-Density-Polyethylen
MEX	Materialextrusion
MS	Massenspektrometer
PBA	Physical Blowing Agent
PEI	Polyetherimid
PLA	Polylactid
PMK	Parameterkombination
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAN	Styrol-Acrylnitril
STL	Standard Triangle Language
STP	Standard Temperature and Pressure
TEM	Thermally Expandable Microspheres
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TSG	Thermoplast-Schaumspritzgießen
µCT	Mikro-Computertomographie

Summenformeln (Chemie)

$C_6H_6O_6$	Aconitsäure
$C_6H_8O_7$	Citronensäure
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2O	Wasser
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat

Formelzeichen - Themenübergreifend

m	Masse (allg.)
-----	---------------

V	Volumen (allg.)
$V_{(.)}$	Volumen in einem Zustand (spezifiziert)
$V_{(X)}$	Volumen von Komponente X
$V_{(X),(.)}$	Volumen von Komponente X in einem Zustand (spezifiziert)
ρ	Dichte (allg.)
p	Druck (allg.)
T	Temperatur (allg.)
$T_{(.)}$	Temperatur zu Zeitpunkt (spezifiziert)
\dot{T}	Abkühlgeschwindigkeit (allg.)
t	Zeitpunkt (allg.)

Formelzeichen - Polymerschmelzen

Q	Quellungsfaktor (allg.)
S	Schwindungsfaktor (allg.)
$S_{(.)\rightarrow(.)}$	Schwindungsfaktor zwischen zwei Zuständen
Δp	Druckänderung (allg.)
\tilde{p}	Dimensionsloser Druck (Hartmann–Haque Gleichung)
B_0	Druck-Konstante (Hartmann–Haque Gleichung)
p_M	Massedruck
T_0	Temperatur-Konstante (Hartmann–Haque Gleichung)
\tilde{T}	Dimensionslose Temperatur (Hartmann–Haque Gleichung)
T_E	Temperatur bei Erstarrung der Polymerschmelze
T_G	Glasübergang
T_M	Massetemperatur
V_Q	Gequollenes Volumen
v	Spezifisches Volumen (allg.)
$v_{(.)}$	Spezifisches Volumen in einem Zustand (spezifiziert)

$v_{(X)}$	Spezifisches Volumen von Komponente X
$v_{(X),(.)}$	Spezifisches Volumen von Komponente X in einem Zustand (spezifiziert)
\bar{v}	Dimensionsloses spezifisches Volumen (Hartmann–Haque Gleichung)
v_0	Spezifische Volumen-Konstante (Hartmann–Haque Gleichung)

Formelzeichen - Physik des Schäumens

ΔE_D	Aktivierungsenergie Diffusion
ΔH_S	Lösungsenthalpie bei Lösungsvorgang
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Konstanter Diffusionskoeffizient
h_S	Dicke Volumenelement bei Diffusion
H	Henry-Löslichkeitskoeffizient
H_0	Konstanter Henry-Löslichkeitskoeffizient
c	Konzentration eines Stoffs (allg.)
$c_{(X),(Y)}$	Gelöste Gasmenge von Komponente X in Komponente Y
$c_{S,Exp.}$	Gelöste Gasmenge bei Sättigung (experimentell bestimmt)
c_S	Gelöste Gasmenge bei Sättigung
M	Molare Masse (allg.)
$M_{(X)}$	Molare Masse von Komponente X
V_m	Molares Volumen
X	Teilchenzahlanteil (allg.)
$X_{(X)}$	Teilchenzahlanteil von Komponente X
n_G	Stoffmenge des abgespaltenen Gases
R	Universelle Gaskonstante
t_S	Sättigungszeit

Formelzeichen - Prozess des Schäumens

Φ_S	Porosität einer Schaumstruktur
Φ_S^A	Aufschäumgrad
Φ_S^{VE}	Volumenexpansionsrate
ρ_K	Dichte des Kunststoffes
ρ_S	Dichte einer Schaumstruktur
m_{Ges}	Masse einer Mischung
m_G	Masse des abgespaltenen Gases
m_K	Masse des Kunststoffes
m_M	Masse des Masterbatchs
$V_{Ges,S}$	Gesamtvolumen einer Schaumstruktur
V_G	Volumen von gasgefüllten Hohlräumen
V_K	Volumen des Kunststoffes
w	Massenanteil (allg.)
$w_{(X)}$	Massenanteil von Komponente X an Gesamtmischung
$w_{(X)}^*$	Massenanteil von Komponente X an Gesamtmischung ohne Gas
$w_{(X),(Y)}$	Massenanteil von Komponente X an Komponente Y
$w_{(X),(Y)}^*$	Massenanteil von Komponente X an Komponente Y ohne Gas
w_M	Massenanteil von Masterbatch
w_T	Massenanteil von Treibmittel

Formelzeichen - Additive Fertigung

Φ_A	Porosität einer additiv gefertigten Struktur
Φ_{AS}	Porosität einer additiv gefertigten geschäumten Struktur
Φ_{AS}^A	Aufschäumgrad einer additiv gefertigten geschäumten Struktur
ρ_A	Dichte einer additiv gefertigten Struktur
ρ_{AS}	Dichte einer additiv gefertigten geschäumten Struktur

φ_A	Füllgrad einer additiv gefertigten Struktur
φ_{AS}	Füllgrad einer additiv gefertigten geschäumten Struktur
$\varphi_{A,Slic}$	Slicer-Füllgrad (Wert wird von Slicer vorgegeben)
φ_T	Füllgrad auf der Ebene einzelner Kunststofftropfen
φ_{TS}	Füllgrad auf der Ebene einzelner geschäumter Kunststofftropfen
$V_{Ges,A}$	Gesamtvolumen einer additiv gefertigten Struktur
V_{KEM}	Volumen des Kalteinbettmittels
V_P	Porenvolumen einer additiv gefertigten Struktur
V_T	Tropfenvolumen
$V_{T,U}$	Tropfenvolumen in der Umgebung
V_{TS}	Geschäumtes Tropfenvolumen
$V_{T,Theo}$	Theoretisches Tropfenvolumen
$V_{T,Slic}$	Vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen
$V_{T,Slic'}$	Vom Slicer vorgesehene Tropfenvolumen (korrigiert)
\dot{V}	Volumenstrom (allg.)
$\dot{V}_{T,Theo}$	Volumenstrom der Anlage
$\dot{V}_{TS,Theo}$	Volumenstrom der Anlage (Geschäumtes Tropfenvolumen)
$\dot{V}_{T,Slic}$	Vom Slicer vorgesehener Volumenstrom
$\dot{V}_{T,Slic'}$	Vom Slicer vorgesehener Volumenstrom (korrigiert)
T_D	Düsentemperatur
T_{Z1}	Massezylinder-Temperatur-1
T_{Z2}	Massezylinder-Temperatur-2
T_B	Lufttemperatur im Bauraum
\dot{T}_T	Abkühlgeschwindigkeit von Kunststofftropfen
DR	Austrag
DAR	Formfaktor
LT	Schichthöhe

B	Breite einer Druckbahn
D	Abstand zwischen zwei Druckbahnen
n_R	Anzahl Randdruckbahnen
ΔL_{RF}	Überlappung Rand Füllung
Θ_F	Orientierung der Druckbahnen in Füllung
f	Verschlussfrequenz
D_D	Düsendurchmesser Austrageinheit
D_{MZ}	Durchmesser des Massezylinders
L	Weginkrement der Schneckenbewegung (AKF-Verfahren)
L_0	Definierte Konstante für Schneckenbewegung (AKF-Verfahren)
L_{Dek}	Dekompression Weg in Plastifiziereinheit
L_{Dos}	Dosierweg in Plastifiziereinheit
p_S	Staudruck in Plastifiziereinheit
A_T	Projizierte Fläche eines Kunststofftropfens
B_T	Breite bzw. Durchmesser eines Kunststofftropfens
L_T	Länge eines Kunststofftropfens
U	Verformungsfaktor
u	Druckgeschwindigkeit (allg.)
u_F	Druckgeschwindigkeit der Füllung
u_R	Druckgeschwindigkeit des Rand
u_U	Umfangsgeschwindigkeit der Schnecke
u_{Dek}	Dekompression Geschwindigkeit der Schnecke
Δt_A	Zeitspanne des Kunststoffaustrags
Δt_T	Minimale Abkühlzeit von Kunststoffropfen
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit (allg.)
$\dot{\gamma}_D$	Schergeschwindigkeit an der Wand der Düsenbohrung
S_a	Mittlere arithmetische Höhe (Rauheitsparameter)

A Anhang

Austrag über Fertigungszeit

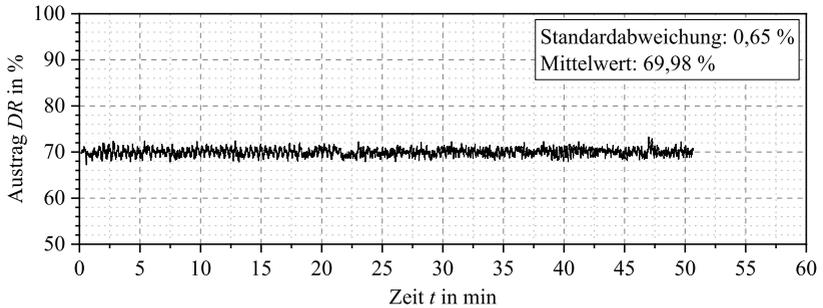


Abbildung A.1: Austrag in Abhängigkeit der Fertigungszeit. Zusätzlich sind die Standardabweichung und der Mittelwert des Austrags in der Einheit % angegeben.

Abbildung A.1 zeigt den Verlauf des Austrags über die gesamte Fertigungszeit eines Probekörpers. Es wurde ein additiv gefertigter Quader aus dem Parametersatz LT200DAR14DR70 hergestellt. Für die Herstellung des Quaders wurde eine Düsentemperatur von 260 °C eingestellt.

B Tabellen

B.1 Massedrucke - Austrag 50 %

Tabelle B.1: Mittlerer Massedruck für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_{D} bei der Herstellung von frei extrudierten Tropfenketten und einem Austrag von 50 %. Da die Steuerung des Freeformers keine automatische Protokollfunktion besitzt, wurde der Massedruck händisch alle 30 s über mehrere Dosiervorgänge notiert. Jeder Mittelwert enthält mindestens zehn einzelne Messpunkte

Massenanteil w_{CH815} in %	Massedruck in bar		
	$T_{\text{D}} = 220^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{D}} = 240^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{D}} = 260^{\circ}\text{C}$
0	246	191	155
2	347	279	232
6	345	280	223
10	303	229	193
14	369	290	249

B.2 Massedrucke - Austrag 100 %

Tabelle B.2: Mittlerer Massedruck für unterschiedliche Masterbatchanteile w_M des Masterbatches CH810 und CH818 in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_D bei der Herstellung von frei extrudierten Tropfenketten und einem Austrag von 100 %. Da die Steuerung des Freeformers keine automatische Protokollfunktion besitzt, wurde der Massedruck händisch alle 30 s über mehrere Dosiervorgänge notiert. Jeder Mittelwert enthält mindestens zehn einzelne Messpunkte

Massenanteil w_M in %	Massedruck in bar		
	$T_D = 220^\circ\text{C}$	$T_D = 240^\circ\text{C}$	$T_D = 260^\circ\text{C}$
48 (CH810)	303	253	214
3,7 (CH818)	454	344	286
10,3 (CH818)	440	321	260

B.3 Massedrucke - Austrag 150 %

Tabelle B.3: Mittlerer Massedruck für unterschiedliche Masterbatchanteile w_{CH815} in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_D bei der Herstellung von frei extrudierten Tropfenketten und einem Austrag von 150 %. Da die Steuerung des Freeformers keine automatische Protokollfunktion besitzt, wurde der Massedruck händisch alle 30 s über mehrere Dosiervorgänge notiert. Jeder Mittelwert enthält mindestens zehn einzelne Messpunkte

Massenanteil w_{CH815} in %	Massedruck in bar		
	$T_D = 220^\circ\text{C}$	$T_D = 240^\circ\text{C}$	$T_D = 260^\circ\text{C}$
0	376	283	235
2	470	363	294
6	453	350	279
10	349	307	249
14	429	354	283