Erforschung von Bauteilen aus CuSn10-Biopolymer-Verbundfilament im extrusionsbasierten additiven Fertigungsprozess

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin

(Dr.-Ing.)

von M. Sc. Xueying Wei

Geb. am 03.02.1995 in Xi'an, China

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Sven Jüttner

Erstgutachter: apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E. h. Rüdiger Bähr

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hermann Seitz

Promotionskolloquium am 20.06.2025

Xueying Wei, M. Sc. geb. am 03. Februar 1995 in Xi'an, China

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Institut für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung Universitätsplatz 2, Gebäude 12 39106 Magdeburg

Tel.: + 49 391 67-57140

Mail: xueying.wei@ovgu.de

Gutachter:

apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E. h. Rüdiger Bähr Prof. Dr.-Ing. Hermann Seitz

Kurzfassung

Das Metallpulverspritzgießen (Metal Injection Molding, MIM) ist ein Verfahren zur Herstellung metallischer Bauteile mit komplexer Geometrie, das sich insbesondere für die Massenproduktion eignet. Trotz seiner Vorteile ist das Verfahren mit hohen Kosten und langen Produktionszeiten verbunden. In den letzten Jahren hat sich die additive Fertigung (AM), insbesondere die Materialextrusion (MEX), als Alternative zum Spritzgießen etabliert, um Grünteile herzustellen und dadurch die Kosten und den Zeitaufwand für Gießformen zu reduzieren. Dabei wird ein Metall-Polymer-Verbundfilament für den 3D-Druck benötigt. Die thermische Entbinderung, neben der Lösungsmittel- und der katalytischen Entbinderung, ist ein wichtiger Schritt im Prozess, der sich durch Kosteneffizienz und Umweltfreundlichkeit auszeichnet. Chemische Lösungsmittel und Inertgas werden nicht benötigt. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen jedoch, dass die Qualität der mittels MEX und thermischer Entbinderung hergestellten Metallteile aus Verbundfilamenten nach wie vor unzureichend ist. Daher ist eine Optimierung der Eigenschaften (Festigkeit, Dichte, Porosität) dieser Bauteile von großer Bedeutung.

In dieser Arbeit wird die Kupferlegierung CuSn10 verwendet, um Metallteile durch MEX herzustellen. Ziel der Arbeit ist es, den Herstellungsprozess und die Eigenschaften von CuSn10-Polymer-Verbundfilamenten in dem AM-Prozess mittels MEX und thermischer Entbinderung zu optimieren. Dadurch sollen Metallteile kostengünstig und mit einem vereinfachten Verfahren gefertigt werden. Die Optimierung erfolgte sowohl durch eine Prozessoptimierung als auch durch Materialentwicklung.

Zunächst wurde ein marktverfügbares Filament zur Prozessoptimierung eingesetzt. Hierbei wurden unterschiedliche Druckparameter, Entbinderungsaufheizraten, Sintertemperaturen sowie Haltezeiten untersucht und deren Einfluss auf die Bauteileigenschaften analysiert. Insbesondere der Einfluss von Druck- und Sinterorientierung auf die Fertigungsqualität und Produktionsstabilität wurde umfassend diskutiert. Zusätzlich wurde eine Simulation der Wärmeverteilung während der thermischen Entbinderung durchgeführt, um den Prozess zu analysieren und eine effizientere Entbinderungsmethode durch die Wahl unterschiedlicher Tiegelgrößen zu identifizieren.

Im Rahmen der Materialentwicklung wurde das Filament eigenständig hergestellt. Dazu wurden zunächst PLA-Filamente aus neuem und recyceltem Material extrudiert, deren Eigenschaften sowie die der daraus gefertigten Teile untersucht. Anschließend wurde ein hochvolumiges CuSn10-Polymer-Verbundfilament entwickelt. Zwei innovative Bindemittel wurden formuliert: eines basierend auf Polylactide (PLA) und Acetyltributylcitrat (ATBC), das andere auf PLA, Butendiol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH) und ATBC. Mit dem neu entwickelten Filament konnten Grünteile erfolgreich gedruckt, thermisch entbindert und gesintert werden. Die Eigenschaften des Filaments sowie der Grün- und Metallteile wurden detailliert charakterisiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Prozessparameter die Eigenschaften der hergestellten Metallteile erheblich beeinflussen, insbesondere in Bezug auf Dichte, Zugfestigkeit und Porosität. Durch die gezielte Steuerung von Druckparametern, Aufheizraten während der Entbinderung, Sintertemperaturen und Haltezeiten konnten eine optimierte Dichte und Zugfestigkeit erreicht sowie die Porosität deutlich reduziert werden. Druck- und Sinterorientierung spielten eine zentrale Rolle: Die Kombination aus der Druckorientierung "hochkantig" und der Sinterorientierung "flach" erwies sich als optimal, um Bauteile ohne Prozessfehler mit verbesserter Zugfestigkeit herzustellen. Eine schnelle Aufheizrate während der Entbinderung führte zu Verformungen und einer Erhöhung der Porosität, während eine verlängerte Entbinderungsdauer zwar das Problem minimieren konnte, aber zeitaufwändig war. Dieses Problem ließ sich jedoch durch den Einsatz größerer Tiegel und die Verwendung von Sand als unterstützendes Material optimieren.

PLA ist zu 100 % recycelbar, jedoch verschlechtert sich nach der Wiederverwendung die mechanischen Eigenschaften. Bei der Herstellung eines Filaments, das aus PLA und hochvolumigem Metallpulver besteht, ist der Einsatz von Weichmachern entscheidend, um die Flexibilität des Filaments zu verbessern. Der Anteil des Weichmachers beeinflusst maßgeblich die Oberflächenrauheit, den Durchmesser, die Flexibilität und die Viskosität des Filaments. Eine thermische Analyse sowie die Untersuchung der Bindemittelmatrix-Morphologie wurden durchgeführt, um die Eigenschaften der Bindemittel zu untersuchen. Die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Metallteile zeigten im Vergleich zu marktverfügbaren Filamenten eine verbesserte Zugfestigkeit und eine reduzierte Porosität. Am Beispiel des Metalls CuSn10 wurde die Erforschung der Metallherstellung durch MEX sowie deren Machbarkeit eindrucksvoll dargestellt. Die entwickelte Filamentmatrix und das Verfahren können zudem auf andere Metalle übertragen werden.

Abstract

Metal Injection Molding (MIM) is a process for manufacturing metallic components with complex geometries, particularly suited for mass production. Despite its advantages, the process is associated with high costs and long production times. In recent years, Additive Manufacturing (AM), especially Material Extrusion (MEX), has emerged as an alternative to injection molding for producing green parts, thus reducing the costs and time required for molds. This process requires a metal/polymer composite filament for 3D printing. Thermal debinding, along-side solvent and catalytic debinding, is an important step in the process, characterized by cost efficiency and environmental friendliness, as chemical solvents and inert gases are not needed. However, recent research shows that the quality of metal parts made from composite filaments using MEX and thermal debinding is still insufficient. Therefore, optimizing the properties (strength, density, porosity) of these components is of great importance.

In this work, the copper alloy CuSn10 is used to produce metal parts through MEX. The goal of this work is to optimize the manufacturing process and the properties of CuSn10-Polymer composite filaments in additive manufacturing using MEX and thermal debinding, to enable cost-effective production of metal parts with a simplified process. Optimization was carried out through both process optimization and material development.

First, commercially available filament was used for process optimization. Different printing parameters, debinding heating rates, sintering temperatures, and dwell times were investigated, and their influence on the part properties was analyzed. In particular, the influence of printing and sintering orientation on manufacturing quality and production stability was thoroughly discussed. Additionally, a simulation of heat distribution during thermal debinding was performed to analyze the process and identify a more efficient debinding method by selecting different crucible sizes.

As part of the material development, the filament was independently produced. First, PLA filaments made from new and recycled material were extruded, and their properties, as well as those of the parts produced from them, were examined. Subsequently, a high-volume CuSn10-Polymer composite filament was developed. Two innovative binders were formulated: one based on Polylactic Acid (PLA) and Acetyl Tributyl Citrate (ATBC), the other on PLA, Butene-diol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH), and ATBC. With the newly developed filament, green parts were successfully printed, thermally debound, and sintered. The properties of the filament, as well as the green and metal parts, were characterized in detail.

The results of this work show that process parameters significantly influence the properties of the manufactured metal parts, particularly regarding density, tensile strength, and porosity. By precisely controlling printing parameters, heating rates during debinding, sintering - VI - Abstract -

temperatures, and dwell times, optimized density and tensile strength were achieved, and porosity was significantly reduced. Printing and sintering orientation played a key role: the combination of the "upright" printing orientation and the "flat" sintering orientation proved to be optimal for producing parts without process errors and with improved tensile strength. A rapid heating rate during debinding led to distortions and increased porosity, while extended debinding duration minimized this issue but was time-consuming. This problem, however, was optimized by using larger crucibles and sand as a supporting material.

PLA is 100 % recyclable, but its mechanical properties decrease after reuse. When producing a filament composed of PLA and high-volume metal powder, the use of plasticizers is crucial to improve the flexibility of the filament. The proportion of the plasticizer significantly affects the surface roughness, diameter, flexibility, and viscosity of the filament. A thermal analysis and an investigation of the binder matrix morphology were conducted to examine the properties of the binders. The microstructure and mechanical properties of the manufactured metal parts showed improved tensile strength and reduced porosity compared to commercially available filaments. Using the example of the metal CuSn10, the research on metal production through MEX and its feasibility was impressively demonstrated. The developed filament matrix and process can also be applied to other metals.

Inhaltsverzeichnis

Kurzf	assung	III
Abstr	act	V
Danks	sagung	VII
Inhalt	sverzeichnis	IX
1 E	Einleitung	1
2 S	Stand der Technik	5
2.1	Verfahrenstechnische Grundlagen der Pulvermetallurgie	5
2.1.	1 Pulvermetallurgie	5
2.1.	2 Pulverspritzgießen	5
2.1.	3 Vorbereitung der Ausgangsmaterialien	6
2.1.	4 Spritzgießen	7
2.1.	5 Entbinderung	7
2.1.	6 Sintern	10
2.1.	7 Nachbearbeitung	12
2.2	Technische Grundlagen der Additiven Fertigung und Materialextrusion	13
2.2.	1 Verfahren der Materialextrusion	13
2.2.	2 Materialien der Materialextrusion	14
2.3	Materialextrusion im pulvermetallurgischen Kontext	16
2.3.	1 Verbundmaterialien	16
2.3.	2 Verformung und Porosität	18
2.3.	3 Dichte und mechanische Eigenschaften	19
2.3.	4 Kosten-Nutzen-Analyse	20
2.4	Verwendete Werkstoffe in dieser Arbeit	21
2.4.	1 CuSn10 (Bronze)	21
2.4.	2 Polylactide (PLA)	21
2.4.	3 Butenediol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH)	22
2.4.	4 Weichmachung und Weichmacher	23
3 Z	Zielstellung und Aufbau der Arbeit	26
4 C	Optimierung der Prozessparameter	28
4.1	Einleitung	28
4.2	Materialien und Vorgehensweise	28
4.2.	1 Materialien	28
4.2.	2 Experimenteller Prozessablauf	29
4.2.	3 3-D-Druck	30
4.2.	4 Thermische Entbinderung und Sintern	30
4.2.	5 Dichte	31
4.2.	6 Mechanische Charakterisierung	31
4.2.	7 Mikrostrukturelle Charakterisierung	32

4.2.8	Maßabweichung und Schrumpfung	32
4.2.9	Elektrischer Leitfähigkeitskoeffizient	32
4.3 E	rgebnisse und Diskussion	33
4.3.1	Effekte der Druckparameter	33
4.3.2	Effekte der Entbinderungsaufheizrate	38
4.3.3	Effekte der Sinterbedingungen	41
4.3.4	Elektrische Leitfähigkeitskoeffizient	41
4.4 Z	usammenfassung	42
	ersuchung der Einflüsse von Druck- und Sinterorientierungen auf die eigenschaften	43
5.1 E	inleitung	43
5.2 N	Materialien und Vorgehensweise	44
5.2.1	Materialien	44
5.2.2	Druckorientierungen	44
5.2.3	Sinterorientierungen	46
5.2.4	Schrumpfung und Dichte	46
5.2.5	Mikrostrukturelle Charakterisierung	47
5.2.6	Mechanische Charakterisierung	47
5.3 E	rgebnisse und Diskussion	47
5.3.1	Schrumpfung und Dichteanalyse durch gesinterte Würfel	47
5.3.2	Zugspannung und Porositätsanalyse durch Zugproben	49
5.4 Z	usammenfassung	54
	timierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im stem während der Entbinderung	55
6.1 E	inleitung	55
6.2 N	faterialien und Vorgehensweise	57
6.2.1	Geometriekonfiguration	57
6.2.2	Numerische Diskretisierung	58
6.2.3	Simulationsdetails	59
6.2.4	Materialien und Anfertigung der Proben	61
6.2.5	Mikrostrukturelle Charakterisierung	62
6.2.6	Mechanische Charakterisierung	62
6.3 E	rgebnisse und Diskussion	62
6.3.1	Analyse des Temperaturfeldes im Ofen	62
6.3.2	Analyse der Porosität und Mikrostruktur	68
6.3.3	Analyse der Zugversuchsergebnisse	69
6.4 Z	usammenfassung	71
7 Her	stellung des PLA-Filaments aus neuen und recycelten Materialien	72
7.1 E	inleitung	72
7.2 N	Materialien und Vorgehensweise	73
701	Matarialian	72

7.2.2	Filamentextrusion	74
7.2.3	3-D-Druck	75
7.2.4	Zug- und Biegefestigkeit	76
7.2.5	Materialoberflächencharakterisierung	77
7.2.6	Maßabweichungsmessung	77
7.2.7	Thermische Charakterisierung	77
7.3 E	rgebnisse und Diskussion	77
7.3.1	Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit des Filaments	77
7.3.2	Filamentdurchmesser und Druckfähigkeit	79
7.3.3	Filamentoberflächenmorphologie und -rauheit	80
7.3.4	Maßabweichungen der gedruckten Teile	82
7.3.5	Mechanische Eigenschaften der gedruckten Teile	84
7.4 Z	usammenfassung	87
8 Ent	wicklung des CuSn10-Biopolymer-Verbundfilaments	89
8.1 E	nleitung	89
8.2 M	aterialien und Vorgehensweise	89
8.2.1	Materialien	89
8.2.2	Vorbereitung der Ausgangsmaterialien und Filamentextrusion	91
8.2.3	Herstellung der Proben	92
8.2.4	Charakterisierung der Filamente	93
8.2.5	Charakterisierung der Proben	95
8.3 E	rgebnisse und Diskussion	96
8.3.1	Extrudierbarkeit und Druckfähigkeit der Filamente	96
8.3.2	Eigenschaften der Filamente	98
8.3.3	Viskositätsanalyse und thermische Analyse	100
8.3.4	Mikrostruktur der Filamente	104
8.3.5	Charakterisierung der Proben	108
8.4 Z	usammenfassung	114
9 Zus	ammenfassung und Ausblick	116
9.1 Z	usammenfassung	116
9.2 A	usblick	119
Literatur	verzeichnis	121
Abbildu	ngsverzeichnis	139
	verzeichnis	
	eichenliste	
	Abkürzungen	
	-	

1 Einleitung

Das Metallpulverspritzgießen (Metal Injection Molding, MIM) ist ein Verfahren zur Herstellung komplexer Bauteile mit präzisen Maßvorgaben und geringer Oberflächenrauheit [1]. Es basiert auf der Herstellung einer Mischungen (Ausgangsmaterial) aus Metallpulvern und thermoplastischen Polymeren (mehrkomponentiges Bindemittel) [2]. Das Ausgangsmaterial durchläuft drei Phasen: Spritzgießen, Entbinderung und Sintern [3]. Nach dem Spritzgießen wird das Grünteil¹ hergestellt. Anschließend erfolgt die Entbinderung, wodurch das Braunteil² entsteht. Nach dem Sintern wird das endgültige Metallteil³ erreicht [4]. Das MIM-Verfahren bietet einige signifikante Vorteile für die industrielle Massenproduktion von Bauteilen mit komplexen Geometrien [5]. Allerdings ist das MIM-Verfahren für die Produktion in kleinen Serien weniger geeignet. Zudem sind die Gussformen teuer, was die Fertigung kleiner Stückzahlen unwirtschaftlich macht [6].

Seit etwa 20 Jahren hat sich die additive Fertigung (AM) rasant entwickelt, und vor etwa 10 Jahren entstand eine neue Idee, bei der das Grünteil durch Materialextrusion (MEX-Verfahren, auch bekannt als Fused Deposition Modeling (FDM), Fused Filament Fabrication (FFF) oder Fused Layer Modelling (FLM)), eine Art der AM, hergestellt wird [7]. Im Gegensatz zum konventionellen MIM-Verfahren entfällt bei der AM der Bedarf an teuren und aufwändigen Gussformen, was den Prozess bis zum fertigen Bauteil schneller, flexibler, energieeffizienter und kostengünstiger macht [8, 9]. Ein entscheidender Faktor für die Herstellung von Grünteilen durch MEX ist die Verwendung eines Metall-Polymer-Verbundfilaments anstelle des Ausgangsmaterials wie im MIM-Verfahren [10]. In den letzten Jahren sind marktverfügbare Filamente erhältlich, die es ermöglichen, Metallteile direkt im Labor herzustellen. Diese Metall-Polymer-Verbundfilamente lassen sich nach dem Entbinderungsverfahren in drei Typen und entsprechende Hersteller unterteilen: Lösungsmittelentbinderung (PT+A GmbH, Dresden, Deutschland) [11], katalytische Entbinderung (BASF Ultrafuse®, Heidelberg, Deutschland) [10, 12] und thermische Entbinderung (The Virtual Foundry, inc., Stoughton, WI, USA) [13]. Die Unterschiede im Entbinderungsprozess führen zu verschiedenen Herstellungsverfahren und erfordern unterschiedliche Prozessausrüstungen. lm Vergleich zu

⁻

¹ Unter einem Grünteil versteht man das Produkt des Spritzgießens. Es besteht aus Metallpulver, das in einem polymeren Bindemittel eingebettet ist.

² Nach dem Entbindungsprozess, bei dem die meisten organischen Binder entfernt werden, verbleibt ein poröses Gebilde, das Braunteil genannt wird.

³ Ein Braunteil wird bei hohen Temperaturen erhitzt, um die Metallpartikel zu verdichten und zu binden, entsteht das endgültige Metallteil mit seinen mechanischen und physikalischen Eigenschaften.

Lösungsmittelentbinderung und katalytischen Entbinderung ist thermische Entbinderung wegen der Chemikalieneinsparung und günstigen Produktionskosten vorteilhafter [14]. Allerdings wurde die thermische Entbinderung in den letzten Jahren häufig aufgrund der Produktionsqualität vernachlässigt. Ein globales Problem besteht jedoch darin, dass der Metallanteil in den meisten marktverfügbaren Filamenten nicht zufriedenstellend ist. Der Metallanteil im marktverfügbaren Filament basiert auf thermische Entbinderung beträgt max. 54 Vol.-% [6]. Zudem lässt sich bei einigen Filamenten der Prozess nur eingeschränkt steuern [10]. Aktuelle Forschungen zeigen, dass viele metallische Bauteile, die mittels MEX hergestellt werden, nach wie vor unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen, was vor allem auf eine hohe Porosität zurückzuführen ist [15-17]. Es ist bedauerlich, dass neben dem Problem des begrenzten Metallanteils auch die genauen Zusammensetzungen der Bindemittelmatrizen oft nicht offengelegt werden, was die Entwicklung qualitativ hochwertiger Verbundfilamente zusätzlich erschwert. Der Stand der Technik zeigt, dass seit ein paar Jahren Verbundfilamente im MEX bei den Forschern selber entwickelt wurden. Unterschiedliche Metalle wurden eingesetzt [18]. Der Metallanteil wurde bis 62 Vol.-% erhöht [17]. Trotzdem bleibt der Bindemitetelanteil 38 Vol.-%. Die meisten Literaturen verwendeten Bindemittelmatrizen aus dem traditionellem MIM-Verfahren [19], die zur MEX nicht geeignet waren. Um die Qualität der Bauteile zu verbessern, ist die Entwicklung eines Verbundfilaments mit hohem Metallanteil und einer geeigneten Bindemittelmatrix erforderlich. Die Erforschung neuer, umweltfreundlicher Bindemittelmatrizen, die sich für hochmetallhaltige Metall-Polymer-Verbundfilamente eignen, ist somit ein entscheidender Schritt in Richtung optimierter MEX-Prozesse für die Herstellung metallischer Bauteile.

Die Herstellung und Anwendung der Bauteile aus Kupfer und Kupferlegierung in der Industrie hat sich in den letzten Jahren zu einem bedeutenden Forschungsfeld entwickelt [5, 20]. Abbildung 1-1 stellt weltweite Kupfernachfrage in den Jahren von 2006 bis 2023 dar. CuSn10 ist eine Kupferlegierung mit 10 Gew.-% Zinn und erhöhter Zugfestigkeit. Die Legierung eignet sich besonders für Anwendungen in Bereichen wie maritimen Komponenten, Lagern, Wärmetauschern, Pumpengehäusen und Getrieben [21-24], wo herkömmliche Fertigungsverfahren wie Gießen oder selektives Laserschmelzen (SLM) kostspielig und arbeitsintensiv sind. Kupferlegierungen, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen, werden oft im Schiffbau und der Meerestechnik eingesetzt. In den letzten Jahren lag der Forschungsschwerpunkt jedoch vor allem auf der Herstellung von Bauteilen aus Edelstahl mittels MEX, während CuSn10 weitgehend unbeachtet blieb [25].

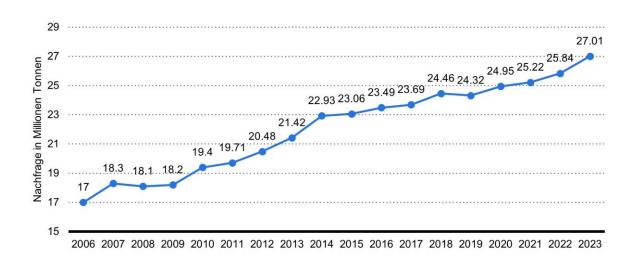


Abbildung 1-1: Weltweite Kupfernachfrage in den Jahren von 2006 bis 2023 [26].

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Herstellungsprozess und die Eigenschaften von CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten und Bauteilen durch MEX und thermische Entbinderung in der AM zu optimieren. Dies umfasst sowohl die Prozessoptimierung als auch die Materialentwicklung. Im Kapitel 4 bis 6 der Arbeit wurde ein marktverfügbares Verbundfilament aus CuSn10 verwendet, das auf thermischer Entbinderung basiert, um den Prozess zu analysieren und die Druckparameter sowie die Entbinderungs und Sinterbedingungen zu optimieren. Der Einfluss verschiedener Druck- und Sinterorientierungen wurde diskutiert. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Eigenschaften der gefertigten Bauteile, wie Dichte, Maßabweichung, Zugfestigkeit, Mikrostruktur und Porosität, umfassend charakterisiert. Dabei wurden optimierte Druckparameter, Aufheizraten während der Entbinderung und Sintertemperaturen ebenfalls untersucht. Zudem wurden Entbinderungsbedingungen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Tiegelgrößen entwickelt und deren Auswirkungen zusammengefasst.

Im Kapitel 7 bis 8 der Arbeit lag der Fokus auf der Optimierung der Produktqualität durch eine Materialentwicklung. Hierfür wurde ein Filamentextruder mit selbst entwickelten Einheiten für Kühlung, Transport, Messung des Filamentdurchmessers und Aufwicklung konstruiert. Zur Vorbereitung der Filamentextrusion wurden Filamente aus neuem Polylactide (PLA) sowie recyceltem PLA extrudiert. Dabei wurden verschiedene Prozessparameter für die Extrusion und den Druckprozess untersucht. Die extrudierten Filamente aus neuen PLA-Granulaten und recyceltem PLA wurden hinsichtlich ihres Durchmessers, ihrer Oberflächenmorphologie und Rauheit charakterisiert. Die Eigenschaften der gedruckten Teile, wie Maßabweichung und mechanische Eigenschaften, wurden ebenfalls zusammengefasst.

Darüber hinaus wurde ein Verbundfilament mit hohem CuSn10-Metallanteil und einer innovativen Bindemittelmatrix aus Biopolymeren für CuSn10-Herstellung in MEX und thermische Entbinderung entwickelt. Als Beispielmaterial wurde CuSn10 ausgewählt, um die Wirksamkeit dieses Ansatzes zu demonstrieren. Der CuSn10-Anteil wurde auf 65 Vol.-% erhöht, und

Acetyltributylcitrat (ATBC) wurde als Weichmacher eingesetzt, um die Flexibilität des Bindemittels zu verbessern. Zwei unterschiedliche Bindemittelmatrizen wurden formuliert: eine Kombination aus PLA und ATBC sowie eine Mischung aus PLA, Butendiol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH) und ATBC. Diese CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente wurden anschließend durch Drucken, thermische Entbinderung und Sintern weiterverarbeitet. Die Eigenschaften der Filamente sowie der Grün- und Metallteile wurden umfassend charakterisiert. Unsere Ergebnisse zeigen die Machbarkeit der Herstellung von Metallteilen mit Metall-Biopolymer-Verbundfilamenten mit hohem Metallgehalt (65 Vol.-%) und neu entwickelten Bindemittelmatrizen aus Polymeren, die üblicherweise in der MEX-Technologie verwendet werden. Die Ergebnisse wurden ausführlich mit bestehenden Arbeiten aus der Fachliteratur verglichen und diskutiert. Diese Arbeit stellt einen bedeutenden Fortschritt zur Verbesserung der Qualität und Effizienz der Metallteilproduktion durch das MEX-Verfahren dar und bietet potenzielle Anwendungen für die Herstellung anderer Metall-Polymer-Verbundmaterialien als CuSn10.

2 Stand der Technik

2.1 Verfahrenstechnische Grundlagen der Pulvermetallurgie

2.1.1 Pulvermetallurgie

Die Pulvermetallurgie¹ ist eine bedeutende Disziplin innerhalb der industriellen Fertigungstechnik, die sich mit der Herstellung und Verarbeitung metallischer Pulver befasst [27-30]. Sie umfasst eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden und Verarbeitungsschritte, die für jedes spezifische Material maßgeschneidert werden müssen. Traditionelle Verfahren der Pulvermetallurgie wurden im Verlauf des vergangenen Jahrhunderts intensiv genutzt und haben in Bezug auf Kosteneffizienz und Serienfertigung hohe Bedeutung erlangt, insbesondere in der industriellen Bauteilherstellung. In den vergangenen zwei Jahrzehnten hat sich die AM rasant entwickelt und insbesondere das SLM hat beachtliche Fortschritte bei der Herstellung metallischer Bauteile erzielt. Trotz der vielversprechenden Ergebnisse steht die Pulvermetallurgie vor Herausforderungen, darunter eine teils unerwünschte Bauteilqualität, die sich auf Aspekte wie Oberflächenbeschaffenheit, Porosität und Dichte auswirken kann.

2.1.2 Pulverspritzgießen

Das Pulverspritzgießverfahren, auch bekannt als Metal Injection Molding (MIM), bezeichnet einen zyklischen Prozess zur Herstellung identischer Artikel aus einer Form und zählt zu den gängigsten Verfahren in der polymer-basierten Verarbeitungstechnologie. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens liegt in seiner Fähigkeit, Teile mit komplexen Geometrien in großen Stückzahlen wiederholt herzustellen [31]. Der klassische Arbeitsablauf des MIM-Verfahrens ist in Abbildung 2-1 dargestellt und besteht hauptsächlich aus fünf Schritten: Vorbereitung der Ausgangsmaterialien, Spritzgießen, Entbinderung, Sintern und Nachbearbeitung (optional). Diese werden in den folgenden Abschnitten detailliert dargestellt.

Die Ausgangsmaterialien bestehen aus einer Mischung von Metall- oder Keramikpulver und Bindemittel. Durch das Spritzgießen werden Bauteile hergestellt, die als Grünteile bezeichnet werden. Diese Grünteile bestehen aus einem Gemisch von Feststoffen und Bindemittel. Bei der Entbinderung wird das Bindemittel teilweise oder vollständig entfernt, und die entbinderten Teile werden als Braunteile bezeichnet. Anschließend werden die Braunteile unter hohen

-

¹ Zu den Techniken der Pulvermetallurgie zählen die Pulvergewinnung, das Sintern, das Spritzgießen, das Pressen, das Schmieden sowie das selektive Laserschmelzen (SLM).

Temperaturen gesintert, um Metallteile herzustellen, die je nach Bedarf weiter nachbearbeitet werden können.

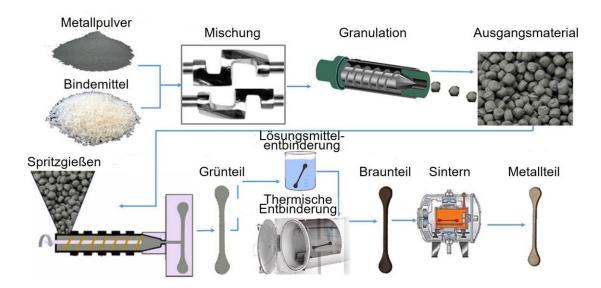


Abbildung 2-1: Ablaufplan des Pulverspritzgießens [32].

2.1.3 Vorbereitung der Ausgangsmaterialien

Keramik und Metallpulver

Die angestrebten Materialien beim MIM-Verfahren sind hauptsächlich Keramik oder Metalle. In manchen Fällen werden auch Materialien wie z.B. Beton durch MIM-Verfahren hergestellt. Die Korngröße des Feststoffs liegt zwischen 10 und 50 µm [14, 33-35] und der Volumenanteil vom Feststoffen ist bis 65 % untersucht [14].

Bindemittel

Das Bindemittel besteht aus polymerbasierten Materialien und setzt sich aus dem Hauptbindemittel, einem Backbone und Additiven zusammen. Diese Komponenten des Bindemittels weisen ähnliche Schmelz- (T_m) und Glasübergangstemperaturen (T_g) auf. Während des Gießvorgangs, der in der Regel bei der Glasübergangstemperatur des Bindemittels erfolgt, wird die Mischung des Bindemittels weich, wodurch sie den Feststoff durch die Gießschnecke und die Düse trägt. Das Bindemittel spielt eine wesentliche Rolle bei der Steuerung der Rheologie während des Prozesses.

Mischung der Materialien und Granulation

Alle Bestandteile der Ausgangsmaterialien müssen homogen gemischt werden, um sicherzustellen, dass die Feststoffpartikel gleichmäßig im Bindemittel verteilt sind. Dadurch wird gewährleistet, dass der Feststoff nach dem Gießen im Bauteil ebenfalls homogen verteilt ist. Dieser Mischvorgang erfolgt oberhalb der Schmelztemperatur. Um die Granulatgröße an die Auslegung der Schnecke der Spritzgussmaschine anzupassen, werden die

Ausgangsmaterialien in Granulatform granuliert. Dabei wird die Größe der Granulate entsprechend berücksichtigt.

2.1.4 Spritzgießen

Im Betrieb des Spritzgießens werden Granulate der Ausgangsmaterialien durch den Trichter in die Maschine geleitet (siehe Abbildung 2-2). Beim Eintreten in den Zylinder dreht sich die Schnecke und bewegt die Granulate vorwärts in den Schneckengängen. Die Granulate werden gegen die Wand des Zylinders gedrückt und schmelzen aufgrund der Reibungswärme, die durch die sich drehende Schnecke erzeugt wird, und der Wärmeleitung von den Heizeinheiten entlang des Zylinders. Das geschmolzene Material wird zur Spitze der Schnecke gefördert. Während dieser Zeit entwickelt sich Druck gegen die verschlossene Düse, und die Schnecke bewegt sich rückwärts, um einen Vorrat an Schmelze an der Vorderseite des Schneckenzylinders anzusammeln. Wenn das gewünschte Volumen der Schmelze erreicht ist, stoppt die Drehung der Schnecke und signalisiert das Ende der Phase für die Herstellung des Flusses aus geschmolzenem Polymer. Diese Phase des Prozesses wird auch als Plastifizierungsphase bezeichnet [31].

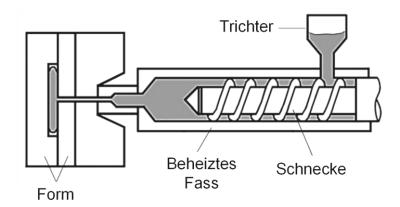


Abbildung 2-2: Eine Skizze einer Spritzgießmaschine mit oszillierender Schnecke [31].

2.1.5 Entbinderung

Generell gibt es drei Entbinderungsverfahren: Lösungsmittelentbinderung, katalytische Entbinderung und thermische Entbinderungsverfahren in der Industrie [9]. Das Verfahren hängt von den Bestandteilen des Bindemittels ab.

Lösungsmittelentbinderung

Das Lösungsmittelentbindungsverfahren ist das konventionelle Verfahren zur Entbinderung und wird am häufigsten in der Industrie und im MIM-Verfahren eingesetzt. Das Bindemittel besteht hauptsächlich aus drei Teilen: dem Hauptbindemittel, dem Backbone und den Additiven. Das Hauptbindemittel ist der erste Bestandteil des Bindemittels, das beim Formen

geschmolzen wird und die Viskosität verbessert, damit das Ausgangsmaterial fließen und umgeformt werden kann. Es löst sich während der Entbinderung im Lösungsmittel auf und wird entfernt. Der Backbone ist der zweite Bestandteil des Bindemittels. Er ist im Lösungsmittel nicht löslich und unterstützt die Form während der Entbinderung. Bei hohen Temperaturen zersetzt sich der Backbone thermisch zu Beginn des Sinterns. In der Industrie werden in der Regel chemische Lösungsmittel wie Aceton oder Ethanol verwendet [36]. Für die Entbinderungs- und Sinterverfahren sind sowohl ein Entbinderungsofen als auch ein Sinterofen erforderlich. Darüber hinaus wird während des Sinterns Schutzgas benötigt, um die Oxidation des Metalls zu verhindern. Die Varianten und Funktionen der Additiven werden im Abschnitt 2.4.4 diskutiert. Das Lösungsmittelentbindungsverfahren ist in Abbildung 2-3 dargestellt, und die konventionell verwendeten Bindemittel sind in der Tabelle 2-1 aufgeführt.

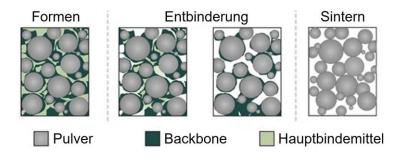


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Bauteilherstellung durch Lösungsmittelentbindung [36].

Katalytische Entbinderung

Bei der katalytischen Entbinderung enthält die Bindemittelmatrix das Hauptbindemittel Polyacetal (POM) sowie Additive. In der katalytischen Entbinderung erfolgt eine katalytische Reaktion des Hauptbindemittels. Das Hauptbindemittel POM wird in Gegenwart von Salpetersäure bei 110 bis 150 °C in Formaldehyd umgewandelt, wodurch die Umwandlung des Bindemittels von einer festen in eine gasförmige Phase erleichtert wird (siehe Gleichung 2-1), wobei Braunteile zurückbleiben [1, 37, 38]. Das Additiv erfüllt die gleiche Funktion wie das Ausgangsmaterial für die chemische Entbinderung. Allerdings können die Anforderungen an eine spezifische Entbinderungsmaschine und gasförmige Salpetersäure die Kosten erheblich erhöhen. Zudem sind Formaldehyd und Salpetersäure giftig [8, 10].

$$(CH_2 - O)_n \xrightarrow{HNO_3, 110 - 150 \, {}^{\circ}C} CH_2O$$
 (2-1)

Tabelle 2-1: Übersicht der Publikationen zum Bindemittelsystem der Ausgangsmaterialien für Bauteilherstellung durch Pulverspritzgießen und Materialextrusion.

At.	lab.	Bindemittel				
Autor	Jahr	Hauptbindemittel	Backbone	Additive	Ref.	
Pulverspritzgießen-Entbinderung-Sintern						
Li et al.	2007	PW	EVA	SA	[39]	
Supriadi et al.	2007	PW	EVA/PP	SA	[<u>40</u>]	
Setasuwon et al.	2007	PW	LDPE	SA/Palmöl	[<u>41</u>]	
Ye et al.	2008	PW	PP	SA	[<u>42</u>]	
Ahn et al.	2009	PW	PP/PE/EVA	SA	[<u>43</u>]	
Xu et al.	2010	PW	HDPE	SA	[<u>44</u>]	
Jamaludin et al.	2011	PEG	LDPE/PMMA	SA/Glycerol	[<u>45</u>]	
Lee et al.	2011	PW	PE	SA	[<u>46</u>]	
Wen et al.	2012	PW	PP/EVA/PE	SA/DOP	[<u>47</u>]	
Hossain et al.	2014	PW	HDPE	SA	[<u>48</u>]	
Wongpanit et al.	2014	PW	HDPE	AAHDPE	[<u>49</u>]	
Jabir et al.	2016	PW	PE	SA	[<u>50</u>]	
Wen rt al.	2016	PW	EVA/PP/HDPE	SA/DBP	[<u>51</u>]	
Matula et al.	2018	PW	PP/HDPE/EVA	SA	[<u>52</u>]	
Momeni et al.	2019	PW/CW	PP	SA	[<u>53</u>]	
Liu et al.	2021	PW	EVA/HDPE		[<u>54</u>]	
Huang et al.*	2022	POM	PE	SA/PTHF	[<u>55</u>]	
Materialextrusion-Ent	binderung-	Sintern				
Hwang et al.	2015	ABS			[<u>56</u>]	
Ren et al.	2017	PW	LDPE	SA	[<u>19</u>]	
Nabipour et al.	2019	PW	PE	SA	[<u>57</u>]	
Singh et al.	2019	PW	LDPE	SA	[<u>58</u>]	
Strano et al.	2019	PEG	PP		[<u>59</u>]	
Thompson et al.	2019	unbekannt	unbekannt	unbekannt	[<u>60</u>]	
Jiang et al.**	2020	PLA			[<u>61</u>]	
Kurose et al.*	2020	PW	POM		[<u>62</u>]	
Gloeckle et al.	2020	PIB/PP	EVA	SA	[<u>63</u>]	
Singh et al.	2020	PW	LDPE	SA	[<u>58</u>]	
Nötzel et al.	2020	PEG	PVB	SA	[<u>64</u>]	
Hasib et al.**	2020	PLA			[<u>17</u>]	
Kılınç et al.	2021	unbekannt	PE	SA	[<u>25</u>]	

Nötzel et al.	2021	PW	LDPE	SA	[<u>65</u>]
Singh et al.	2021	PEG	Wax		[<u>66</u>]
Veteška et al.	2021	Polymer		Fettsäure	[<u>67</u>]
Balamurugan et al.**	2022	PLA			[<u>68</u>]
Krinitcyn et al.	2022	unbekannt	unbekannt	unbekannt	[<u>69</u>]
Aruanno et al.**	2023	unbekannt	unbekannt	unbekannt	[<u>15</u>]
Kılınç et al.	2023	unbekannt	PE	SA	[<u>70</u>]
Liu et al.	2023	unbekannt	unbekannt	unbekannt	[<u>71</u>]
Sarraf et al.	2023	PVA	EVA		[<u>72</u>]
Bhandari	2024	PVA	PCL		[<u>73</u>]
Jin et al.	2024	PW	PE	SA	[<u>23</u>]

*: Katalytische Entbinderung PEG: Polyethylenglykol

**: Thermische Entbinderung. PIB: Poly(isobuten)

AAHDPE: Acrylic Acid-Grafted High Density PLA: Polylactide

Polyethylene PMMA: Polymethylmethacrylat

ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol POM: Polyoxymethylen

CW: Carnaubawachs PP: Polypropylen

DBP: Dibutylphthalat PTHF: Polytetrahydrofuran EVA: Ethylenvinylacetat PVA: Polyvinylalkohole HDPE: Polyethylen mit hoher Dichte PVB: Polyvinylbutyral

LDPE: Polyethylen mit niedriger Dichte PW: Paraffinwachs PCL: Polycaprolacton SA: Stearinsäure

Thermische Entbinderung

Die thermische Entbinderung erfolgt ausschließlich von Grünteilen mit Hauptbindemittel und Additiven, wobei der Backbone entfällt. Das Grünteil wird in einem feuerfesten Ballast in einem Aluminiumoxidtiegel platziert. Während des Entbindungsprozesses zersetzt das Hauptbindemittel bei hohen Temperaturen und wird durch den feuerfesten Ballast ersetzt, der die Geometrie des Braunteils beibehält [17].

2.1.6 Sintern

Beim Sintern handelt es sich um ein Urformverfahren und eine Methode zum Kompaktieren metallischer Pulver. Während des Sinterprozesses werden die metallischen Pulver unter erhöhter Temperatur zu einem festen Körper verdichtet [74]. Beim MIM-Verfahren weisen die entbinderten Teile vor dem Sintern Hohlräume auf. Während des Sinterns erfolgt ein Materialtransport, bei dem die metallischen Partikel diese Hohlräume auffüllen, um den

Gleichgewichtszustand in heterogenen Systemen zu erreichen, wie in Abbildung 2-4 dargestellt. Angenommen, die metallischen Ausgangspulverpartikel sind kugelförmig und werden durch Verdüsen hergestellt (Abbildung 2-4 (a)). Die Kontaktflächen zwischen den Partikeln umfassen Hohlräume. Zu Beginn des Sintervorgangs bilden sich Sinterhälse an den Kontaktflächen, wodurch Brücken zwischen den Partikeln gebildet werden (Abbildung 2-4 (b)). Dies führt zu einer Verringerung der Gesamtenergie durch die Reduzierung der Oberflächenenergie. Im weiteren Verlauf des Sintervorgangs vergrößern sich die Korngrenzen und Sinterhälse weiter, während Porenkanäle entstehen, durch die das Gas entweicht (Abbildung 2-4 (c)). Im Endstadium erreicht das System den Gleichgewichtszustand, und die Poren erreichen ihren minimierten Zustand des Volumens, während die Körner ihr maximales Wachstum erreichen. Es gibt zwei Varianten des Sinterns: Festphasensintern und Flüssigphasensintern [29, 75].

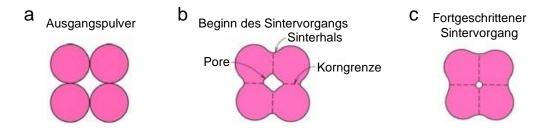


Abbildung 2-4: Entwicklung des Sinterkörpers während des Sinterns.

Festphasensintern

Beim Festphasensintern erfolgt der Sinterprozess im festen Zustand und unterhalb der Schmelztemperatur des Metalls. Der Materialtransport beim Festphasensintern erfolgt durch Volumendiffusion, Oberflächendiffusion und Korngrenzendiffusion, was zu einem Wachstum der Korngrenzen und Sinterhälse führt, wie in Abbildung 2-5 (a) dargestellt ist. Festphasensintern wird häufig in der Industrie eingesetzt. Es wird insbesondere für Metalle bzw. Metallbasis-Werkstoffe angewendet, da die metallischen Atome diffusiv aktiver als Keramik sind.

Flüssigphasensintern

Das Flüssigphasensintern wird häufig für Keramikpulver eingesetzt, bei denen Materialtransport und Diffusion erschwert sind. Dabei wird die Sintertemperatur über die Schmelztemperatur des Materials erhöht. Während dieses Prozesses wird eine flüssige Phase in den Sintervorgang eingebracht, um das Sintern der Keramik zu erleichtern. Diese flüssige Phase kann entweder durch ein zugesetztes Sinterhilfsmittel, wie z. B. CaO oder SiO₂, oder durch eine Komponente des Materials selbst entstehen. Während des Sinterprozesses reagiert das Sinterhilfsmittel mit der Keramik und bildet eine Flüssigphase, beispielsweise eine Glas- oder Eutektikumphase, die die Partikelumlagerung und Verdichtung fördert. Die flüssige Phase

benetzt die Partikeloberflächen. Dies führt zur Bildung und zum Wachstum von Korngrenzen und Sinterhälsen, wie in Abbildung 2-5 (b) zeigt [75].

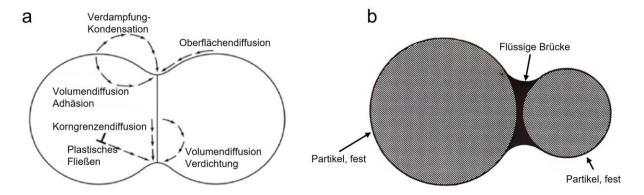


Abbildung 2-5: Unterschied zwischen Festphasensintern und Flüssigphasensintern. (a) Festphasensintern: Drei Diffusionen von zwei Partikel [76]. (b) Flüssigphasensintern: Benetzung der flüssigen Brücke zwischen zwei Partikel [75].

Sinterprozess in der Praxis

In der Praxis erfordert das thermische Sinterverfahren eine Durchführung unter Vakuum oder Schutzgas mit Druck, um die Oxidation des Metalls zu verhindern und die Porosität zu minimieren [1, 17, 36, 66], das im MIM-Verfahren und Metallherstellung aus MEX und chemische/katalytische Entbinderung verwendet wird. Alternativ kann ausschließlich der thermischen Entbinderung während des Sinterprozesses Kohlenpulver auf den feuerfesten Ballast aufgebracht werden. Durch die Reaktion der Kohle mit Sauerstoff während des Sinterverfahrens wird Kohlendioxid erzeugt (Gleichung 2-2), wodurch kein Schutzgas erforderlich ist. Die Entbinderungs- und Sinterverfahren können in einem Muffelofen und unter offener Atmosphäre durchgeführt werden. Insgesamt ist die thermische Entbinderung das einfachste und kostengünstigste Verfahren zur Entbinderung.

2.1.7 Nachbearbeitung

Das Ziel der Nacharbeitung umfasst die Verdichtung der Bauteile und die Optimierung der Oberfläche. Eine typische Nacharbeitung ist heißisostatisches Pressen (HIP). Der Ofen besteht aus einem Heizelement, das hohe Temperaturen erzeugt, einer thermischen Barriere, die den Innenraum des Ofens auf hoher Temperatur hält und den Druckbehälter außen vor der hohen inneren Temperatur schützt, sowie einem Temperaturüberwachungssystem Abbildung 2-6 zeigt das Grundkonzept eines Ofens. Der Ofen muss die Leistung erzeugen, um das

Bauteil auf die gewünschte Temperatur mit der gewünschten Geschwindigkeit und der erforderlichen Genauigkeit zu erwärmen. Alle HIP-Öfen nutzen eine Kombination aus den drei Arten der Wärmeübertragung: Konduktion, Konvektion und Strahlung. Da die Wärmeleitfähigkeit von Argon, dem am häufigsten verwendeten Gas, niedrig ist, trägt die Konduktion nur einen kleinen Prozentsatz zum Gesamtwärmeübergang bei [77-79].

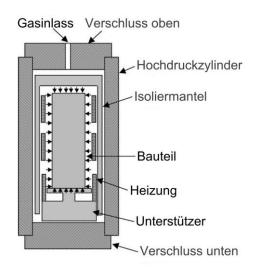


Abbildung 2-6: Schematische Zeichnung einer heißisostatischen Pressen (HIP)-Anlage [80].

2.2 Technische Grundlagen der Additiven Fertigung und Materialextrusion

2.2.1 Verfahren der Materialextrusion

Die additive Fertigung (AM), auch als generative Fertigung oder 3-D-Druck (3-DP) bezeichnet [81], hat sich in den letzten 20 Jahren zu einem schnell wachsenden Verfahren entwickelt. Beim AM-Verfahren werden Materialien schichtweise von unten nach oben aufgetragen, um Bauteile herzustellen. Im Vergleich zur subtraktiven Fertigung, wie Fräsen, Feilen und Drehen, bei der Material während des Bearbeitungsprozesses entfernt wird, zeichnet sich das AM-Verfahren nicht nur durch seine Kosteneffizienz, sondern auch durch seine Umweltfreundlichkeit aus. Darüber hinaus bietet das AM-Verfahren Individualität und Flexibilität für die Herstellung von Bauteilen mit komplexierter Geometrie [82]. Im Vergleich zu dem traditionellen MIM-Verfahren ist das AM-Verfahren besser für die Herstellung kleiner Serien geeignet.

Seit dem Jahr 2022 ist das AM-Verfahren offiziell in der Norm DIN 8580: 2022-12 [83] und Verein Deutscher Ingenieure (VDI) 3405 [84] als eine Art von Fertigungsprozess aufgeführt, wie Abbildung 2-7 dargestellt. Dabei wird das AM-Verfahren als Urformverfahren definiert und umfasst Verfahren wie den Freistahl-Bindemittelauftrag (BJT), den Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung (DED), die Materialextrusion (MEX), den Freistahl-Materialauftrag

(MJT), das Pulverbettbasierte Schmelzen (PBF-LB) und die Badbasierte Photopolymerisation (VPP).

Materialextrusion (MEX), auch bekannt als Schmelzschichtverfahren, Fused Deposition Modeling (FDM), Fused Layer Modelling (FLM) oder Fused Filament Fabrication (FFF), ist das am häufigsten verwendeten und kostengünstigsten AM-Verfahren von Polymeren. MEX ist auch ein Multimaterial-AM-Prozess, der je nach den Ausgangsmaterialien und dem Extrusionsmechanismus in filament-basierte MEX, schneckengestützte MEX [85] und die Extrusion von Schreibmaterial mit direkter Tinte unterteilt werden kann [82].

In dieser Arbeit wurde filamentbasiertes MEX-Verfahren verwendet. Der Drucker besteht aus einer Bauplattform und einem Extruder, der eine Düse, ein Hotend und Zahnräder umfasst (siehe Abbildung 2-8). Das Filament wird durch die Zahnräder gefördert und im Hotend auf die Schmelztemperatur erhitzt. Das geschmolzene Material wird dann durch die Düse extrudiert und auf der Bauplattform aufgetragen. Die Bauplattform bewegt sich in den *X*- und *Y*-Achsen, während der Extruder sich in der *Z*-Achse bewegt. Bei einigen 3-D-Druckern senkt sich die Bauplattform in der *Z*-Achse ab.

2.2.2 Materialien der Materialextrusion

Die verwendeten Materialien sind in der Regel Kunststoffe, die in Form von Filamenten vorliegen. Häufig verwendete Materialien für die MEX sind zum Beispiel Polylactide (PLA), Polyethylenterephthalat (PETG), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat (ASA), usw.

Das Filament ist drahtförmig und hat zwei Durchmesservarianten: 1,75 mm und 2,85 mm, je nach der Konstruktion des Druckers. Die Düsentemperatur während des Druckvorgangs hängt von der Schmelztemperatur des Materials ab. Beim MEX-Druck liegt die Düsentemperatur normalerweise über 200 °C, was über der Schmelztemperatur des Materials liegt. Das Material sollte eine gute Viskosität aufweisen, damit es unter Arbeitsbedingungen gut fließen kann. Das Filament sollte einen stabilen Durchmesser haben, wobei die Abweichung des Durchmessers ± 0,05 mm betragen sollte [73]. Zudem sollte das Filament eine zufriedenstellende Flexibilität und Schlagzähigkeit aufweisen, ohne zu spröde oder zu weich zu sein. Alle oben genannten Aspekte müssen beachtet werden, da jedes Problem davon zu Verstopfungen im Extruder führen und zu fehlerhaften Druckteilen führen kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass das Kunststofffilament umweltfreundlich sein sollte. Unter Arbeitsbedingungen sollte das Material keine toxischen Substanzen bei der Arbeitstemperatur freisetzen.

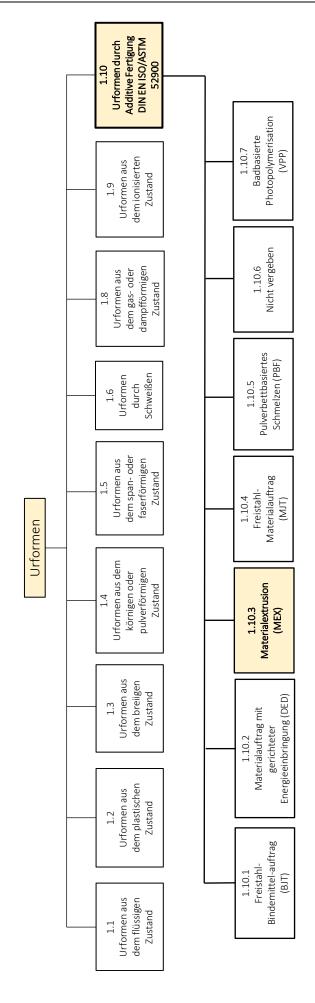


Abbildung 2-7: Definition der additiven Fertigung (AM) nach DIN 8580: 2022-12.

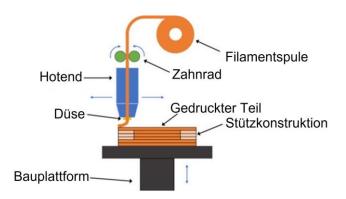


Abbildung 2-8: Aufbau und Verfahren der filament-basierten Materialextrusion (MEX) [86].

2.3 Materialextrusion im pulvermetallurgischen Kontext

Seit 10 Jahren wird die MEX im pulvermetallurgischen Kontext eingesetzt. Anstelle des Spritzgießens wird das Grünteil durch das MEX-Verfahren gedruckt. Dieses Verfahren eignet sich gut für die Herstellung von Metallbauteilen in kleinen Serien und bietet hohe Flexibilität. Darüber hinaus ist das MEX-Verfahren sehr kostengünstig. Die MEX-Drucker sind mittlerweile weit verbreitet und finden sich sogar in vielen Haushalten. Die Herstellung eines Bauteils durch das MEX-Verfahren dauert in der Regel nur ein paar Tage im Vergleich zu MIM-Verfahren, was äußerst zeitsparend ist. Für die Produktion werden jedoch neue Verbundfilamente und eine zufriedenstellende Qualität der Bauteile benötigt.

2.3.1 Verbundmaterialien

Die Kombination von Materialien erfolgt in zwei Varianten: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde. Verbundwerkstoffe bestehen aus zwei oder mehr verschiedenen Materialien oder Phasen und weisen andere Werkstoffeigenschaften auf als die einzelnen Komponenten für sich. Neben den stofflichen Eigenschaften spielt auch die Geometrie eine Rolle für die Eigenschaften. Beim Verbundwerkstoff wird der Werkstoff entweder makroskopisch homogen oder mikroskopisch heterogen im anderen Werkstoff verteilt [87].

Ein Werkstoffverbund entsteht erst durch das Fügen und besteht aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten. Diese Komponenten sind in der Regel Schichten, die aus verschiedenen Werkstoffen gefertigt sind. Die Werkstoffeigenschaften ergeben sich aus der Herstellung durch die Kombination mehrerer Werkstoffe auf makroskopischer Ebene, wie zum Beispiel in Form von Sandwichstrukturen, beschichteten Materialien oder Schichtpressstoffen [88].

Die Materialextrusion wird erst seit etwa 10 Jahren im pulvermetallurgischen Kontext untersucht. Die Kosteneffizienz und Flexibilität der Materialextrusion bieten viele Vorteile für die Herstellung von Metallbauteilen. Ein Metall-Polymer-Verbundfilament stellt dabei einen

Verbundwerkstoff dar. In vorangegangenen Fachliteraturarbeiten wurden verschiedene Verbundfilamente aus unterschiedlichen Metallen beschrieben. Dabei konzentrierten sich viele Forscher hauptsächlich auf Kupfer [19, 66, 68] und Edelstahllegierungen (316 L und 17-4 PH) [8, 10-13, 89-91], sowie auf Titanlegierungen [92], Nickellegierungen [16, 17], Magnetlegierungen [93] Keramik [85, 94-96] usw.

Die Korngröße der Metall- oder Keramikpulver lag dabei zwischen 10 und 50 μm [60, 61, 67, 97], siehe Abbildung 2-9. Gemäß der Literatur bietet eine feine Korngröße den Vorteil, dass die gesinterten Metallbauteile über bessere mechanische Eigenschaften verfügen. Andererseits können Grünteile mit feiner Korngröße Schwierigkeiten bei der Entbinderung bereiten. Der Volumenanteil wurde bis zu 62,0 Vol.-% und der Massenanteil bis zu 92,0 Gew.-% untersucht [17]. Bei einem derart hohen Prozentanteil zeigten die Materialien jedoch keine Extrusions- und Aufwicklungsfähigkeit [17, 91].

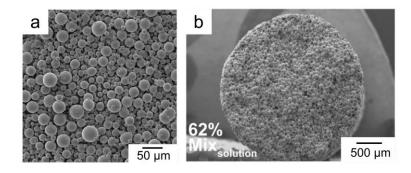


Abbildung 2-9: (a) Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahme des Ti-6Al-4V-Pulvers, das für Verbundfilamente verwendet wird [97]. (b) REM-Aufnahme des Querschnitts eines Ni-Cu-Polymer-Verbundfilaments [17].

Die gezogenen Verbundfilamente wiesen einige Probleme auf, die gelöst werden müssen, um ihre Funktionalität zu gewährleisten. Ein Problem war die geringe Schlagzähigkeit des Filaments. Dieses Problem wurde kurz in der Fachliteratur erwähnt [17], aber die meisten Veröffentlichungen haben nicht darauf hingewiesen. Die niedrige Flexibilität des Bindemittels ist vermutlich die Ursache für dieses Problem, daher ist es erforderlich, geeignete Additive hinzuzufügen, um die Schlagzähigkeit zu verbessern. Gemäß Tabelle 2-1 bestand die Bindemittelmatrix der Ausgangsmaterialien meistens aus MIM-Verfahren: Paraffinwachs-Polyethylen-Stearinsäure (PW-PE-SA). SA ist ein Tensid und eine Art Additiv. Die Funktion des SA besteht darin, wenn Keramikpulver verwendet wurden, als Benetzungshilfe zwischen Keramikpulver und Bindemittel zu dienen, da Keramikpulver oft Schwierigkeiten bei der Benetzung aufweisen. Metallpulver benötigen jedoch keine Tenside. Li et al. [42] untersuchte die Bindemittelmatrix, bestehend aus 50 Vol.-% Polystyrol, 30 Vol.-% PP und 20 Vol.-% Vo, für die Herstellung von 97W-2Ni-1Fe mit einem Metallgehalt von 47 Vol.-%. Wenn die Bindemittelmatrix nicht auf der traditionellen Bindemittelmatrix des MIM-Verfahrens basiert, müssen entsprechende Additive

identifiziert werden. Allerdings wurden die Bestandteile der Bindemittelmatrix der Verbundfilamente aus 3-D-Druck-Polymer oft nicht mitgeteilt. Daher ist es erforderlich, die Bindemittelmatrix selbst zu entwickeln.

2.3.2 Verformung und Porosität

Porosität stellt ein Problem bei gesinterten Metallbauteilen dar. Sie verringert die Dichte und verschlechtert die mechanischen Eigenschaften der Bauteile. Eine Art von Porosität ist die Verformung, die auf der Oberfläche der Metallbauteile auftritt, wie in Abbildung 2-10 dargestellt. In früheren Arbeiten haben Forscher die Verformung und Porosität untersucht und zu verbessern versucht. Die vorhandene Fachliteratur zeigt, dass die Verformung von der Aufheizrate während der Entbinderung abhängt. Eine Reduzierung der Entbinderungsaufheizrate minimiert Verformung und Porosität [60, 98]. Dennoch hatten gesinterte Bauteile aus MEX immer noch Probleme mit Porosität.

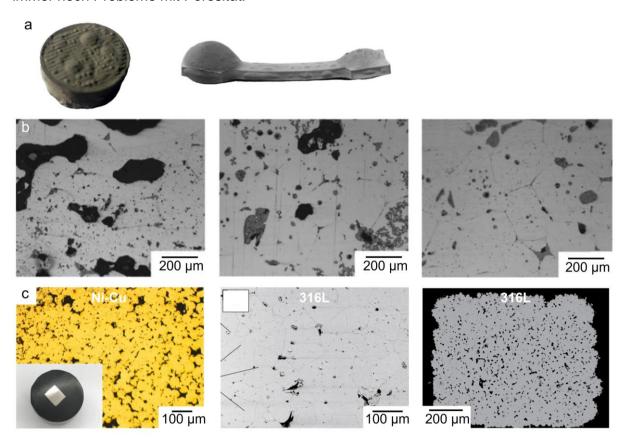


Abbildung 2-10: (a) Verformungen an gesinterten Bauteilen aus 316L und SiC durch zu hohe Aufheizraten während der thermischen Entbinderung [60, 99].(b) Mikrostruktur von 316L-Metallteilen bei unterschiedlichen Entbinderungsaufheizraten: 1,0 °C/min, 0,7 °C/min und 0,2 °C/min [98].(c) Mikrostruktur und Porosität von gesinterten Metallbauteilen, die mittels MEX hergestellt wurden [17, 89, 91]. Die Farbe dient lediglich zur Darstellung der Helligkeit. Helle Bereiche repräsentieren Metall, während dunkle Bereiche Porosität anzeigen.

2.3.3 Dichte und mechanische Eigenschaften

Eine bedeutende Ursache für die Beeinträchtigung der Dichte und mechanischen Eigenschaften ist die Porosität und Verformung. Aufgrund von Porosität kann die Dichte um bis zu 16 % reduziert sein [17, 60, 97, 98], während die Festigkeit aufgrund der Porosität auf unter 85 % abnehmen können [8, 10, 91, 100].

Gemäß der Literatur sind Dichte und mechanische Eigenschaften auch von den Druckparametern abhängig. Frühere Forschungsarbeiten haben die Auswirkungen verschiedener Druckparameter auf die Dichte und mechanischen Eigenschaften untersucht, darunter Füllung (Infill) [19, 101-105], Schichthöhe [19, 102, 106], Abkühlrate [106], Druckwinkel [19, 107], Druckgeschwindigkeit [105, 108], Extrusionsmultiplikator [108] und Druckorientierung [8, 12, 62, 102, 104, 109-111]. Es gibt jedoch keine einheitliche Zusammenfassung der Auswirkungen aller Druckparameter auf Dichte und mechanische Eigenschaften. Unterschiedliche Materialien erfordern unterschiedliche Druckbedingungen, deswegen sollten die passenden Druckparameter des Materials selbst entwickelt werden. Interessanterweise haben viele Arbeiten sich auf Druckorientierungen konzentriert. Sowohl für reine Kunststoffe als auch für Metall-Polymer-Verbundfilamente zeigen flache und hochkantige Druckorientierungen deutlich bessere mechanische Eigenschaften als aufrechte Druckorientierungen, wie in Abbildung 2-11 dargestellt.

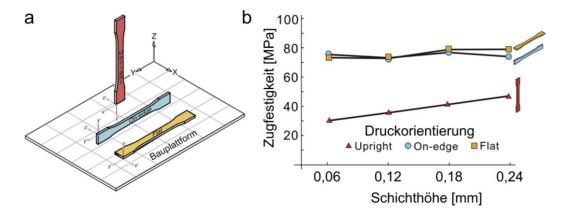


Abbildung 2-11: Einfluss unterschiedlicher Druckorientierungen (flach, hochkantig und aufrecht) auf die Zugfestigkeit von PLA, hergestellt mittels FDM-3-D-Druckverfahren [109].

Die Nutzung von MEX zur Herstellung von Metallproben wurde entwickelt, um eine einfache, sichere und kostengünstige Alternative zu herkömmlichen AM-Metalltechniken zu bieten. Die Vorteile im Prozess und bei der Wirtschaftlichkeit sind jedoch nur dann sinnvoll, wenn auch die mechanischen Eigenschaften die Zielwerte erreichen. Tabelle 2-2 fasst die mechanischen Eigenschaften von Edelstahl 316L zusammen, die durch Standard-Metall-AM-Verfahren wie Selektives Lasersintern (SLS), SLM, Elektronenstrahlschmelzen (EBM) und traditionelles Verfahren MIM verarbeitet wurden, ohne dass weitere Nachbearbeitungsschritte angewendet wurden. Die mit MEX hergestellten Proben zeigten insgesamt schlechtere mechanische

Eigenschaften im Vergleich zu analogen Teilen, die mit Standard-Metall-AM-Verfahren und MIM erhalten wurden. Daher besteht noch erhebliches Verbesserungspotenzial hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Metallteile durch den Einsatz von MEX.

Tabelle 2-2: Mechanische Eigenschaften für Edelstahl 316L, verarbeitet durch verschiedene AM-Technologien und traditionelle Technologie MIM [12].

Verfahren	Zugfestigkeit [MPa]
MEX (flach)	443
MEX (hochkantig)	206
SLS (flach)	650
SLS (hochkantig)	590
SLM	574
SLM	687
MIM	517
EBM (flach)	655
EBM (hochkantig)	595

2.3.4 Kosten-Nutzen-Analyse

Neben den mechanischen Leistungen müssen auch wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt werden, wenn man MEX von hybriden Metall-Polymer-Filament mit dem Standard-Metall-AM vergleicht. Die Herstellung einer Form für das Spritzgießen wurde als Referenzteil betrachtet, um den Einsatz des Metall-Polymer-Verbundfilaments mit der Produktion von SLM-gedruckten Metallteilen zu vergleichen. Die Ergebnisse der Kostenberechnungen sind in Tabelle 2-3 aufgeführt. Die Kostenberechnung ergab einen höheren Wert für SLM (330,13 €) im Vergleich zu MEX (100,62 €), da der Recyclinganteil (95 %) für SLM-Betrieb, der nur zum Drucken dieser Form dient, eine hohe Verschwendung von ungenutztem und nicht recycelbarem Pulver verursacht. Die anderen Kosten, die sich signifikant auf den Endpreis des Teils auswirkten, waren die Maschinenkosten (37,7 %) aufgrund der hohen Investitionskosten für die SLM-Maschine (ca. 1,7 Mio. €). Die endgültigen prognostizierten Kosten für den Druck der Form mit MEX und dem Metall-Polymer-Verbundfilament betrugen 246,13 € im Vergleich zu den 1147,88 € für SLM. Im Fall von MEX handelte es sich bei diesen Kosten um den Preis für das Grünteil. Zu diesen Kosten müssen noch die Kosten für das Sintern hinzugefügt werden, die derzeit bei etwa 60 €/kg liegen. Unter Berücksichtigung der Kosten für das Sintern ist der endgültige Preis immer noch deutlich niedriger als die geschätzten Kosten für SLM.

Tabelle 2-3: Kostenmodellvergleich zwischen MEX und SLM für das Probengehäuse, hergestellt aus 316L [12].

	MEX		(SLM
	%	EUR	%	EUR
Material	40,9	100,62	28,8	330,13
Vorbereitung	28,4	70,00	18,3	210,00
Maschinenkosten	0,5	1,25	37,7	428,47
Verbrauchsmaterialien	0,2	0,58	5,1	59,02
Labor	23,8	58,68	6,6	75,26
Nacharbeitung	6,1	15,00	3,9	45,00
Gesamtkosten		246,13		1147,88

2.4 Verwendete Werkstoffe in dieser Arbeit

2.4.1 CuSn10 (Bronze)

Im Abschnitt 2.3.1 wurde erläutert, dass sich bisherige Arbeiten hauptsächlich auf Metalle wie Kupfer, Edelstahl, Metalllegierungen und Keramik konzentriert haben und dabei die Entwicklung von Bronze-Materialien vernachlässigt wurde. Bronze ist eine Kupferlegierung aus Kupfer (Cu) und Zinn (Sn), die im Vergleich zu reinem Kupfer verbesserte mechanische Eigenschaften bietet. Die Dichte von Bronze beträgt 8,7 g/cm³ [112-114], wodurch sie zu den Schwermetallen zählt und die Herstellung von Filamenten wegen der Gravitation und Ziehprozess erschwert. Diese Legierung findet vielfältige Anwendungen in marinen Teilen, Lagern, Wärmetauschern, Pumpengehäusen, Getrieben und mehr [18, 70, 115-117]. Darüber hinaus hat Bronze den Vorteil einer vergleichsweise niedrigen Schmelztemperatur von etwa 890 °C [22, 70], die deutlich niedriger ist als bei Edelstahl, Keramik und vielen anderen Metalllegierungen und somit gut zum Sinterverfahren passt. Metalle mit niedriger Schmelztemperatur erfordern eine kürzere Aufheizzeit beim Sintern, was Zeit und Kosten spart. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit ein Verbundwerkstoff aus Polymer und Bronze untersucht.

In dieser Arbeit wurde das Marktverfügbares Verbundfilament Filament[™] erst in den Kapiteln 4, 5 und 6 verwendet. In den Kapiteln 7 und 8 wurde ein neuer Verbundwerkstoff entwickelt. Dieser berücksichtigt die umhüllende Phase als Matrixphase und einen großpartikulär verstärkten Werkstoff, der zur Gruppe der partikelverstärkten Verbundwerkstoffe gehört.

2.4.2 Polylactide (PLA)

Biopolymere sind eine Gruppe von Polymeren, die entweder biobasiert und/oder biologisch abbaubar sind. Die biologische Abbaubarkeit bedeutet, dass Mikroorganismen das Material in Wasser und Kohlendioxid abbauen können, ohne die Umwelt zu verschmutzen. Die Produktion von Biopolymeren ist derzeit gering (2,42 Millionen Tonnen pro Jahr, Angabe von 2023)

im Vergleich zu konventionellen Polymeren (355 Millionen Tonnen pro Jahr, Angabe von 2023). Es wird jedoch prognostiziert, dass die Produktion von Biopolymeren bis zum Jahr 2026 auf 7,6 Millionen Tonnen pro Jahr steigen wird [82, 118-120].

PLA ist ein teilweise kristalliner Thermoplast, bei dem die Molekülkette entweder unverzweigt oder nur leicht verzweigt ist. Es handelt sich um ein thermoplastisches Polyester mit der Rückgratformel $(C_3H_4O_2)_n$, das formal durch die Kondensation von Milchsäure aus Maisstärke unter Wasserabspaltung erhalten wird [121, 122]. Die Dichte der PLA beträgt 1,24 g/cm³ und die Glasübergangstemperatur beträgt 55 °C sowie die Schmelztemperatur beträgt 180 °C. PLA ist das am häufigsten verwendete Kunststoff-Material und Biopolymer beim MEX [119] aufgrund seines niedrigen Schmelzpunkts, hoher Festigkeit, geringen thermischen Ausdehnung und guter Schichthaftung, obwohl es über eine geringe Wärmebeständigkeit verfügt, es sei denn, es wurde geglüht [118, 121]. Es besitzt auch ausreichende mechanische und physikalische Eigenschaften. PLA eignet sich für verschiedene Verarbeitungsmethoden wie Blasformen und Thermoformen, was seine vielfältige Anwendung ermöglicht. Es wird in der Produktion von Kunststoffprodukten für Industrie und Haushalt, Lebensmittelverpackungen, Einweggeschirr, Vliesstoffen sowie industriellen und zivilen Textilien verwendet [120, 123]. Darüber hinaus ist PLA im Vergleich zu anderen Materialien kostengünstig und einfach durch Extrusion zu verarbeiten [118, 124].

2.4.3 Butenediol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH)

Butenediol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH) ist ein innovatives, multifunktionales und umweltfreundliches Biopolymer, das sowohl gute Formbarkeit als auch wasserlösliche Biodegradierbarkeit vereint [125]. Seine chemische Struktur besteht aus Butendiol- und Vinylalkohol-Monomeren mit der Formel $(C_4H_6O_2)_n(C_2H_4O)_m$ [126]. BVOH lässt sich besonders gut in 3-D-Druckern verwenden, vor allem als Stützmaterial, und eignet sich hervorragend für die FDM-Verfahren. Darüber hinaus wird es in der schnellen Prototypenherstellung, im medizinischen Bereich und in der Industrie eingesetzt. Dank der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen in seinen Molekülketten verfügt BVOH über eine ausgeprägte Hydrophilie. Zusätzlich verbessert es die Schmelzverarbeitbarkeit (mit einem Schmelzpunkt von 176 °C) anderer Polymere durch einfaches Schmelzvermischen. Deshalb eignet es sich besonders gut, um durch das Mischen mit PLA die Hydrophilie und Zähigkeit von PLA zu verbessern, da BVOH eine ähnliche Biodegradierbarkeit, mechanische Eigenschaften und einen vergleichbaren Schmelzpunkt aufweist [127]. Trotz dieser Vorteile gibt es bislang nur wenige Arbeiten zur Herstellung und den Eigenschaften von PLA-BVOH-Verbundwerkstoffen.

2.4.4 Weichmachung und Weichmacher

Weichmachung

Die Weichmachung erfolgt durch eine gezielte Beeinflussung der molekularen Beweglichkeit von außen. Dabei wird eine meist niedermolekulare, seltener mittel-molekulare polare Substanz in das Molekülknäuel eingebracht. Diese Substanz lagert sich zwischen die Molekülketten ein und bewirkt eine Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle. Hinsichtlich der Wirkungsweise der Weichmachermoleküle lassen sich zwei Effekte unterscheiden (siehe Abbildung Abbildung 2-12 (a) und (b)): Zweiseitig polare Weichmachermoleküle interagieren mit zwei benachbarten Molekülketten und bilden intermolekulare Brücken [88]. Durch diese Weichmachung werden die mechanischen Eigenschaften der Molekülketten verändert. Abbildung 2-12 (c) zeigt das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Molekülketten ohne Weichmachung (a) und mit Weichmachung (b). Ohne Weichmachung sind die ursprünglichen Molekülketten spröde und zeigen eine geringe Dehnfähigkeit. Durch die Modifikation mit Weichmachermolekülen wird die Dehnfähigkeit der Molekülketten verbessert, allerdings nimmt die Spannung infolge der Weichmachung ab.

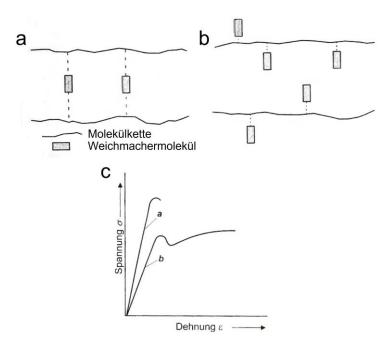


Abbildung 2-12: (a) Äußere Weichmachung Scharniereffekt. (b) Äußere Weichmachung Abscharniereffekt. (c) Einfluss weichelastischer Teilchen auf das Spannung-Dehnung-Verhalten. a: spröde Matrix ohne Teilchen. b: durch Teilchen schlägzäh modifiziert [88].

Weichmacher

Für die Verwendung von PLA als Bindemittel oder PLA-basiertes Bindemittel bestehen zwei Herausforderungen. Zunächst muss das Hauptbindemittel eine gute Benetzung mit dem verbundenen Material gewährleisten. Die Kontaktflächen müssen sich miteinander verbinden.

Darüber hinaus muss das Hauptbindemittel über eine ausreichende Dehnung oder Flexibilität verfügen, damit es das verbundene Material nach dem Mischen gut tragen kann, selbst wenn der Anteil des Verbundmaterials hoch ist. Obwohl PLA eine Zugfestigkeit von etwa 60 MPa aufweist, weist es eine unzureichende Dehnung von etwa 4 % auf [120, 128, 129].

In der Vergangenheit haben zahlreiche Arbeiten gezeigt, dass PLA-basierte Verbundmaterialien eine geringe Schlagzähigkeit aufweisen. Tabelle 2-4 gibt einen Überblick über Veröffentlichungen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit der PLA-basierten Filamenten und PLA-basierten Folien. Die zugefügten Materialien umfassen Holzfasern, Kenaf-Zellulosefasern, Graphit, Kork, Polyhydroxybutyrate usw. Die Verbundwerkstoffe werden sehr spröde. Durch den Zusatz dieser Materialien nimmt die Schlagzähigkeit ab. Im Vergleich zu den oben genannten zugefügten Materialien, die eine geringe Dichte aufweisen, gestaltet sich die Mischung aus PLA und Metallen noch schwieriger. Tabelle 2-1 zeigt einen Überblick über Veröffentlichungen zur Bindemittelmatrizen von Metall-Polymer-Verbundfilamenten. Die meisten Bindemittelmatrizen stammten aus traditionellen MIM-Verfahren. Informationen zur Bindemittelmatrix für das entwickelte Metall-Polymer-Verbundfilament aus PLA sind begrenzt. Daher ist es relevant, PLA-basierte Metall-Polymer-Verbundfilamente zu entwickeln und eine neue Bindemittelmatrix zu erforschen. Daher wird ein Weichmacher benötigt.

Tabelle 2-4 gibt einen Überblick über die Weichmacher, die die Flexibilität von PLA-basierten Produkten verbessern. Die Weichmacher umfassen drei Typen: Alkohol, Fett und Ester. Für Alkohol wurde häufig Polyethylenglykol (PEG) verwendet, abhängig von der Länge der Molekülkette. Allerdings zeigt die Übersicht eine geringe Verbesserung der Dehnung durch PEG, meistens zwischen 10 % und 20 %. Für das Fett wurden Epoxidiertes Sojaöl (USE), Maleinisiertes Baumwollsamenöl (MCSO), Epoxidiertes Palmöl (EPO) und Epoxidiertes Palm- und Sojaöl (EPSO) häufig eingesetzt. Die Verbesserung durch das Fett lag zwischen 100 % und 200 %. Für den Ester wurden Tributylacetylcitrat (TBC), Diethyladipat (DEA) und ATBC verwendet, wobei die Verbesserung der Dehnung zwischen 100 % und 500 % lag, was deutlich höher ist als bei den anderen beiden Varianten. Daher wurde ATBC als Weichmacher in dieser Arbeit verwendet.

Acetyltributylcitrat (ATBC)

Acetyltributylcitrat (ATBC) ist ein chemischer Weichmacher, der aus Zitronensäure abgeleitet wird. Er wird durch eine Veresterungsreaktion von Zitronensäure (die in der Natur vorkommt, z. B. in Zitrusfrüchten), Butanol (ein Alkohol) und Essigsäureanhydrid (ein Derivat der Essigsäure) hergestellt. Das Endprodukt dieser chemischen Reaktion ist Acetyltributylcitrat, dessen chemische Formel $C_{20}H_{34}O_8$ lautet. ATBC wird hauptsächlich in Kunststoffen und Polymeren verwendet, um deren Flexibilität zu erhöhen, beispielsweise bei der Herstellung von Lebensmittelverpackungen, Medizinprodukten und Kinderspielzeug. In der Pharmaindustrie wird

ATBC als Weichmacher in Überzügen von Tabletten eingesetzt, um diese flexibler und haltbarer zu machen. Im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Weichmachern ist ATBC ungiftig, biologisch abbaubar und enthält keine Phthalate, weshalb es als umweltfreundlicherer Weichmacher gilt.

Tabelle 2-4: Übersicht der Publikationen über Weichmacher in PLA-basierten Produkten und die Verbesserung der Dehnfähigkeit. Die Zahl nach PEG gibt das Molekulargewicht an.

Autor	Jahr	Weichmacher	Verbesserung [%]	Quelle
PLA-basierte Filamente	9			
Faludi et al.	2013	BMI	1,2	[130]
Xie et al.	2017	TBC	1,75	[<u>131</u>]
Maurel et al.	2018	ATBC	12	[<u>132</u>]
Men cík et al.	2018	ATBC	350	[<u>133</u>]
Daver et al.	2018	TBC	2	[<u>134</u>]
Wasti et al.	2020	PEG 2000	4	[<u>135</u>]
Kontárová et al.	2020	TEC	100	[<u>136</u>]
Aumnate et al.	2021	PEG 6000	20	[<u>137</u>]
PLA-basierte Folien				
Pillin et al.	2006	PEG 1000	200	[138]
Ozkoc et al.	2009	PEG 1000	96	[<u>139</u>]
Shirai et al.	2013	DEA	148	[<u>140</u>]
Arrieta et al.	2015	ATBC	110	[<u>141</u>]
Darie-Niţă et al.	2015	USE	100	[<u>142</u>]
Carbonell-Verdu et al.	2017	MCSO	16	[<u>143</u>]
Li et al.	2018	PEG 2000	9	[<u>144</u>]
Aliotta et al	2020	ATBC	500	[<u>145</u>]
Omar et al.	2021	EPO/EPSO	220	[<u>146</u>]
Paul et al.	2021	TEC	300	[<u>147</u>]
Halloran et al.	2022	ATBC	400	[<u>148</u>]
Jubinville et al.	2023	PEG 400	16	[<u>149</u>]

ATBC: Acetyltributylcitrat MCSO: Maleinisiertes Baumwollsamenöl

BMI: N,N-(1,3-phenylene dimaleimide) PEG: Polyethylenglykol DEA: Diethyladipat TBC: Tributylacetylcitrat

EPO: Maleinisiertes TEC: Triethylcitrat

EPSO: Baumwollsamenöl USE: Epoxidiertes Sojaöl

3 Zielstellung und Aufbau der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist die Erforschung der Herstellung von Metallbauteilen durch MEXthermische Entbinderung-Sintern. Die Optimierung erfolgte in zwei Schritten - der Prozessoptimierung und der Materialentwicklung, wie in Abbildung 3-1 dargestellt.

Zu Beginn wurde in dieser Arbeit ein marktverfügbares Verbundfilament verwendet. In Kapitel 4 werden die Einflüsse der Druckparameter, der Entbindungsaufheizrate und der Sinterparameter auf die Dichte, Maßabweichungen, Schrumpfung sowie die mechanischen Eigenschaften metallischer Bauteile analysiert. Dabei werden sowohl die durchgeführten Versuche als auch die erzielten Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Die Prozessparameter wurden entsprechend optimiert. In Kapitel 5 wurden die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Druck- und Sinterorientierungen und den Eigenschaften der metallischen Bauteile untersucht, wie z. B. Schrumpfung, Porosität und mechanische Eigenschaften. In Kapitel 6 wurden Experimente und numerische Strömungsmechanik (Computational fluid dynamics, CFD) kombiniert. Die Wärmeverteilung während der Aufheizrate der Entbinderung wurde mittels ANSYS FLUENT simuliert. Die Beziehung zwischen Aufheizrate und Porosität wurde diskutiert. Die Experimente wurden mit den Simulationen verglichen und diskutiert. Die in den Kapiteln 4 bis 6 optimierten Parameter unterstützten weitere Versuche.

Im zweiten Schritt der Dissertation wurden die Metallteile durch Materialentwicklung optimiert. In Kapitel 7 wurde ein Filamentextruder verwendet und weitere Ausrüstungen wie eine Kühlungseinheit, eine Transporteinheit, ein Durchmesserkontroller und eine Aufwicklungseinheit mittels 3-D-Druck und Arduino-Mikrokontrolle aufgebaut. Dabei wurden PLA-Filamente aus neuen Granulaten sowie aus recycelten PLA-Filamenten hergestellt. Die hergestellten Filamente wurden mit dem marktverfügbaren Filament verglichen und die Filament-Eigenschaften sowie die Eigenschaften der gedruckten Teile wurden untersucht. Dieses Kapitel bildete eine Vorbereitung auf Kapitel 8. In Kapitel 8 wurde CuSn10-Pulver mit Polymerbindemittel aus Biopolymer gemischt und als Filament extrudiert. Das Filament erreichte den top-Volumen- und Massenanteil des Metallpulvers, um die besseren Eigenschaften der metallischen Bauteile zu erreichen. Die Eigenschaften der extrudierten Filamente, der Grünteile und der Metallteile wurden dargestellt und diskutiert. Die Bindemittelmatrizen wurden selbst entwickelt, damit die Flexibilität des Metall-Polymer-Verbundfilaments und die Eigenschaften der hergestellten Metallteilen erhöht wurden.

In Kapitel 9 wurden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen gegeben.

Die Kapitel 4 bis 8 umfassen fünf miteinander verbundene, aber dennoch relativ eigenständige Studien, wobei jedes Kapitel ein spezifisches Forschungsthema behandelt. Als Erstautor habe

ich alle Forschungsarbeiten in der Dissertation durchgeführt. Die Kapitel 4 bis 7 wurden in internationalen, peer-reviewed Fachzeitschriften veröffentlicht, während Teile des 8 Kapitels derzeit begutachtet werden. Bei der Darstellung des Inhalts habe ich die sich wiederholenden Teile zeilenweise gekürzt und angepasst.

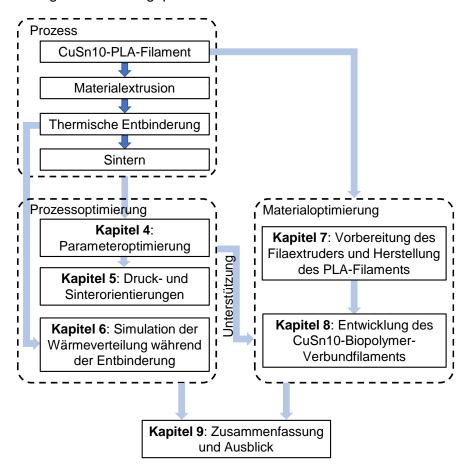


Abbildung 3-1: Aufbau der Dissertation.

4 Optimierung der Prozessparameter

Diese Arbeit wurde bereits in Wei et al. (2024) veröffentlicht.

X. Wei, I. Behm, T. Winkler, R. Bähr, Optimization of extrusion-based additive manufacturing of bronze metal parts using a CuSn10/Polylactic acid composite, Journal of Materials Research and Technology 30 (2024) 3602-3610. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.04.111.

4.1 Einleitung

In der additiven Fertigung (AM) spielen Prozessparameter eine entscheidende Rolle für die Qualität und Leistungsfähigkeit der hergestellten Teile. Insbesondere in der Metallbearbeitung und bei Legierungen wie CuSn10 wird eine präzise Steuerung der Parameter benötigt, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Diese Arbeit untersucht daher die Auswirkungen der Prozessparameter auf die Dichte und Festigkeit der Metallteile und trägt so zur Verbesserung der Fertigungseffizienz bei. Bisher hat sich die Fachliteratur überwiegend auf eine Reihe von Druckparametern konzentriert, darunter Faktoren wie die Füllanordnung [101, 103, 150] und die Schichtdicke [105, 107, 151], sowie weitere Einflussgrößen. Die meisten Arbeit haben sich jedoch auf die Untersuchung der Grünteile beschränkt [18, 97, 101, 152]. Trotz zahlreicher Untersuchungen zur AM mit Metallmaterialien gibt es noch immer Lücken im Verständnis der optimalen Parameter für die Entbinderung und das Sintern von CuSn10-Teilen. Insbesondere die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Prozessschritten und ihre Auswirkungen auf die Materialeigenschaften sind bisher nur unzureichend erforscht. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Prozessparameter über den gesamten Fertigungszyklus hinweg zu untersuchen und ihre Auswirkungen auf die Materialeigenschaften, insbesondere Dichte und Festigkeit, zu optimieren. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Entbinderungs- und Sinterprozess gelegt, da diese die endgültige Bauteilqualität maßgeblich beeinflussen. Zur Analyse der Prozessparameter wurde eine systematische Untersuchung unter Verwendung der Fused Filament Fabrication (FFF)-3-D-Drucktechnik in Kombination mit thermischen Entbinderungsund Sinterprozessen durchgeführt. Dabei wurden die Auswirkungen von Druckparametern wie Füllanordnung und Schichtdicke sowie von thermischen Parametern auf die Materialeigenschaften detailliert untersucht.

4.2 Materialien und Vorgehensweise

4.2.1 Materialien

Das in dieser Untersuchung verwendete Material war das CuSn10-PLA-Verbundfilament aus Filament™ (The Virtual Foundry Company, Stoughton, USA). Dieses Filament besteht aus 85 Gew.-% CuSn10-Pulver, 15 Gew.-% PLA und Spuren eines Additivbindemittels (siehe Tabelle

4-1). Der Bronzeteil enthält 10,4 Gew.-% Zinn, und seine Zusammensetzung wurde unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM) analysiert, wie in Abbildung 4-1 dargestellt.

Tabelle 4-1: Bestandteile der CuSn10-PLA-Verbundfilament laut der Firma Filament™.

Bestandteil	Metall				Synthetik Material	
Anteil	Cu	Zinn	Р	PLA	2-Propennitril, Polymer mit 1,3-Butadien und Ethenylbenzol	Additive Bindemittel
[Gew%]	75,99	8,84	0,17	15	spurlos	spurlos

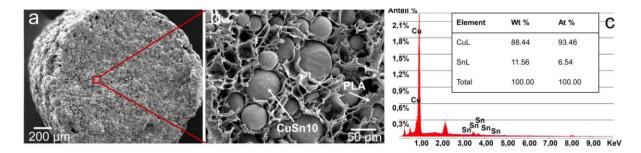


Abbildung 4-1: Rasterelektronenmikroskops (REM)-Aufnahme des CuSn10-PLA-Verbundfilament. (a) Querschnitt des Filaments. (b) Nahaufnahme der CuSn10-Partikel. (c) Chemische Analyseergebnisse für CuSn10.

4.2.2 Experimenteller Prozessablauf

Abbildung 4-2 zeigt den gesamten Prozess des additiven Fertigungsverfahrens von Bronzemetallteilen, einschließlich des 3-D-Druckprozesses sowie der nachfolgenden Prozesse der
thermischen Entbinderung und des Sinterns. Wie in Abbildung 4-2 (a) gezeigt, wurde die FFF3-D-Drucktechnik verwendet, um Grünteile mit dem CuSn10-PLA-Verbundfilament herzustellen. Nach dem Druckprozess veranschaulicht Abbildung 4-2 (b) den Prozess der thermischen
Entbinderung, bei dem das Grünteil von Quarzsand in einem Tiegel eingebettet ist. Der Tiegel
wurde in den Ofen gestellt und allmählich auf die Entbinderungstemperatur erhitzt. Nach der
Entbindung wurde der Tiegel mit Kohlenstoff bedeckt, wie in Abbildung 4-2 (c) gezeigt, was
zum Sintern des Metallteils führte. Abbildung 4-2 (d) zeigt die optimierten Prozessparameter
in jedem Fertigungsprozess.

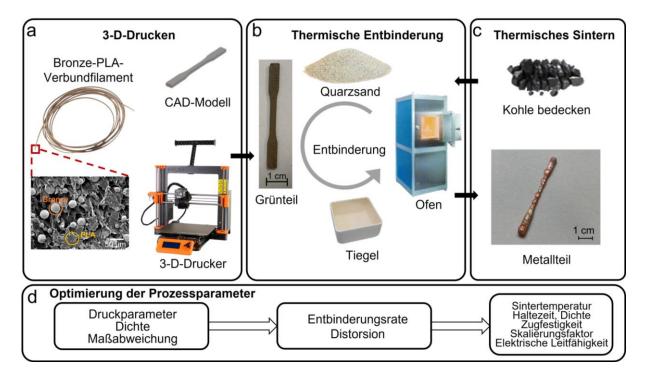


Abbildung 4-2: Experimenteller Prozessablauf. (a) 3-D-Druck unter Verwendung von Bronze-PLA-Verbundfilamenten. (b) Thermische Entbindung. (c) Thermisches Sintern. d) Ausgewertete Prozessparameter.

4.2.3 3-D-Druck

Für den Druckprozess wurden der Prusa i3MK3 Desktop-3-D-Drucker (Prusa Research, Prag, Tschechische Republik) und folgende Parameter eines standardmäßigen PLA-FFF-3-D-Druckverfahren verwendet. Um den 3-D-Druck von Bronzeschmelze zu ermöglichen, wurde die Stahldüse mit einer höheren Schmelztemperatur eingesetzt. Tabelle 4-2 listet relevante Druckparameter auf, die im Druckprozess verwendet wurden.

Variable Wert Einheit 0,6 mm

Tabelle 4-2: FFF-3-D-Druck-Parameter

Düsedurchmesser °C 60 Betttemperatur mm Erste Schichthöhe 0,2 % Füllungsrate 100 mm/s Druckgeschwindigkeit 70

4.2.4 Thermische Entbinderung und Sintern

In der thermischen Entbinderung wurde ein zweistufiger Entbindungsansatz verwendet. Wie die schwarze Kurve in Abbildung 4-3 zeigt, wurde der Ofen zunächst von Raumtemperatur auf 204 °C erhitzt und diese Temperatur für 2 Stunden gehalten. Anschließend stieg die

Temperatur allmählich auf 482 °C mit der Entbindungsrate S_d und wurde für 3 Stunden gehalten. Da das PLA-Bindemittel typischerweise bei Temperaturen über 350 °C verdampft [119, 122, 128, 153, 154], fand der Entbindungsprozess hauptsächlich in der zweiten Phase statt. Nach dem Entbindungsprozess wurde der Ofen ausgeschaltet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die rote Kurve in Abbildung 4-3 zeigt den thermischen Sinterprozess, bei dem das System sukzessive auf 482 °C, 816 °C und die Sintertemperatur T_s mit einer Haltezeit H_s erhitzt wurde.

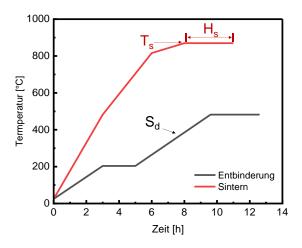


Abbildung 4-3: Entbinderungs- und Sintertemperaturplan. Die Prozesse des Entbinderung und Sinterns werden nacheinander durchgeführt, mit zwischengeschalteter Abkühlung auf Raumtemperatur.

4.2.5 Dichte

Die Dichte der Grün- und Metallteile wurde unter Verwendung eines Dichtemessgeräts Mk2200 (MK Industrievertretungen GmbH, Stahlhofen am Wiesensee, Deutschland) bestimmt. Die Messung wurde nach der Norm DIN EN ISO 3369:2010-08 [155] durchgeführt. Die Dichte (ρ) der Probe wurde basierend auf der Masse der Probe in der Luft (m_s), der Dichte der umgebenden Flüssigkeit (ρ_l), der Erdbeschleunigung (g) und der Masse der Probe in der Flüssigkeit (m_l) berechnet. Die Dichteberechnung wird in der folgenden Gleichung (4-1) dargestellt.

$$\rho = m_s \times \rho_l \times g/m_l \tag{4-1}$$

4.2.6 Mechanische Charakterisierung

Die Zugfestigkeit wurde unter Verwendung der Prüfausrüstung TIRATEST 28100 (TIRAtest GmbH, Schalkau, Deutschland) bewertet. Die flachen Proben hatten eine Dicke von 2,0 mm und eine Messlänge von 10,2 mm, gemäß den in DIN EN ISO 527-2: 2012-06 [156]

festgelegten Standards. Der Zugversuch entsprach den in DIN EN ISO 2740: 2023-12 [157] und DIN EN ISO 6892-1: 2020-06 [158] festgelegten Richtlinien und wurde mit einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt.

4.2.7 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Die mikrostrukturelle Untersuchung der Grünteile erfolgte unter Verwendung sowohl eines optischen Mikroskops als auch eines REM. Bilder, die die Draufsicht und die Seitenansicht des Grünteils zeigen, wurden mit dem FEI XL30 ESEM-System (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) aufgenommen. Die Querschnitte der Metallteile wurden geschliffen, poliert und die Porosität mit einem digitalen Mikroskop KEYENCE VHX-5000 (Keyence Corporation of America, Elmwood Park, NJ, USA) untersucht.

4.2.8 Maßabweichung und Schrumpfung

Maßabweichungen und Schrumpfungen treten in der Regel bei den Grünteilen und Metallteilen während des AM-prozesses auf. Die ordnungsgemäße Verwaltung von Maßabweichungen und Schrumpfungen ist entscheidend, insbesondere bei Anwendungen, bei denen präzise Größe und Geometrie wichtig sind. Um den Einfluss der Prozessparameter auf die Maßabweichungen zu untersuchen, wurde ein Referenzwürfel mit einer Kantenlänge l_0 von 10 mm gedruckt. Die Maßabweichung der Grünteile D wurde ermittelt, indem die gedruckte Kantenlänge l_g entlang der X-, Y- und Z-Achsen gemessen wurde. Ebenso wurde die Maßabweichung der Metallteile, auch als Schrumpfung S bezeichnet, geschätzt, indem die Kantenlänge der Metallteile l_m entlang jeder Achse gemessen wurde. Die Berechnungen für Maßabweichung D und Schrumpfung S sind in den Gleichungen (4-2) und (4-3) unten dargestellt:

$$D = (l_a - l_0)/l_0 \times 100 \% \tag{4-2}$$

$$S = (l_g - l_m)/l_g \times 100 \%$$
 (4-3)

Zusätzlich wurde zur Berücksichtigung der Schrumpfung der Zugprobe gemäß DIN 50125:2021-08 Typ E [151] die Dimensionen des Originalmodells um einen Faktor F skaliert, der wie folgt berechnet werden kann:

$$F = 1/(1-S) (4-4)$$

4.2.9 Elektrischer Leitfähigkeitskoeffizient

Der elektrische Leitfähigkeitskoeffizient wurde bei Raumtemperatur (20 °C) unter Verwendung des E4980A Precision LCR-Messgeräts, hergestellt von Keysight Technologies (Colorado Springs, USA), bestimmt. Die Berechnung des elektrischen Leitfähigkeitskoeffizienten (σ)

erfolgte anhand von Messungen der Probendicke l_r , des elektrischen Widerstands R und der Querschnittsfläche A gemäß Gleichung 4-5. Zur Bestimmung des elektrischen Leitfähigkeitskoeffizienten wurde eine Probe mit einer Länge von 83,0 mm und einer Dicke von 2,3 mm 3-D-gedruckt und anschließend dem Sintern und Sandstrahlen unterzogen.

$$\sigma = l_r / RA \tag{4-5}$$

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Effekte der Druckparameter

Im 3-D-Druckprozess wurden systematisch der Druckwinkel, die Überlappung, der Extrusionsmultiplikator und die Schichthöhe variiert. Der Druckwinkel bezeichnet den Winkel zwischen der Oberfläche des zu druckenden Objekts und der Bauplattform, während die Überlappung den prozentualen Überlapp zwischen Infill und Perimeter angibt. Der Extrusionsmultiplikator steuert die Geschwindigkeit, mit der Material aus der Düse extrudiert wird, und die Schichthöhe bestimmt den Abstand zwischen der Düse und der Bauplattform.

In Tabelle 4-3 sind die Testreihen mit verschiedenen Druckparametern aufgeführt. In der Testreihe T1 variierte die Überlappung zwischen 0 %, 25 % und 50 % bei einem Druckwinkel von 45/135 Grad, einem Extrusionsmultiplikator von 100 % und einer Schichthöhe von 0,3 mm. Die Testreihe T2 wurde von T1 übernommen, wobei der Druckwinkel auf 0/90 Grad geändert wurde. Schichten mit den Druckwinkeln 45/135 und 0/90 Grad sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Darüber hinaus variierte die Testreihe T3 die Schichthöhe zwischen 0,2, 0,3 und 0,4 mm bei einem Druckwinkel von 45/135 Grad, einer Überlappung von 25 % und einer Extrusionsmultiplikator von 100 %. Schließlich variierte die Testreihe T4 die Extrusionsmultiplikator zwischen 100 %, 110 % und 120 % bei einem Druckwinkel von 45/135 Grad, einer Überlappung von 25 % und einer Schichthöhe von 0,3 mm.

Tabelle 4-3: Testreihen mit variierenden Druckparametern.

Nr.	Druckwinkel	Überlappung	Extrusionsmultiplikator	Schichthöhe
	[°]	[%]	[%]	[mm]
T1	45/135	0; 25; 50	100	0,3
T2	0/90	0; 25; 50	100	0,3
T3	45/135	25	100	0,2; 0,3; 0,4
T4	45/135	25	100; 110; 120	0,3



Abbildung 4-4: Virtuelle Darstellung von Druckschichten mit einem Druckwinkel von 45/135 und 0/90 Grad.

Die Variation der Druckparameter verändert direkt die Oberflächenstruktur der gedruckten Teile. Abbildung 4-5 zeigt den Einfluss der variierenden Drucküberlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Oberflächenstruktur. Abbildung 4-5 (a) veranschaulicht gedruckte Teile mit 0 %, 25 % und 50 % Überlappung. Durch die Erhöhung der Überlappung von 0 % auf 25 % und 50 % wird die Verbindung zwischen Infill und Umfang effektiv verbessert. Abbildung 4-5 (b) zeigt gedruckte Teile mit einer Schichthöhe von 0,2, 0,3 und 0,4 mm. Eine größere Schichthöhe führt zu weniger Schichten für eine bestimmte Höhe des gedruckten Teils. Abbildung 4-5 (c) veranschaulicht gedruckte Teile mit einem Extrusionsmultiplikator von 100 %, 110 % und 120 %. Eine Erhöhung des Extrusionsmultiplikators führt zu einer Anreicherung von Material auf der gedruckten Oberfläche.

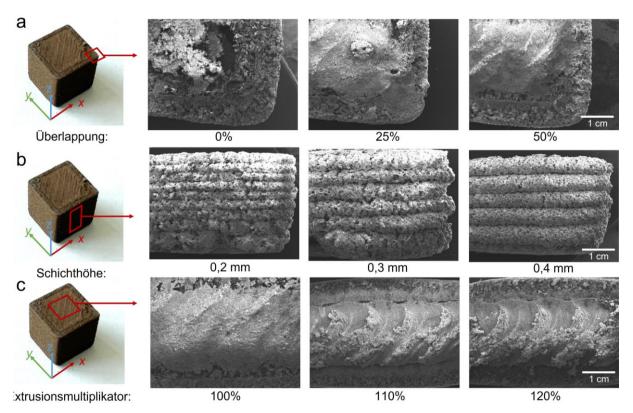


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen von Grüneilen mit verschiedenen Druckparametern: (a) Überlappung von 0 %, 25 % und 50 %. (b) Schichthöhe von 0,2, 0,3 und 0,4 mm. (c) Extrusionsmultiplikator von 100 %, 110 % und 120 %.

Die Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 veranschaulichen den Einfluss der Druckparameter auf die Dichte der Grünteile und Metallteile. In Abbildung 4-6 (a) ist zu erkennen, dass die Dichte der Grünteile mit zunehmender Überlappung steigt. Nach den thermischen Entbinderungsund Sinterprozessen nahm die Dichte der Metallteile hingegen mit zunehmender Überlappung ab, wie in Abbildung 4-7 (a) ersichtlich. Dieser Trend zeigte sich unabhängig von den Druckwinkeln (45°/135° und 0°/90°). Abbildung 4-6 (b) verdeutlicht, dass die Dichte der Grünteile mit steigender Schichthöhe abnimmt, während die Metallteile ihre höchste Dichte bei einer Schichthöhe von 0,3 mm erreichten (siehe Abbildung 4-7 (b)). Mit steigendem Extrusionsmultiplikator erreichten die Dichten der Grünteile und Metallteile ihre Maxima bei 120 %, was etwa 96 % der Dichte von CuSn10 entspricht (Abbildung 4-6 (c) und Abbildung 4-7 (c)) [24]. Zusammenfassend zeigen die untersuchten Druckparameter unterschiedliche Einflüsse auf die Dichte von Grün- und Metallteilen.

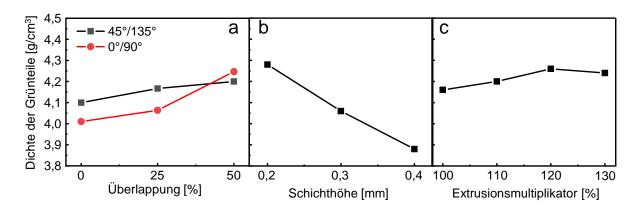


Abbildung 4-6: Einfluss der Überlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Dichte der Grünteile.

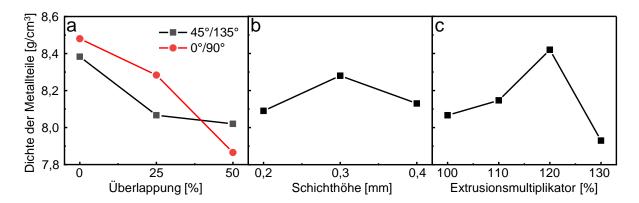


Abbildung 4-7: Einfluss der Überlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Dichte der Metallteile.

Abbildung 4-8 veranschaulicht den Einfluss der Druckparameter auf die Zugfestigkeit (UTS) der Metallteile. Analog zur Dichteentwicklung nimmt die UTS mit steigender Überlappung ab, während sie bei einer Schichthöhe von 0,3 mm und einem Extrusionsmultiplikator von 120 %

ihr Maximum erreicht. Zwei optimierte Druckparametereinstellungen wurden identifiziert. Die erste Kombination umfasst eine Überlappung von 0 %, eine Schichthöhe von 0,3 mm und einen Extrusionsmultiplikator von 100 %, womit eine UTS von etwa 225 MPa erzielt wird. Die zweite Einstellung mit 25 % Überlappung, derselben Schichthöhe und einem Extrusionsmultiplikator von 120 % führte zu einer UTS von rund 220 MPa. Abbildung 4-9 (a) und (b) stellt die Querschnittsmikrostruktur der Metallteile mit beiden optimierten Druckparametern dar. In Abbildung 4-9 (c) ist die Verteilung von Mikroporen unterschiedlicher Größe auf den Oberflächen der Metallteile zu sehen. Die meisten Mikroporen wurden im Bereich von 0 bis 1 μm² gemessen, wobei ihre Anzahl mit zunehmender Fläche abnahm. Die gemessene Porosität der Metalloberflächen bei Anwendung der optimierten Parameter betrug etwa 3 %.

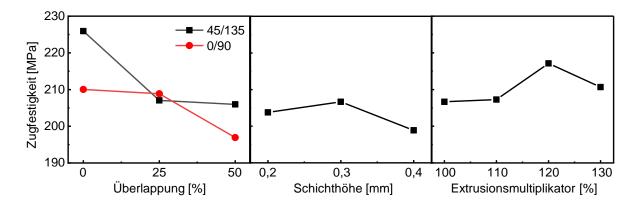


Abbildung 4-8: Einfluss von Überlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Zugfestigkeit der Metallteile.

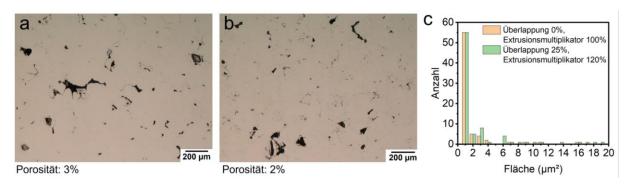


Abbildung 4-9: Querschnittsmikrostruktur der Metallteile unter Verwendung optimierter Druckparameter. (a) Mikrostruktur der Probe, gedruckt mit den Parametern: 0 % Überlappung, Schichthöhe von 0,3 mm und Extrusionsmultiplikator von 100 %. (b) Mikrostruktur der Probe, gedruckt mit den Parametern: 25 % Überlappung, Schichthöhe von 0,3 mm und Extrusionsmultiplikator von 120 %. (c) Porenverteilung der beiden Mikroschliffbilder.

Des Weiteren zeigt Abbildung 4-10 den Einfluss der Schichthöhe auf die Maßabweichungen von Grünteilen und Metallteilen Abbildung 4-10 (a) zeigt, dass die Schichthöhe einen deutlichen Einfluss auf die Maßabweichungen von Grünteilen in den X-, Y- und Z-Dimensionen hat.

Der Würfel, der mit einer Schichthöhe von 0,2 mm gedruckt wurde, weist minimale Maßabweichungen entlang der X- und Y-Achse auf. Der Würfel, der mit einer Schichthöhe von 0,4 mm gedruckt wurde, hatte minimale Maßabweichungen entlang der Z-Achse. Im Allgemeinen nahmen die Maßabweichungen von Grünteilen mit zunehmender Schichthöhe zu. Die zunehmende Maßabweichung nach der erhöhten Schichthöhe ist wegen der Berechnungsweise hinter der Slicer-Software. Die Schichtanzahl N_h wird durch Höhe des Grünteils H_g , Schichthöhe der ersten Schicht H_1 und Schichthöhe der nachfolgenden Schichten H kalkuliert, siehe Glechung 4-6. Je höher der Schichthöhe der nachfolgenden Schichten ist, desto größer ist die Maßabweichung. Abbildung 4-10 (b) zeigt die Schrumpfung der Metallteile, die mit unterschiedlichen Schichthöhen gedruckt wurden. Mit einer Schichthöhe von 0,3 mm wurde eine gleichmäßige Schrumpfung von etwa 16 % in allen räumlichen Richtungen erreicht.

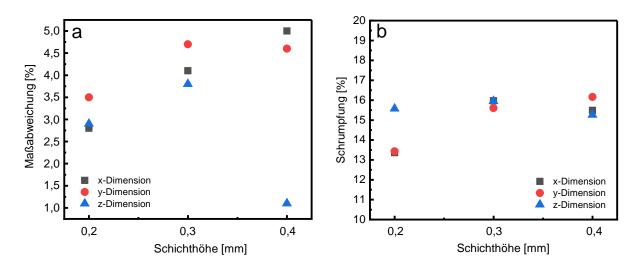


Abbildung 4-10: (a) Maßabweichungen von Grünteilen mit unterschiedlichen Schichthöhen. (b) Schrumpfung von Metallteilen mit unterschiedlichen Schichthöhen.

$$N_h = 1 + \left\lfloor \frac{H_g - H_1}{H} \right\rfloor \tag{4-6}$$

Nach dem thermischen Sintern zeigte der ursprüngliche Zugprüfkörper Schrumpfung. Um die Metallteile präzise herzustellen, wurde die Schrumpfung der Metallteile kompensiert, indem das Modell mit dem Faktor F skaliert wurde, wie in Gleichung (4-4) definiert. Abbildung 4-11 veranschaulicht die Skalierung des Zugprüfkörpers gemäß DIN 50125:2021-08 Typ E, einschließlich der Dicke (a_0) , Breite (b_0) , Griffabschnittsbreite (B), Griffabschnittslänge (h) und Gesamtlänge (L_t) . Tabelle 4-4 enthält die entsprechenden Skalierungsfaktoren.

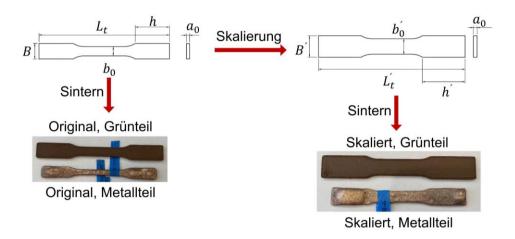


Abbildung 4-11: Skalierung des Zugprüfkörpers zur Kompensation der Schrumpfung der Metallteile.

Tabelle 4-4: Skalierung und Kompensation der Schrumpfung.

	Maße des Zugprüfkörpers				
	a_0	$\boldsymbol{b_0}$	В	h	L_t
Originales Maß [mm]	2,00	6,00	10,00	22,00	84,00
Schrumpfung [%]	18,27	36,98	28,56	20,01	10,83
Skalierter Faktor [%]	122,35	158,68	139,97	125,01	112,15
Skaliertes Maß [mm]	2,45	9,52	14,00	27,50	94,20

4.3.2 Effekte der Entbinderungsaufheizrate

Die Verformungen sind eine Art der Porosität und treten an der Oberfläche der Metallteile auf und führen zu einer Verringerung der Dichte und mechanischen Eigenschaften. Sie beeinträchtigen auch die Oberflächenqualität negativ. Während des Entbinderungsprozesses, wie in Abbildung 4-12 gezeigt, verdampfte der PLA-Bindemittel und wurde mit zunehmender Temperatur aus dem Grünteil entfernt. Es war entscheidend, zu verhindern, dass die Bronzepartikel sich bewegen, um die ursprüngliche Geometrie zu erhalten. Unter hohen Aufheizraten verdampfte PLA jedoch schneller, als das gasförmige PLA aus den Grünteilen entweichen konnte, was einen immensen Druck erzeugte, der die Bronzepartikel aus ihrer ursprünglichen Form drückte. Dies führte zur Bildung von Poren im Braunteil und Verformungen durch die sich bewegenden Partikel, wie in den drei Partikeln oben im Grünteil in Abbildung 4-12 zu sehen ist. Dennoch verlangsamte eine Verringerung der Aufheizrate die PLA-Verdampfungsrate, sodass das gasförmige PLA das Grünteil durch die Lücken zwischen den Metallpartikeln verlassen konnte, ohne Druck auf sie auszuüben. Dadurch wurde die Geometrie des Probenstücks während der thermischen Entbinderung beibehalten.

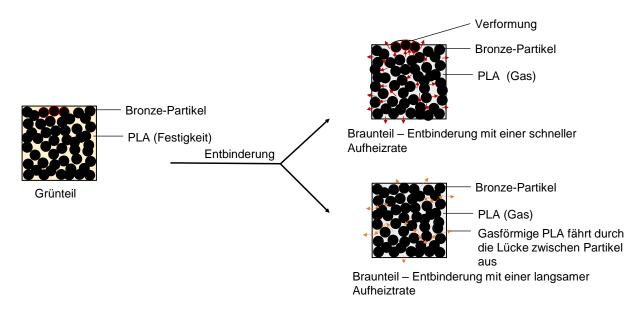


Abbildung 4-12: Entstehen einer Verformung wegen schneller Entbinderungsaufheizrate.

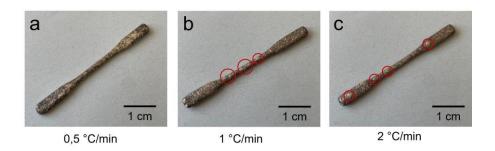


Abbildung 4-13: Oberflächenverformungen der Metallteile bei unterschiedlichen Entbinderungsaufheizraten. Die roten Kreise markieren die Verformungen, die durch eine zu hohe Entbinderungsaufheizrate verursacht wurden.

Um die Prozessparameter während des Entbinderungsvorgangs zu bewerten, wurde die Entbinderungsaufheizrate variiert. Abbildung 4-13 zeigt die Oberflächenverformungen der Metallteile, die mit verschiedenen Entbinderungsaufheizraten von 0,5, 1,0 und 2,0 °C/min hergestellt wurden. Diese Verformungen zeigen sich auf der Oberfläche der Metallteile und tragen zu einer erhöhten Porosität bei, was zu einer Verringerung der Dichte und mechanischen Eigenschaften führt. Sie beeinträchtigen auch die Oberflächenqualität negativ. Das Polymerbindemittel PLA verdampft bei etwa 350 °C. Wenn die Entbinderungsaufheizrate 1,0 °C/min überschreitet, führt die schnelle Verdampfung von PLA innerhalb kurzer Zeit nicht zu genügend Zeit, um es aus dem Grünteil zu entfernen. Dies führt zu einem Anstieg des Drucks im Grünteil, wodurch die Metallpartikel ihre ursprünglichen Positionen verlassen. Folglich führt diese Verschiebung zu Oberflächenverformungen und zur Bildung von Poren an den Metallteilen. Andererseits, wenn die Entbinderungsaufheizrate unter 1,0 °C/min bleibt, verdampft der PLA-

Bindemittel langsam und hat ausreichend Zeit, um aus dem Grünteil durch Lücken zwischen den Metallpartikeln zu entweichen. In diesem Szenario bleiben die Metallpartikel ohne übermäßige Bewegung oder Verformung an ihren ursprünglichen Positionen.

Um den Einfluss der Entbinderungsaufheizrate auf die Dichte und mechanischen Eigenschaften der Metallteile zu bewerten, wurde die Entbinderungsaufheizrate zwischen 0,1 °C/min und 2,0 °C/min variiert. Abbildung 4-14 (a) zeigt, dass eine Reduzierung der Entbinderungsaufheizrate von 2,0 °C/min auf 0,5 °C/min zu einer Erhöhung der Dichte der Metallteile führte, wodurch sie von 7,73 \pm 0,74 g/cm³ auf 8,20 \pm 0,04 g/cm³ angehoben wurde. Bemerkenswerterweise führten weitere Reduzierungen der Entbinderungsaufheizrate nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Dichte der Metallteile. Der Einfluss der Entbinderungsaufheizraten auf die Zugfestigkeit zeigte einen ähnlichen Trend wie die Dichte der Metallteile, wie in Abbildung 4-14 (b) dargestellt. Eine Verringerung der Entbinderungsaufheizrate um 0,5 °C/min führte zu der höchsten Zugfestigkeit von 218 ± 16 MPa. Weitere Reduzierungen der Entbinderungsaufheizrate verringerten jedoch die Zugfestigkeit. Da das thermische Entbinden im Vergleich zu Lösungs- und katalytischen Entbinderung als der zeitaufwendigste Prozess anerkannt ist, ist der zeitliche Aspekt ein kritischer Diskussionspunkt. Abbildung 4-14 (c) untersucht die Beziehung zwischen der Dichte der Metallteile und der benötigten Verarbeitungszeit. Hier ist ersichtlich, dass eine Entbinderungsaufheizrate von 0,1 °C/min eine Dauer von 54,3 Stunden erforderte und eine Dichte von 7,91 g/cm³ ergab. Im Gegensatz dazu erforderte eine Entbinderungsaufheizrate von 0,5 °C/min 17,3 Stunden und führte zu einer Dichte von 8,20 g/cm³. Dies deutet darauf hin, dass eine Entbinderungsaufheizrate von 0,5 °C/min die effizienteste thermische Entbinderungsaufheizrate für das CuSn10-PLA-Verbundmaterial bei der Herstellung von Bronze-Metallteilen ist.

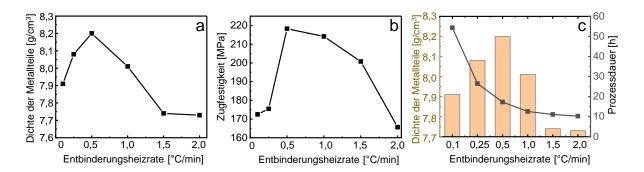


Abbildung 4-14: Einfluss der Entbinderungsaufheizrate auf die Merkmale der Proben. (a) Dichte der Metallteile. (b) Zugfestigkeit. (c) Zusammenhang zwischen Verarbeitungsdauer und Dichte der Metallteile.

4.3.3 Effekte der Sinterbedingungen

Abbildung 4-15 (a) zeigt, wie die Sintertemperaturen und Haltezeiten die Dichte der Metallteile beeinflussen. Die Sintertemperatur wurde zwischen 850°C und 900°C variiert, wobei Haltezeiten von 3 und 4 Stunden verwendet wurden. Die höchste Dichte der Metallteile wurde mit 8,08 ± 0,29 g/cm³ erreicht, als sie bei 860°C für 3 Stunden gesintert wurden. Eine Erhöhung der Sintertemperatur führte zu einer Abnahme der Dichte der Metallteile. Abbildung 4-15 (b) zeigt den Einfluss der Sintertemperaturen von 850 °C bis 900 °C mit Haltezeiten von 3 und 4 Stunden auf die Zugfestigkeit. Metallteile, die bei 860 °C für 3 Stunden gesintert wurden, zeigten die höchste Zugfestigkeit von 169 ± 12 MPa. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führte zu einer Abnahme der Zugfestigkeit, von 169 ± 12 MPa auf 76 ± 2 MPa. Der Trend im Zusammenhang zwischen den Sinterbedingungen und der Zugfestigkeit spiegelte den der Dichte der Metallteile wider. Eine höhere Dichte der Metallteile führte zu einer höheren Zugfestigkeit, wie in Abbildung 4-15 (c) dargestellt.

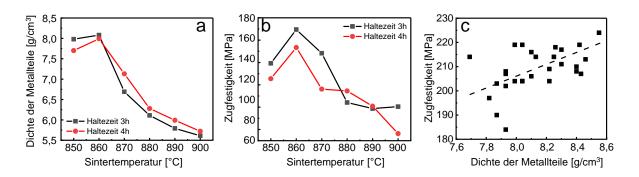


Abbildung 4-15: Einfluss der Sinterbedingungen auf die Eigenschaften der Metallteile. (a) Dichte der Metallteile. (b) Zugfestigkeit. (c) Zusammenhang zwischen der Dichte der Metallteile und der Zugfestigkeit.

4.3.4 Elektrische Leitfähigkeitskoeffizient

Kupfer und seine Legierungen weisen eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit auf. Abbildung 4-16 zeigt ein stangenförmiges gesintertes Metallteil. Die Oberfläche des Metallteils wurde nach dem Sintern mit Sandstrahlen behandelt. Der Standard-Elektrizitätsleitfähigkeitskoeffizient von CuSn10 beträgt etwa 5,8×10⁶ S·m⁻¹ [159, 160]. Der gemessene Elektrizitätsleitfähigkeitskoeffizient betrug 4,9×10⁶ S·m⁻¹, was 84,48 % des Standard-Elektrizitätsleitfähigkeitskoeffizienten von Bronze entspricht. Der Grund für den etwas niedrigeren gemessenen Elektrizitätsleitfähigkeitskoeffizienten im Vergleich zum Standardwert könnte auf die im Inneren des Metallteils vorhandene Porosität zurückzuführen sein.



Abbildung 4-16: Ein Probenstück nach dem Sintern und Sandstrahlen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeitskoeffizient.

4.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden systematisch die Prozessparameter im extrusionsbasierten additiven Fertigungsprozess von Bronze-Metallteilen unter Verwendung eines CuSn10-PLA-Verbundmaterials bewertet. Im 3-D-Druckprozess führte eine zunehmende Überlappung zu einer Verringerung der Dichte und der Zugfestigkeit der Metallteile. Der Druckwinkel von 45/135 Grad führte im Allgemeinen zu einer höheren Dichte der Metallteile und besseren mechanischen Eigenschaften als der Druckwinkel von 0/90 Grad. Für eine Überlappung von 25 % wurden eine optimale Schichthöhe von 0,3 mm und ein Extrusionsmultiplikator von 120 % identifiziert. Unter Verwendung der optimierten Druckparameter wurde eine Porosität von etwa 3 % auf den Oberflächen der Metallteile gemessen. Darüber hinaus beeinflusste die Schichthöhe die dimensionsbedingten Abweichungen der Grün- und Metallteile. Mit einer Schichthöhe von 0,3 mm betrug die Schrumpfung der Metallteile etwa 16 % in allen drei räumlichen Richtungen, die durch Skalierung der Modellgröße ausgeglichen werden kann.

Im Entbindungsprozess führte eine Verlangsamung der Entbindungsaufheizrate von 2 °C/min auf 0,5 °C/min effektiv zu einer Verringerung der Oberflächenverformung der Metallteile und erhöhte ihre Zugfestigkeit von 166 ± 53 MPa auf 218 ± 16 MPa. Eine weitere Reduzierung der Entbindungsrate verbesserte jedoch nicht die Materialeigenschaften der Metallteile. Eine Entbindungsrate von 0,5 °C/min erwies sich als optimal zur Herstellung der Bronze-Metallteile mit der höchsten Zugfestigkeit und erforderte eine Verarbeitungszeit von etwa 17 Stunden.

Im Sinterprozess erhöhte eine Erhöhung der Temperatur von 850 auf 860 °C die Zugfestigkeit der Metallteile um etwa 20 %, während eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur die Zugfestigkeit beeinträchtigte. Eine optimale Sintertemperatur von etwa 860 °C wurde identifiziert. Eine Verlängerung der Haltezeit von 3 auf 4 Stunden verbesserte die Materialeigenschaften der Metallteile nicht signifikant.

5 Untersuchung der Einflüsse von Druck- und Sinterorientierungen auf die Produkteigenschaften

Diese Arbeit wurde bereits in Wei et al. (2022) veröffentlicht.

X. Wei, I. Behm, T. Winkler, S. Scharf, X. Li, R. Bahr, Experimental Study on Metal Parts under Variable 3-D Printing and Sintering Orientations Using Bronze/PLA Hybrid Filament Coupled with Fused Filament Fabrication, Materials (Basel) 15(15) (2022).https://doi.org/10.3390/ma15155333.

5.1 Einleitung

Im thermischen Entbinderungsprozess werden die Grünteile in Sand eingebettet, um die Geometrie während der Entbindungs- und Sinterprozesse zu unterstützen. Dies unterscheidet sich von der katalytischen und lösemittelbasierten Entbindung, da hierbei keine zusätzliche Unterstützung erforderlich ist. Es wurde festgestellt, dass die gasförmige Salpetersäure und die chemischen Lösungsmittel in den genannten Arbeiten keine Faktoren waren. Die einzigen signifikanten Faktoren waren Temperatur und Sand, was den thermischen Prozess zur umweltfreundlichsten und kostengünstigsten Methode für die Herstellung von Fused Filament Fabrication (FFF)-Metallteilen macht. Angesichts der Unterstützung durch den Sand als bedeutendem Faktor wäre zu erwarten, dass auch Sinteranweisungen in Verbindung mit Druckanweisungen einen Einfluss haben würden.

Leider haben sich nur wenige Arbeiten mit dem thermischen Entbinderungs- und Sinterprozess befasst. Darüber hinaus haben sich diese früheren Arbeiten nicht darauf konzentriert, die Einflüsse der Druckorientierungen in Verbindung mit unterschiedlichen Sinterorientierungen auf die Eigenschaften der Metallteile zu analysieren. Diese Methoden haben nur die Metallteile aus verschiedenen Druckorientierungen behandelt, anstatt die Metallteile aus verschiedenen Sinterorientierungen zu betrachten [8, 12, 18, 62, 90, 111, 151]. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die mechanischen und physikalischen Eigenschaften sowie die durch die verschiedenen Druck-/Sinterorientierungen verursachte Porosität zu untersuchen.

Diese Arbeit konzentriert sich auf den Prozess der thermischen Entbinderung und Sintern. Der Zweck besteht darin, die separaten Druckorientierungen und vereinigten Sinterorientierungen unter Verwendung eines Bronze-PLA-Verbundfilaments in Verbindung mit dem FFF-3-D-Druckverfahren zu beschreiben und zu untersuchen (siehe Abbildung 5-1). In dieser Arbeit wurden die Auswirkungen der Druck-/Sinterorientierungen auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften und die Porosität der Metallteile beobachtet. In dieser Arbeit wird der Einfluss der Sinterorientierungen auf die Schrumpfung und die Dichte anhand von Würfeln analysiert. Darüber hinaus wurde die Wirkung variabler Druck-/Sinterorientierungen auf die Zugfestigkeit und die Porosität anhand von Zugproben definiert. Die Arbeit führte zu

ungewöhnlicher Schrumpfung in den Schichtabmessungen, konstanter Dichte unter verschiedenen Ausrichtungen und erforschte die beste Kombination von Druck-/Sinterorientierungen für endgültige Metallteile. Die Position und das Volumen der Porosität, sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren der Metallteile, aus unterschiedlichen Druck-/Sinterorientierungen sind dargestellt.

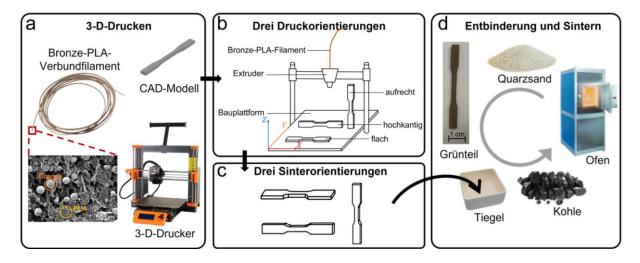


Abbildung 5-1: Experimenteller Prozessablauf. (a) 3-D-Druck unter Verwendung von Bronze-PLA-Verbundfilament. (b) 3 Druckorientierungen. (c) 3 Sinterorientierungen. d) Thermische Entbinderung und Sintern.

5.2 Materialien und Vorgehensweise

5.2.1 Materialien

In dieser Arbeit wurde kontinuierlich auf CuSn10-PLA-Verbundfilament fokussiert. Wie Abschnitt 4.2.1 beschrieben hat.

5.2.2 Druckorientierungen

Um die Auswirkungen der Sinterorientierungen auf die Dimensionsverkleinerung, das Gewichtsverkleinerung und die Dichte zu analysieren, wurden für das erste Experiment Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm nach Tabelle 5-1 gedruckt. Ein Würfel hat die gleichen Abmessungen entlang der X-, Y- und Z-Achsen. Die Verwendung dieser Form vereinfacht die Aufgabe, Veränderungen in der Größe und im Gewicht der drei Dimensionen vor und nach dem Sintern zu beobachten und zu vergleichen. Die Würfel in diesem Experiment wurden mithilfe eines kartesischen Koordinatensystems gedruckt, wie in Abbildung 5-2 dargestellt.

Das zweite Experiment hatte zum Ziel, die Auswirkungen von Druck- und Sinterorientierungen auf Zugproben zu untersuchen. Die verwendeten Standards für die Zugproben stammen aus

DIN EN ISO 527-2: 2012-06,1BB [156] und sind in Abbildung 5-3 (a) dargestellt. Die Zugproben wurden in drei Orientierungen gedruckt (flach, hochkantig und aufrecht), wie in Abbildung 5-3 (b) dargestellt.

Tabelle 5-1: Druckparameter	vom Prusa i3 Mk	K3 3-D-Drucker für (Grünteil.

Parameter	Einheit	Wert
Düsedurchmesser	mm	0,6
Schichthöhe (erste Schicht)	mm	0,2
Schichthöhe (restschichte)	mm	0,3
Düsetemperatur (erste Schicht)	°C	215
Düsetemperatur (restschicht)	°C	210
Druckbetttemperature	°C	60
Infill Prozentsatz	%	100
Extrusionsmutipilkator	%	100
Druckgeschwindigkeit	mm/s	70
Extrusionsrate	mm³/s	4,9

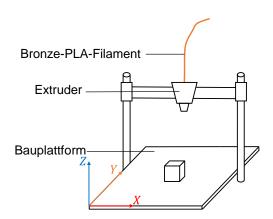


Abbildung 5-2:Druckorientierung von Würfeln mit einer Kantenlänge von 10 mm.

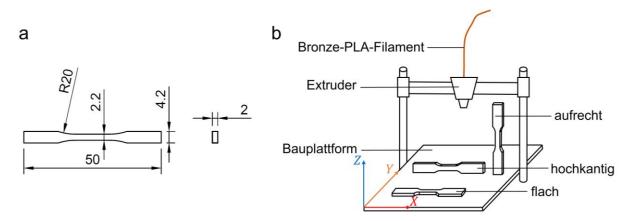


Abbildung 5-3: Schematische Zeichnung des Druckprozesses der untersuchten Proben.

- (a) Tatsächliche Abmessungen der Zugproben gemäß Norm DIN EN ISO 527-2: 2012-06,1BB.
- (b) Druckorientierungen der Zugproben.

5.2.3 Sinterorientierungen

Im Sinterprozess gibt es viele Sinterorientierungen zur Auswahl, die beeinflussen, wie das Bauteil im Sand gestützt wird. Fünf Sinterorientierungen sind in Abbildung 5-4 dargestellt. Der Würfel stehen auf den XY-, XZ- und YZ-Oberflächen, auf einer Kante und auf einem Punkt des Würfels. Es wurden neun verschiedene Kombinationen erhalten, indem drei Druckorientierungen mit drei Sinterorientierungen kombiniert wurden (siehe Tabelle 5-2 für Details).

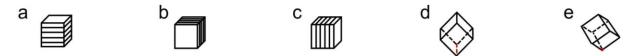


Abbildung 5-4: Sinterorientierungen der Würfel und ihre Darstellungen. (a) Auf der XY-Oberfläche. (b) Auf der XZ-Oberfläche. (c) Auf der YZ-Oberfläche. (d) Auf einer Kante. (e) Auf einem Punkt.

Tabelle 5-2: Versuchsplan – Kombinationen der Druck- und Sinterorientierungen von Zugproben.

Nr.	Druckorientierung	Sinterorientierung
1	Flach	Flach
2	Flach	Hochkantig
3	Flach	Aufrecht
4	Hochkantig	Flach
5	Hochkantig	Hochkantig
6	Hochkantig	Aufrecht
7	Aufrecht	Flach
8	Aufrecht	Hochkantig
_ 9	Aufrecht	Aufrecht

5.2.4 Schrumpfung und Dichte

Die X-, Y- und Z-Abmessungen der Würfelprobe wurden vor und nach dem Sintern mit einem Messschieber gemessen. Die Schrumpfung jeder Dimension wurde dann berechnet. Die Dichte des Würfels wurde mit einem Dichtemesser Mk2200 (MK Industrievertretungen GmbH, Stahlhofen am Wiesensee, Deutschland) gemessen. Die Messung wurde nach der Norm DIN EN ISO 3369:2010-08 [155] durchgeführt. Die Dichte (ρ) der Probe wurde durch die Masse der Probe in der Luft (m_s), die Dichte der umgebenden Flüssigkeit (ρ_l), die Erdbeschleunigung (g) und die Masse der Probe in der Flüssigkeit (m_l) bestätigt. Die Berechnung der Dichte ist in Gleichung 5-1 dargestellt:

$$\rho = m_s \times \rho_l \times g/m_l \tag{5-1}$$

5.2.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Die mikrostrukturelle Untersuchung der hergestellten Teile wurde mit einem optischen Mikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Die Bilder der Oberflächenstruktur und des Querschnitts des Grünteils wurden mit einem FEI XL30 ESEM (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) aufgenommen. Die Querschnitte der Metallteile (Länge 20 mm, Breite 3 mm, Dicke 1,5 mm) wurden geschliffen, poliert und mit einem KEYENCE VHX-5000 Digitalmikroskop (Keyence Corporation of America, Elmwood Park, NJ, USA) untersucht. Darüber hinaus wurde der Volumenanteil der Porosität mit der ZEISS-Bildanalysesoftware (Carl ZEISS Microscopy GmbH, Jena, Deutschland) gemessen.

5.2.6 Mechanische Charakterisierung

Die Zugversuchsproben wurden mit einer TT28100 Universalprüfmaschine (TIRAtest GmbH, Schalkau, Deutschland) bewertet. Die flachen Proben hatten eine Dicke von 2,0 mm und eine Messlänge von 10,2 mm. Der Zugversuch folgte DIN EN ISO 2740: 2023-12 [157] und DIN EN ISO 6892-1: 2020-06 [158], und die Quergeschwindigkeit der Zugmaschine wurde auf 1 mm/min eingestellt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Um die zuverlässigsten experimentellen Ergebnisse zu erhalten, enthielt jede Versuchsgruppe fünf parallel hergestellte Proben. Die Ergebnisse wurden in den folgenden Punkten diskutiert.

5.3.1 Schrumpfung und Dichteanalyse durch gesinterte Würfel

Abbildung 5-5 (a) zeigt, dass die Würfel in Sand eingebettet und gesintert wurden. Insgesamt fünf Würfel sind sowohl vor dem Sintern (Abbildung 5-5 (a)) als auch nach dem Sintern (Abbildung 5-5 (b) und (c)) dargestellt.

Das Volumen des gedruckten Würfels betrug 1 cm³ (1000 mm³), und das Gewicht betrug in der Regel 4 g (± 5 %). In Tabelle 5-3 wurden das Gewicht, die Schrumpfung und die Dichtezunahme für die dimensionsbezogene Schrumpfung entlang der *X-,Y-* und *Z-*Achsen ermittelt. Die Schrumpfung entlang der *X-* und *Y-*Achsen betrug zwischen 20 % und 21 %, und die Schrumpfung entlang der *Z-*Achse betrug zwischen 11 % und 14 %. Nach dem Sintern betrug der Massenverlust der Probe etwa 15 %, was auch den Massenanteil von Bronze von 85 % bestätigte. Darüber hinaus erhöhte sich die Dichte von 3,7 g/cm³ auf etwa 6,6 g/cm³. Die Ergebnisse zeigten, dass die Unterschiede zwischen den fünf Sinterorientierungen im Allgemeinen gering waren und keinen signifikanten Einfluss auf die Schrumpfung und Dichte der gesinterten Teile hatten.

Untersuchung der Einflüsse von Druck- und Sinterorientierungen auf die Produkteigenschaften –

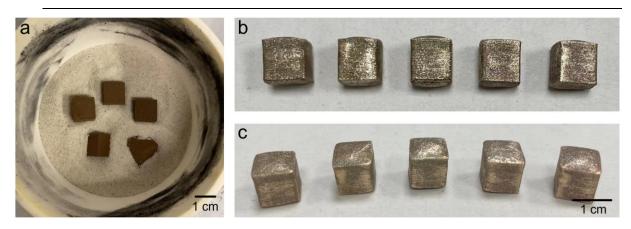


Abbildung 5-5: Gesinterte Würfel nach fünf Sinterorientierungen vor und nach dem Sintern. (a) Würfel nach fünf Sinterorientierungen wurden in Sand eingebettet. (b und c): Würfel nach dem Sintern (von links nach rechts: Sintern auf der XY-Oberfläche, auf der XZ-Oberfläche, auf der YZ-Oberfläche, auf einer Kante und auf einem Punkt).

Tabelle 5-3: Schrumpfung für Dimension und Gewicht sowie Dichte von gesinterten Metallwürfeln in fünf Sinterorientierungen.

Sintororiontionung	Dimensionsschrumfpung [%]			Gewichteschrumpfung	Dichte [g/cm³]	
Sinterorientierung		Y-Achse	Z-Achse	[%]	Vor Sintern	Nach Sintern
Auf XY-Fläche	20,82	19,58	14,43	14,70	3,72	6,93
Auf XZ-Fläche	20,01	21,61	11,74	15,42	3,70	6,61
Auf YZ-Fläche	21,21	20,08	11,53	15,19	3,72	6,56
Auf einer Kante	21,18	21,61	12,82	14,84	3,71	6,63
Auf einem Punkt	20,37	20,52	13,60	14,78	3,70	6,53

Gemäß Tabelle 5-3 war die Schrumpfung entlang der *Z*-Achse kleiner als die entlang der *X*-und *Y*-Achsen, da es zwischen den Schichten des Grünteils Poren gab. Dieses Phänomen wurde von Randall et al. [161] eingehend analysiert, und eine plausible Erklärung wurde vorgeschlagen. Nach dem Drucken wurden flache Poren zwischen den Schichten gebildet (Abbildung 5-6). Während des Sinterprozesses bei hohen Temperaturen zeigten die Poren ein anisotropes Verhalten und änderten sich von einer ebenen Form zu einer kugelförmigen Form (Abbildung 5-6). Die einachsige Ausbildung der Poren war entgegengesetzt zur Schrumpfungsrichtung auf der *Z*-Achse, weshalb die Schrumpfung geringer war als entlang der *X*- und *Y*-Achsen. Folglich beeinflusste die während des Druckens erzeugte Porosität die Dimensionsschrumpfung.

Die Dichte der Proben stieg nach dem Sintern signifikant an, wie in Tabelle 5-3 gezeigt wurde. Obwohl die Standarddichte von Bronze bei 8,7 g/cm³ liegt [112-114], war die Dichte der Metallteile aufgrund der vorhandenen Poren immer noch niedriger. Nach dem Sägen der Proben

wurden große Poren beobachtet. Das Vorhandensein von Poren führt zu einer erheblichen Reduzierung der Dichte der Metallteile.

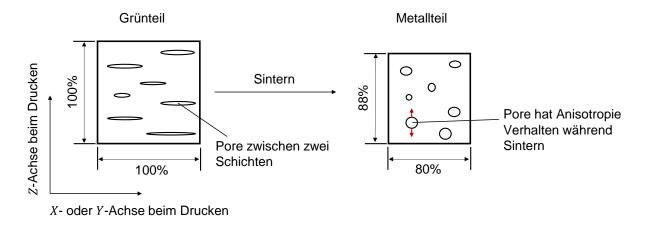


Abbildung 5-6: Das anisotrope Verhalten der Schrumpfung wurde durch die Veränderung der Porenstruktur während des Sinterprozesses verursacht.

5.3.2 Zugspannung und Porositätsanalyse durch Zugproben

Abbildung 5-7 zeigt gesinterte Zugproben in neun Kombinationen zwischen Druck- und Sinterorientierungen. Es wurde beobachtet, dass alle Proben mit der Druck- und Sinterorientierung "aufrecht" nach dem Sinterprozess zerbrachen. Es ist bekannt, dass die Verbindung zwischen den Schichten der Grünteile aus dem additiven Fertigungsprozess schwach ist [104, 106, 109]. Bei den Proben, die in der "aufrechten" Ausrichtung gedruckt wurden, war die Anzahl der Schichten höher als bei den anderen beiden Druckorientierungen. Jede Probe, die weniger Verbindungen zwischen den Schichten hatte, brach nach dem Sintern. Einige Teile brachen bereits vor dem Ende des gesamten Druckprozesses. Während der Entbinderungsund Sinterprozesse waren die Proben in Sand eingebettet, der die Proben unterstützte. Im Sinterprozess flossen Metallpartikel und bildeten Sinteragglomerationen, wie von Randall et al. und Schatt et al. [75, 162] festgestellt. In diesem Fall bildete die aufrechtstehende Probe (Abbildung 5-8 (a)) ihre Agglomerationen oben und in der Mitte, wodurch die Partikel nach oben oder unten abgegeben wurden (Veränderung von Abbildung 5-8 (b) zu Abbildung 5-8 (c)). Darüber hinaus spielten auch das Gewicht der Proben und die Unterstützung durch den Sand eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Reduzierung des Materials und der Trennkraft an dieser Stelle brachen die Proben an der in Abbildung 5-8 (c) markierten Stelle.

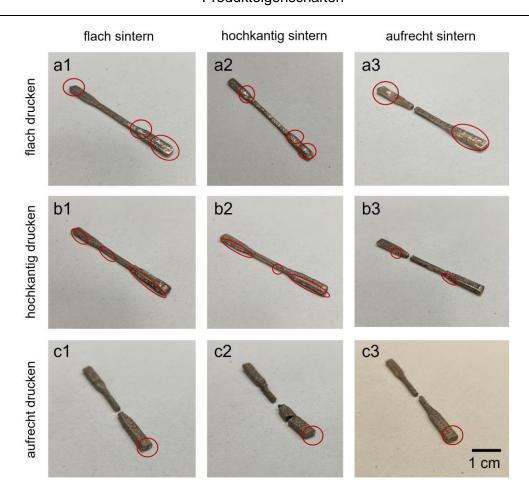


Abbildung 5-7: Ergebnisse der Porenposition auf metallischen Zugproben aus neun Kombinationen zwischen Druckorientierungen und Sinterorientierungen (die roten Kreise repräsentieren die Poren auf den Oberflächen, bzw. Verformung, der Metallteile).

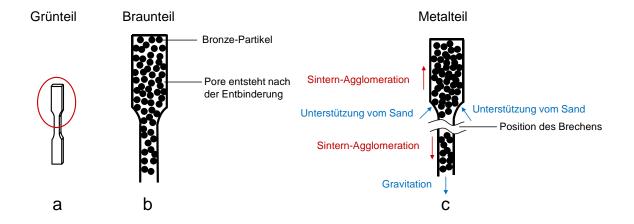


Abbildung 5-8: Diagramm des Bruchmechanismus von vertikal gesinterten Teilen. (a) Grünteil. Der Bereich im Kreis wird in (b) und (c) analysiert. (b) Braunteil. PLA verdampfte, und es blieben nur Bronzepartikel im Teil zurück. (c) Metallteil. Materialbruch verursacht durch ungleichmäßige Verteilung der Sinterkonzentration, Schwerkraft und den Effekt der Sandsupport.

Nach dem Sintern wurden nur die Proben aus vier Kombinationen der Druck-Sinterorientierungen - (flach drucken - flach sintern, flach drucken - hochkantig sintern, hochkantig drucken - flach sintern und hochkantig drucken - hochkantig sintern) erfolgreich gesintert (Test Nr. 1, 2, 4 und 5 in Tabelle 5-2). Diese Teile wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften getestet. Abbildung 5-9 unten zeigt die ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, wurden nur geringfügige Unterschiede in der Zugspannung zwischen den gleichen Druckorientierungen festgestellt. Die Zugspannung der Druckorientierung hochkantig war jedoch höher als in der flachen Druckorientierung. Da die Porosität die Zugspannung beeinflusst und die Poren auf der Oberfläche (Verformung) der hochkantigen gedruckten Proben kleiner war als das der flach gedruckten Proben (siehe Abbildung 5-7 (a) und (b)), hatten die hochkantigen gedruckten Proben eine bessere Zugspannung. Daher spielte die Porosität eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Zugspannung. Angesichts der ermittelten Porositätsvolumina auf der Oberfläche und der Zugspannungen aller hergestellten Varianten kann die Kombination aus Druck und Sintern "hochkantig-flach" als die beste identifiziert werden.

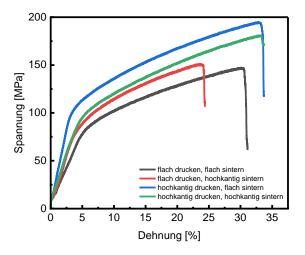


Abbildung 5-9: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Metallteile aus Test Nr. 1, 2, 4 und 5 in Tabelle 5-2.

Gemäß Abbildung 5-7 befanden sich die meisten Poren während des Druckprozesses auf den Schichten, die parallel zur Druckplatte positioniert waren. Auf den Schichten, die senkrecht zur Druckplatte positioniert waren, gab es jedoch nur wenige oder keine Poren. Die Grünteile der Zugproben mit unterschiedlichen Druckorientierungen wurden zusätzlichen REM-Untersuchungen unterzogen. Abbildung 5-10 zeigt die Darstellungen von drei Druckorientierungen (Abbildung 5-10 (a1–c1)), Ansichten von oben (Abbildung 5-10 (a2–c2)) und Querschnitte (Abbildung 5-10 (a3–c4)) der Grünteile. Die flach gedruckten und hochkantig gedruckten Proben hatten weniger Schichten als die "aufrechte" Druckorientierung. Gemäß Abbildung 5-10 (a2–c2) war die Füllung in den Schichten fest miteinander verbunden. Es gab keine

Lücken zwischen den Füllungen. Nur wenige kleine Poren wurden in den Querschnitten der Proben festgestellt, wie in Abbildung 5-10 (a2–c2) zu sehen ist. Auf der anderen Seite gab es große Lücken zwischen den Schichten in den Querschnitten der Grünteile, wie in Abbildung 5-10 (a3–c4) gezeigt.

Die Auswertung von Abbildung 5-10 zeigte, dass die Verbindung zwischen den Füllungen viel größer ist als die Verbindung zwischen den Schichten innerhalb der Grünteile (wie in Abbildung 5-11 dargestellt) [3]. Während der Entbinderung konnte das gasförmige PLA durch die Lücken zwischen den Schichten aus dem Teil diffundieren. Die enge Verbindung der Füllung in den Schichten verhindert in gewissem Maße, dass das gasförmige PLA aus den Metallteilen diffundiert und Poren bildet. Die experimentellen Ergebnisse (siehe Abbildung 5-7) zeigten, dass das Porenvolumen der flach gedruckten Proben am größten war und das der aufrecht gedruckten Proben am kleinsten, was eine Funktion des Bereichs der Probe parallel zur Druckplatte ist.

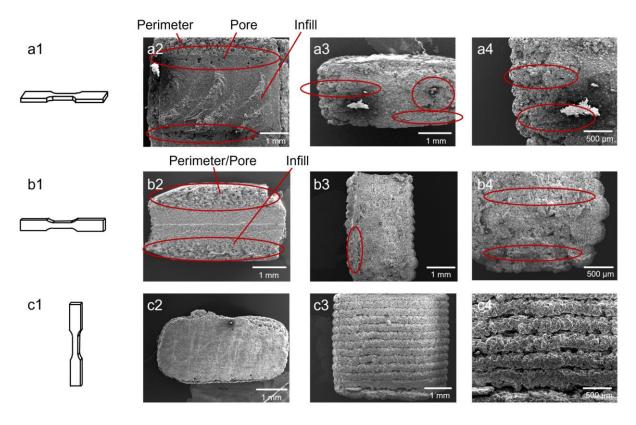


Abbildung 5-10: Abbildung und REM-Bilder von gedruckten Grünteile der Zugproben. Die roten Kreise zeigten Poren/Lücken auf den Oberflächen oder im Inneren der Proben.

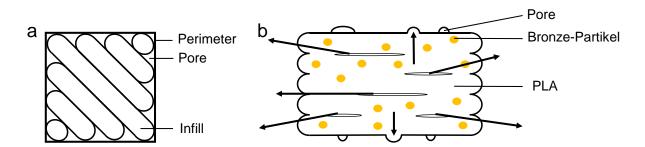


Abbildung 5-11: Diagramm der PLA-Verdampfung und Porenbildung während des Entbinderungsprozesses. (a) Draufsicht auf ein Grünteil. (b) Querschnitt eines Grünteils und die Austrittsrichtungen des gasförmigen PLA während des Entbinderungsprozesses.

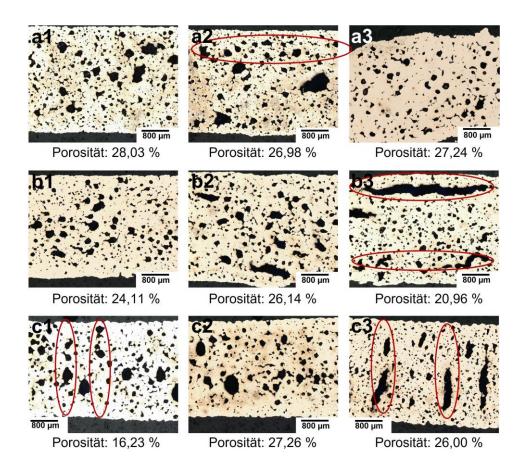


Abbildung 5-12: Mikrostruktur und Porositätsvolumenanteil von Proben in verschiedenen Kombinationen von Druck- und Sinterorientierungen gemäß Abbildung 5-7 (die roten Kreise repräsentierten die Formen, die aus den Poren gebildet wurden).

Die Mikrostruktur und der Porenvolumenanteil der neun Metallproben sind in Abbildung 5-12 dargestellt. Innerhalb der Metallteile waren die Poren deutlich sichtbar. Es ist erwähnenswert, dass, obwohl die Form der Poren vielfältig war, der Volumenanteil der Porosität innerhalb der Teile in jeder Probe ähnlich war. Die Poren in Abbildung 5-12 (a2, b3) hatten eine Stabform, die parallel zur langen Seite der Proben verlief und aus dem Spalt zwischen der Füllung und

dem Umfang stammte, wie in Abbildung 5-10 (a2, b2) und Abbildung 5-11 (a) dargestellt. Die Ergebnisse aus Abbildung 5-12 (c1, c3) zeigten jedoch stangenförmige Poren in vertikaler Richtung, die durch die Lücken zwischen den Schichten verursacht wurden (wie in Abbildung 5-10 (c3, c4) und Abbildung 5-11 (b) gezeigt). Aus diesem Grund trat die Porosität aus dem Druck auch in den endgültigen Metallteilen auf. Die Druckorientierungen spielten ebenfalls eine entscheidende Rolle bei der Porenbildung. Daher ist es wichtig, die Form der Poren während des Druckprozesses zu kontrollieren.

5.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Metallproben unter Verwendung von Bronze-PLA-Verbundfilamenten in Verbindung mit dem FFF-3-D-Druck hergestellt. Die Dichteveränderung, die Schrumpfung der Abmessungen und des Gewichts von gesinterten Teilen wurden durch Umkehrung der Sinterorientierungen an Würfeln demonstriert. Zugleich wurde der Fokus auf Zugspannung und Porosität von Metallteilen gelegt, indem Druck- und Sinterorientierungen an Zugproben untersucht wurden. Die Methoden und Ergebnisse dieser Arbeit können als Referenzpunkt dienen, der zur zukünftigen Verbesserung der Forschung zu den Eigenschaften von gesinterten Metallteilen beiträgt. Die Schlussfolgerungen dieser Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden:

Die Druckorientierungen spielten eine wichtige Rolle in Bezug auf Zugspannung und Porosität. "Aufrecht" gedruckte Proben waren schwach. Umgekehrt hatten "hochkantig" gedruckte Proben die beste Zugspannung von etwa 190 MPa. Darüber hinaus traten Porosität auf den Oberflächen der Teile auf, die parallel zur Druckplatte gedruckt wurden. Das Porenvolumen hing von der Fläche der horizontal gedruckten Oberflächen ab.

Die Sinterorientierungen hatten nur geringe Auswirkungen auf die Schrumpfung, Dichte und Porosität. Die Ergebnisse aus verschiedenen Sinterorientierungen waren ähnlich. Die Schrumpfung in Richtung der Schicht war geringer als in den X- und Y-Richtungen. Die Dichte der Teile stieg um etwa 6,6 g/cm³ nach dem Sintern. Die Porosität war unabhängig von der Sinterorientierung. Teile, die in der "aufrechten" Sinterorientierung hergestellt wurden, waren schwach und brachen.

Die beste Kombination der Druck-Sinterorientierung war "hochkantig - flach". Die Zugspannung und die Oberflächenporosität unterstützten diese Schlussfolgerungen.

6 Optimierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im Ofensystem während der Entbinderung

Diese Arbeit wurde bereits in Wei et al. (2024) veröffentlicht.

X. Wei, X. Li, R. Bähr, Optimizing metal part distortion in the material extrusion-thermal debinding-sintering process: An experimental and numerical study, Heliyon 10(7) (2024).https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28899.

6.1 Einleitung

Im Gegensatz zu den katalytischen und Lösungsmittelentbinderungsverfahren benötigt die thermische Entbinderung weder gasförmige Salpetersäure noch chemische Lösungsmittel. Es sind lediglich ein Ofen und feuerfeste Ballaste für den Prozess erforderlich [1, 9, 98, 163, 164] was ihn zu einer umweltfreundlichen und kostengünstigen Methode zur Herstellung von Metallteilen über Materialextrusion (MEX) macht. Dennoch kann unvollständiges oder erfolglose Entbinderung zu Verformungen oder Poren in Metallteilen führen, was zu verringerter Dichte und Zugspannung sowie Veränderungen in Schwindung und Oberflächeneigenschaften führt [1, 36, 38, 60, 99]. Folglich bestehen gegenwärtige Herausforderungen bei der thermischen Entbinderung darin, das Bindemittel vollständig aus den Grünteilen zu entfernen und die Prozessdauer zu minimieren [163].

In den letzten Jahrzehnten haben viele Forscher die Verformung oder Porosität von Metallteilen während des Prozesses mit Metall-Polymer-Verbundfilamenten und MEX untersucht. Thompson et al. [60] berichteten von einer verbesserten Metalloberfläche durch Reduzierung der Entbinderungsaufheizrate von 3 °C/min auf 0,2 °C/min. Darüber hinaus konnte durch Erhöhen der Sintertemperatur um 20 °C die Porosität innerhalb der Metallteile verbessert werden. In der vorherigen Arbeit in Kapitel 5 [9] wurde festgestellt, dass die Lage von Verformungen von der Druckorientierung abhängt. Aufgrund der kompakten Kombination des Füllmaterials traten Verformungen leicht auf der Oberfläche des Metallteils parallel zur Bauplattform auf. Diese Verformung konnte durch Kontrolle der Druckorientierung reduziert werden. Gonzalez-Gutierrez et al. [36] bestimmten die Entbinderungsaufheizrate, der die Verformung beeinflusst. Sie fanden heraus, dass eine unvollständige Entfernung des Bindemittels Poren an der Oberfläche der Metallteile bildet. Songh et al. [<u>165]</u> verwendeten einen zweistufigen Entbinderungsprozess, um die thermische Entbinderungszeit effektiv zu reduzieren. Supriadi et al. [164] bewerteten die Auswirkungen der Haltezeit, der Entbinderungstemperatur und der Aufheizrate der thermische Entbinderung auf die Dichte und Porosität der Metallteile. Eine längere Haltezeit, höhere Entbinderungstemperatur und niedrigere Aufheizrate führten zu einer höheren Dichte und kleineren Poren bei den Metallteilen. Tafti et al. [166] stellten fest, dass eine niedrige Vorsintertemperatur die Mikrostruktur des Inneren der Metallteile

verbesserte. Die Verwendung einer Sinterhaltezeit von 3 Stunden erhöhte signifikant die Dichte der Metallteile [167]. Ravi et al. [99] erforschten Lösungen zur Minimierung der Verformung der endgültigen Metallteile, wie etwa die Verwendung einer geringeren Entbinderungsaufheizrate, das Durchführen der Entbinderung in einer Vakuumatmosphäre und die Änderung der Partikelgröße innerhalb des Filaments.

Trotz der Fortschritte, die durch frühere Arbeit mit den oben genannten Lösungen erzielt wurden, bestehen weiterhin Herausforderungen hinsichtlich Zeit- und Geräteanforderungen. Der Hauptnachteil der thermischen Entbinderung ist ihr langer Produktionszyklus, der durch eine lange Haltezeit und eine niedrige Aufheizrate verlängert wird. Die Temperatur spielt eine dominante Rolle im Prozess der thermischen Entbinderung. Allerdings wurden nach dem Kenntnisstand nur wenige Arbeit zu Wärmeübertragungsprozessen während der thermischen Entbinderung durchgeführt, wie zum Beispiel Wärmeaustausch und Temperaturübertragung im Ofen und Tiegel. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden zahlreiche Experimente mit numerischer Strömungsmechanik (Computational Fluid Dynamics, CFD) durchgeführt, um den Ofenheizprozess zu analysieren [168-174], was eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung des Temperaturfelds während der Entbinderung sein könnte. Aufgrund von Beschränkungen der Rechenkapazität und Effizienz in der oben genannten Arbeit wurden Backöfen jedoch nur bei Heiztemperaturen von 25 °C bis 250 °C simuliert [168, 170, 172-176], die niedriger sind als die Entbinderungstemperatur von Metallen. Der Mechanismus des Wärmetransfers im Prozess der thermischen Entbinderung ist noch unklar. Weitere Arbeit mit CFD-Modellierung sind erforderlich, um Temperaturveränderungen zu untersuchen und Verformungen während des Prozesses der thermischen Entbinderung zu optimieren. Darüber hinaus besteht ein dringender Bedarf an einer neuen und generischen Methode zur Kontrolle der Porosität in der Fertigungsindustrie.

In dieser Arbeit wurde eine kombinierte CFD-Simulation und experimentelle Methode entwickelt, um den Prozess der thermischen Entbinderung und die Verformung von Metallteilen zu optimieren. Das schematische Diagramm des vorgeschlagenen Modells ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Die Grünteile wurden gedruckt (Abbildung 6-1 (a)) und in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gelegt, der von Quarzsand für die thermische Entbinderung umgeben ist (Abbildung 6-1 (b)). Von Abbildung 6-1 (c) bis Abbildung 6-1 (d) wurden die Braunteile mit Kohlenstoff beschichtet und gesintert, um die Metallteile zu erzeugen. Schließlich wurde in Abbildung 6-1 die Mängel in den hergestellten Metallteilen und die Bedingungen der Entbinderung verwendet, um die Veränderungen und Verteilung der Wärme im Ofen und in unterschiedlich großen Tiegel während der Entbinderung zu simulieren und zu analysieren. Die Eigenschaften der Metallteile wurden anhand von Porosität und Zugfestigkeit als Hauptindizes bewertet, um festzustellen, ob sie den erforderlichen Standards entsprechen. Für Metallteile von schlechten

Eigenschaften wurden die experimentellen Parameter in der Entbinderung angepasst. Die Schlussfolgerungen in dieser Arbeit können die Anwendung von mittels MEX hergestellten Metallteilen in industriellen Bereichen fördern.

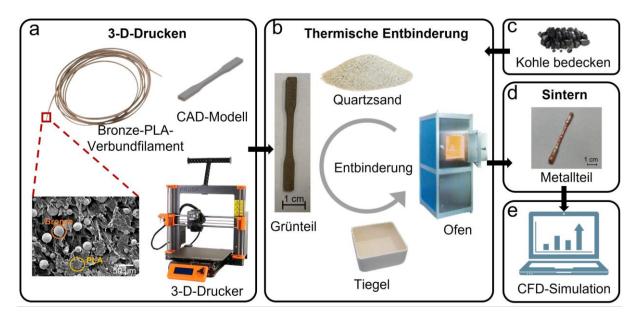


Abbildung 6-1: Schematisches Diagramm des optimierten Prozesses. (a) 3-D-Druck. (b) Thermische Entbinderung. (c) Zugabe von Kohlenstoff zum thermischen Sinterprozess. (d) Herstellung des Metallteils. (e) Analyse und Optimierung unter Verwendung von numerischer Strömungsmechanik (CFD).

6.2 Materialien und Vorgehensweise

6.2.1 Geometriekonfiguration

Ein Sinterofen Quis 20 (Thermo-Star GmbH, Aachen, Deutschland) wurde für die Entbinderung und Sintern von Metallteilen verwendet. Die Simulation der Geometrie wurde auf der Grundlage des in Abbildung 6-2 (a) dargestellten Ofens erstellt. Die Gesamtkapazität des Ofens beträgt 27 Liter, und die Breite, Tiefe und Höhe der Kammer betragen 300 mm, wie in Abbildung 6-2 (b) gezeigt. Der Ofen verfügt über sechs U-förmige Heizelemente aus Molybdändisilicid, und die sechs Wände (einschließlich der Ofentür) sind aus Aluminiumoxidfaserisolierung gefertigt. Aluminiumoxidtiegel wurden verwendet, um zu verhindern, dass während des Sinterns Luft in den Tiegel gelangt. Falls im Ofen kein Ventilator, Dichtausrüstung oder inertes Gas vorhanden ist, wurde Quarzsand verwendet, und somit finden die thermischen Prozesse in offener Atmosphäre statt. Tabelle 6-1 zeigt die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Materialien [177-188].

- 58 - – Optimierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im Ofensystem während der Entbinderung –

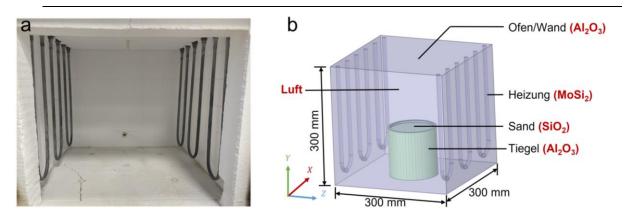


Abbildung 6-2: Ofengeometrie. (a) Experimenteller Ofen. (b) Ofenkomponenten und für die Simulation verwendete Materialien.

Tabelle 6-1: Physikalische Eigenschaften der Materialkomponenten.

	Komponent		Ofen/Tiegel	Sand	Heizelement
Material	Komponent	Luft	Alumi-	Siliziumox-	Molyb-
			numoxid	ide	dändisilizid
Dichte	e [kg/m³]	1,225	3987	2660	6260
•	che Wärme kg⋅K)]	1005	718	74	437
	eitfähigkeit (m⋅K)]	0,0262	36	3	66,2
	nsgrad [%]	80	80	79	75

6.2.2 Numerische Diskretisierung

Die CFD-Simulation wurde mit der Software ANSYS-FLUENT (ANSYS Inc, Canonsburg, USA) durchgeführt. Ein hochwertiges Netz wurde verwendet, um das generierte geometrische Modell zu diskretisieren. In der Anfangsphase wurde die Netzunabhängigkeit durch Durchführung von Vorrechnungen mit drei Netzen überprüft, bei denen die Anzahl der Elemente schrittweise erhöht wurde. Netze mit 0,9 Millionen, 1,2 Millionen und 3,5 Millionen Elementen wurden verwendet, um die grundlegende Konfiguration des Ofens zu simulieren, wie in Abbildung 6-3 dargestellt. Die schwarze Kurve wurde mit 0,9 Millionen Elementen erzeugt, und es gab nur minimale Unterschiede zwischen der roten Kurve, die mit 1,2 Millionen Elementen erzeugt wurde, und der blauen Kurve mit 3,5 Millionen Elementen, die im Wesentlichen übereinander lagen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Netz mit 1,2 Millionen Elementen für weitere Analysen ausgewählt. Die meisten kleinen Netzelemente wurden verwendet, um die Uförmigen Heizelemente und den Tiegel zu modellieren. Die kleinste Gittergröße betrug 0,1 mm, und die größte Gittergröße betrug 0,9 mm. Alle Simulationen wurden auf einer Workstation mit 8 Kernen und 64 GB Speicher durchgeführt, wobei die Rechenzeit 2-3 Tage betrug.

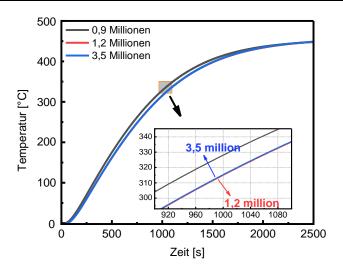


Abbildung 6-3: Vergleich der Simulationsergebnisse unter Verwendung von Netzen mit unterschiedlichen Elementanzahlen: 0,9 Millionen (schwarze Kurve), 1,2 Millionen (rote Kurve) und 3,5 Millionen (blaue Kurve). Die blauen und roten Kurven fallen fast zusammen.

6.2.3 Simulationsdetails

Der Wärmeübertragungsprozess während des transienten Betriebs des Geräts umfasst Strahlung, Leitung und Konvektion [169, 175], wie in Abbildung 6-4 (a) dargestellt. Strahlung ist die Hauptform des Wärmeübergangs in einem Ofen, wobei der Heizkörper die Quelle der Strahlungswärme im System ist. Die Wärme wird im Gerät durch die Luft, Ofenwände, den Tiegel und den Sand geleitet. Unter diesen Bedingungen wurde das diskrete Ordinatenmodell (DO) verwendet, um den Strahlungsprozess zu beschreiben [168, 172, 175, 189, 190]. Das Rayleigh-Benard-Freikonvektionsmodell wurde verwendet, um den Konvektionsprozess in der Luft zu beschreiben, da der Ofen keinen Ventilator oder Luftauslass enthält. Freie Konvektion durch die Luft hat in der Regel nur einen geringen Einfluss auf den Sinterofen. Der Wärme-übergangskoeffizient der Luft liegt zwischen 5 und 25 W/(m²-°C) [191]. Die Modellierung der Geometrie und verschiedener Komponenten des Ofens sowie die enorm lange Simulationszeit erhöhen den Rechenaufwand auf ein unerwünschtes Niveau. Daher wurde für das laminare Modell zur Beschreibung der Strömungsviskosität entschieden, basierend auf der Rechenkapazität des Turbulenzmodells und dem geringen Einfluss auf das Temperaturfeld [168, 169, 192, 193].

- 60 - – Optimierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im Ofensystem während der Entbinderung –

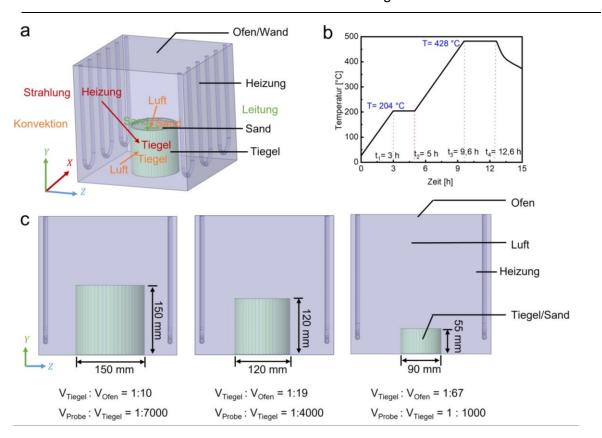


Abbildung 6-4: Aufheizvorrichtung für die Simulation: (a) Ein Diagramm, das den Energieübertragungsprozess Ofen veranschaulicht. ursprüngliche im (b) Das Wärmebehandlungsprogramm, das in den Experimenten zum thermischen Entbinderungsprozess verwendet wurde. Nach t_3 repräsentiert die simulierte Temperatur im Ofen. (c) Verhältnis von Tiegel-2,7; Tiegel-1,4; und Tiegel-0,4 zu Ofen.

Gemischte konvektive und strahlend Randbedingungen wurden für die sechs Wände des Ofens verwendet, und für jede Komponente des Ofens wurden Konvektions-, Leitungs- und Strahlungsprozesse simuliert. Während der Entbinderung wurde der Ofen auf 204 °C erhitzt und für 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, gefolgt von einer Erhitzung für 4,6 Stunden auf 482 °C (1 °C/min) und einer Haltezeit bei dieser Temperatur für 3 Stunden (Abbildung 6-4 (b)). In dieser Simulation wurde das Wärmebehandlungsprogramm gegenüber dem nach t_3 in Abbildung 6-4 (b) gezeigten vereinfacht. Der gleiche Heizprozess wurde für verschiedene Tiegel verwendet, und der Sand wurde bei einer Entbinderungstemperatur von 482 °C für 7000 s gehalten. Am Ende der Temperaturhaltezeit wurden die Heizelemente ausgeschaltet, und das System durfte für 2000 s abkühlen. Die Anfangstemperatur der Heizelemente wurde auf 482 °C eingestellt, während Luft, Tiegel, Sand und Ofen auf eine Raumtemperatur von 25 °C initialisiert wurden.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Größen von Tiegelmodellen erstellt, wie in Abbildung 6-4 (c) gezeigt: einen großen Tiegel mit einem Volumen von 2,7 Litern (Tiegel-2,7), einen

mittleren Tiegel mit einem Volumen von 1,4 Litern (Tiegel-1,4) und einen kleinen Tiegel mit einem Volumen von 0,4 Litern (Tiegel-0,4). Die Temperaturveränderung im Zentrum des Tiegel-/Sandbereichs wurde analysiert, um den Temperatureffekt auf die Entbinderung zu untersuchen, und die Unterschiede zwischen den drei Tiegeln wurden verglichen und diskutiert. Darüber hinaus wurden die Wärmedifferenz im Tiegel-2,7 untersucht.

6.2.4 Materialien und Anfertigung der Proben

Das Bronze-PLA-Verbundfilament aus The Virtual Foundry, Inc (Stoughton, USA) wurde verwendet, um metallische Zugproben herzustellen, wie in Abschnitt 4.2.1 darstellt. Die Zugproben mit einem Dicken von 2,0 mm, einer Gesamtlänge von 50,0 mm und einer Messlänge von 10,2 mm wurden gemäß DIN EN ISO 527-2: 2012-06, Typ 1BB [156] hergestellt.

Die Zugproben wurden mit einem Desktop-3-D-Drucker Prusa i3 MK3 (Prusa Research a.s., Prag, Tschechische Republik) gedruckt, entsprechend dem gleichen Prozess wie beim herkömmlichen PLA-Materialextrusion (MEX)-3-D-Druck. Aufgrund der Härte der Bronzepartikel wurde eine Stahldüse für den 3-D-Drucker ausgewählt, um einen Verschleiß der Extrusionsdüse zu verhindern. Um den Fluss von der Extrusionsdüse zur Bauplattform zu verbessern, wurde ein Düsendurchmesser von 0,6 mm ausgewählt, und die Schichtdicke erreichte 0,3 mm.

Die Entbinderung und Sintern erfolgten während der thermischen Prozesse. Die gedruckten Teile wurden zusammen mit Quarzsand in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gelegt und gemäß den in Abbildung 6-4 (b) dargestellten standardmäßigen Verfahren für die Entbinderung einer Wärmebehandlung unterzogen. Am Ende der Haltezeit für die Entbinderung wurden die Heizelemente abgeschaltet, und das System durfte kontrolliert abkühlen. Der Quarzsand wurde während des Sinterprozesses mit überschüssigem Kohlenstoff bedeckt, um Oxidation des Metalls bei hohen Temperaturen zu verhindern. Die Braunteile wurden auf eine Sintertemperatur von 871 °C bei geringer Geschwindigkeit erhitzt und für 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

Die Temperaturänderungen wurden im System durch die Verwendung von Tiegeln unterschiedlicher Größe untersucht, um experimentell metallische Proben herzustellen, wie in Abbildung 6-4 (c) gezeigt. Da PLA einen Zersetzungspunkt von 350 °C hat [119, 154, 194-196], wurde das PLA-Bindemittel während des zweiten Schritts der Entbinderung von 204 °C bis 482 °C verdampft, wie in Abbildung 6-4 (b) gezeigt. Die Auswirkungen des Wärmebehandlungsprogramms auf die Metallteile wurden untersucht, indem die Heizgeschwindigkeit reduziert und die Haltezeit für die Entbinderung unter Verwendung von Tiegel-0,4 verlängert wurden. Die experimentellen Details sind in Tabelle 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-2: Experimentelle Details mit drei verschiedenen Größen von Tiegel und dem Wärmebehandlungsprogramm.

Nr.	Tiegel	Aufheizrate [°C/min]	Haltezeit [h]
1	Tiegel-0,4	1	3
2	Tiegel-1,4	1	3
3	Tiegel-2,7	1	3
4	Tiegel-0,4	0,5	3
5	Tiegel-0,4	1	6
6	Tiegel-0,4	0,5	6

6.2.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Es wurde eine mikrostrukturelle Analyse der Proben durchgeführt, und Bilder der Mikrostruktur des Metalls und der Poren wurden aufgenommen. Querschnitte der gefertigten Metallproben wurden geschliffen, poliert und mit einem digitalen Mikroskop, dem KEYENCE VHX-5000 (Keyence Corporation of America in Elmwood Park, NJ, USA) visualisiert. Zur Erstellung der Querschnittsbilder und zur Quantifizierung der Porosität der Proben wurde die ZEISS Bildanalysesoftware von Carl ZEISS Mikroskopie GmbH in Jena, Deutschland, verwendet.

6.2.6 Mechanische Charakterisierung

Die gesinterten Bauteile wiesen eine ungefähre Reduktion von etwa 20 % in den *X*- und *Y*- Dimensionen auf, während die Schrumpfung in der *Z*-Dimension aufgrund des anisotropen Verhaltens der Proben geringer war [9]. Um die Zugfestigkeit der Proben zu untersuchen, wurde eine Universalprüfmaschine, die TT28100 von TIRAtest GmbH in Schalkau, Deutschland, verwendet. Der Zugversuch wurde gemäß DIN EN ISO 2740: 2023-12 [157] und DIN EN ISO 6892-1:2020-06 [158] durchgeführt, mit einer Querverschiebegeschwindigkeit von 1 mm/min. Die während des Zugversuchs aufgezeichnete Dehnungs-Spannungs-Kurve wurde erfasst und analysiert.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Analyse des Temperaturfeldes im Ofen

Abbildung 6-5 zeigt die Wärmeverteilung des YZ-Querschnitts der Proben, die mit dem drei verschieden großen Tiegel während des Aufheizprozesses bei 1000 s, 3000 s, 5000 s und 7000 s hergestellt wurden. Die Tiegel, die Sand enthielten, wurden in der Mitte des unteren Bereichs des Ofens platziert, und die Kreise links und rechts der Basis entsprechen den Querschnitten des Heizelements. Der Rest des Ofenvolumens war mit Luft gefüllt.

In Abbildung 6-5 ist zu erkennen, dass der Tiegel-0,4 einer schnellen Erwärmung unterzogen wurde und innerhalb von etwa 3000 s 482 °C erreichte. Das gesamte System wurde für 7000 s auf dieser Temperatur gehalten. Es ist erwähnenswert, dass der Wärmetransfer im Tiegel-2,7 langsamer war, wie durch den allmählichen und kontinuierlichen Temperaturanstieg in der Mitte des Tiegels belegt. Darüber hinaus gab es geringfügige Abweichungen zwischen der Endtemperatur und der Zieltemperatur von 482 °C bei 7000 s für den Tiegel-2,7. Die Temperatur des Tiegel-1,4 lag zwischen der des Tiegel-0,4 und Tiegel-2,7. Insgesamt zeigen die Temperaturprofile, dass kleinere Tiegel im Ofen schneller erhitzt werden können. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass das Innere des Tiegels mit einer langsameren Rate als die umgebende Luft erhitzt wurde.

Abbildung 6-6 veranschaulicht die Temperaturänderungen und Aufheizraten für drei Tiegel sowie die Trends für ihre Zentrumstemperaturen. Die schwarze Kurve (Tiegel-0,4), rote Kurve (Tiegel-1,4) und blaue Kurve (Tiegel-2,7) stellen die Temperaturprofile dar. Die Diagramme zeigen, dass die Temperatur zuerst schnell anstieg und dann verlangsamt wurde. In Abbildung 6-6 (a) wird die anfängliche Aufheizrate zwischen 500 s und 1000 s dargestellt. Die Aufheizraten für Tiegel-0,4, Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7 betrugen jeweils 0,31 °C/s, 0,21 °C/s und 0,14 °C/s. Die Aufheizrate von Tiegel-0,4 war 1,5-mal höher als die von Tiegel-1,4 und 2,2-mal höher als die von Tiegel-2,7. Abbildung 6-6 (b) zeigt die Aufheizraten für die drei Kurven zwischen 300 °C und 400 °C, was dem zweiten Schritt der Entbinderung entspricht, der für die Verdampfung von PLA bedeutend ist. Das Zentrum wurde mit einer Rate von 0,18 °C/s für Tiegel-0,4, 0,08 °C/s für Tiegel-1,4 und 0,06 °C/s für Tiegel-2,7 erhitzt. Die Aufheizrate von Tiegel-0,4 war 2,3-mal höher als die von Tiegel-1,4 und dreimal höher als die von Tiegel-2,7.

- 64 - – Optimierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im Ofensystem während der Entbinderung –

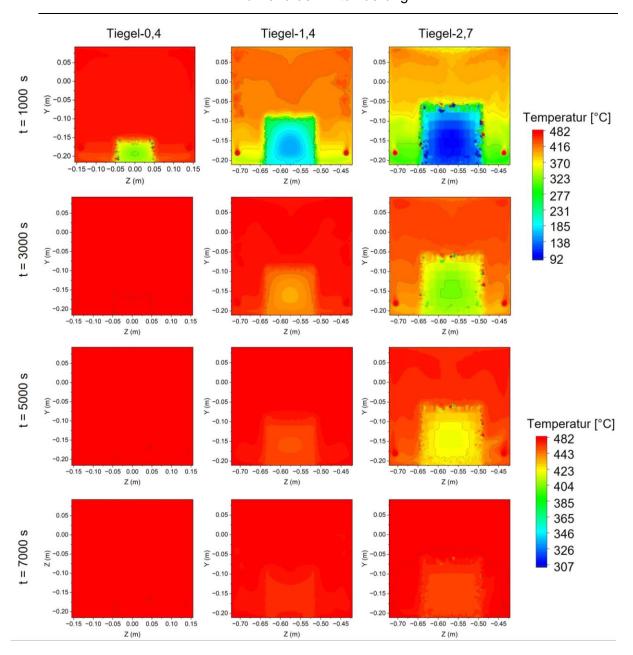


Abbildung 6-5: Die zeitabhängige Temperaturverteilung von drei verschieden großen Tiegel im Brennofen während des Aufheizprozesses.

Wie in Abschnitt 6.1 besprochen, haben viele Forscher beobachtet, dass eine Verringerung der Aufheizrate während der thermischen Entbinderung zu Metallteilen mit geringerer Verformung/Porosität führt, verlängert jedoch das Wärmebehandlungsprogramm und verlängert den Produktionszyklus. Im Vergleich zum ursprünglichen Wärmebehandlungsprogramm wurde die Aufheizrate während der Entbinderung um den Faktor 2,3 für Tiegel-1,4 und dreimal für Tiegel-2,7 verringert.

 Optimierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im Ofensystem - 65 während der Entbinderung –

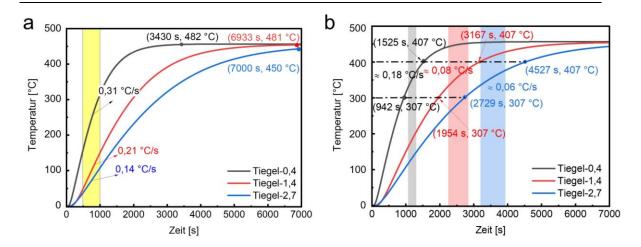


Abbildung 6-6: Analyse der Aufheizrate in der Mitte von drei unterschiedlich großen Tiegel. (a) Anfängliche Aufheizrate für die drei Tiegel von 500 s bis 1000 s. (b) Aufheizrate für die drei Tiegel zwischen 300 °C und 400 °C.

Abbildung 6-7 veranschaulicht den Abkühlprozess der drei Tiegel bei 500 s, 1000 s, 1500 s und 2000 s. Nach einer Aufheizdauer von 7000 s durften die drei Tiegel frei abkühlen. Die Ergebnisse zeigen, dass Tiegel-0,4 schneller abgekühlt ist als Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7. Während der ersten 500 s hatten Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7 hohe Temperaturen, während Tiegel-0,4 bereits auf 350 °C abgekühlt war. Die Farbveränderungen in Abbildung 6-8 repräsentieren die Temperaturvariation des gesamten Systems.

Abbildung 6-8 veranschaulicht die Abkühlraten in den Zentren der drei Tiegel während des freien Abkühlprozesses bei 2000 s. Abbildung 6-8 (a) zeigt die Abkühlraten zu Beginn des Prozesses, von 500 bis 700 s. Die Abkühlraten betrugen -0,18 °C/s für Tiegel-0,4, -0,11 °C/s für Tiegel-1,4 und -0,06 °C/s für Tiegel-2,7. Tiegel-0,4 kühlte 1,6-mal schneller ab als Tiegel-1,4 und dreimal schneller als Tiegel-2,7. Abbildung 6-8 (b) zeigt die Abkühlraten der drei Tiegelzentren zwischen 400 °C und 350 °C. Die Temperatur änderte sich mit einer Abkühlrate von -0,22 °C/s für Tiegel-0,4, -0,09 °C/s für Tiegel-1,4 und -0,06 °C/s für Tiegel-2,7. Während des Abkühlprozesses von 400 °C auf 350 °C kühlte Tiegel-0,4 2,4-mal langsamer ab als Tiegel-1,4 und 3,6-mal langsamer als Tiegel-2,7. Die thermische Entbinderung wurde abgeschlossen, als die Tiegel auf 350 °C abgekühlt waren, und es erfolgte keine weitere Verdampfung von PLA. Die Ergebnisse zeigen, dass Tiegel-2,7 und Tiegel-1,4 die Wärme länger behielten als Tiegel-0,4 und wesentlich langsamer abkühlten als Tiegel-0,4.

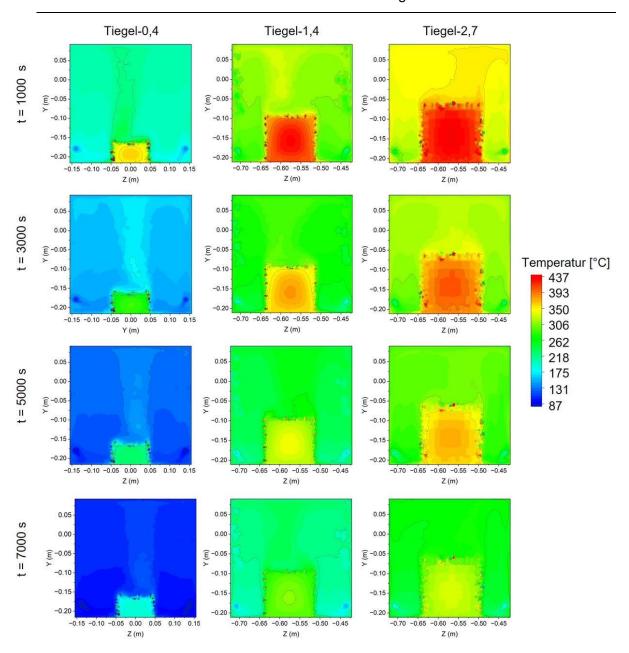


Abbildung 6-7: Die zeitabhängige Temperaturverteilung von drei verschieden großen Tiegeln im Ofen während des Abkühlprozesses.

Die Heiz- und Abkühlraten von Tiegel-2,7 waren deutlich niedriger als die der anderen Tiegel. Diese geringe Aufheizrate verzögerte die Verdampfung von PLA und minimierte Verformungen. Im Vergleich dazu hatten Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7 eine niedrigere Abkühlrate und behielten mehr Wärme, was zu einem langsameren Abfall der Temperatur des Tiegels und des Sands führte. Allerdings entspricht eine niedrigere Abkühlrate einer längeren Gesamtreaktionszeit und muss in der Praxis basierend auf den Produktanforderungen ausgewählt werden. Zusammenfassend zeigten die experimentellen Ergebnisse, dass die Entbinderung für Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7 effizienter war als für Tiegel-0,4, ohne das Wärmebehandlungsprogramm

zu ändern und den Heizzyklus zu verlängern. Dies erleichtert die Herstellung hochwertiger Metallteile.

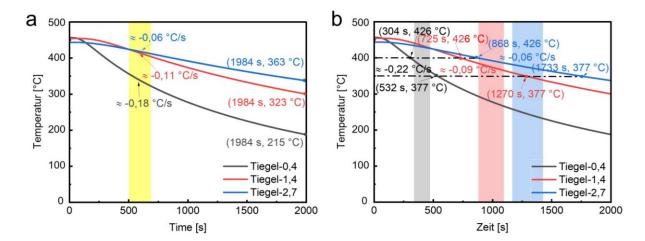


Abbildung 6-8: Die Analyse der Abkühlrate am Mittelpunkt von drei Tiegeln unterschiedlicher Größe wird präsentiert. (a) die Abkühlrate der drei Tiegel während des anfänglichen Abkühlprozesses von 500 s bis 700 s. (b) Die Abkühlrate der drei Tigel zwischen 400 °C und 350 °C. Die Daten werden gemäß den üblichen wissenschaftlichen Notations- und Konventionsstandards berichtet.

Die Temperaturen an verschiedenen Positionen im System aus Tiegel und Sand waren heterogen. Die Temperaturen an drei Positionen wurden gemessen, nämlich oben (T_1) , in der Mitte (T_2) und unten (T_3) im Tiegel-2,7 (Abbildung 6-9 (a)), und die Temperaturentwicklung während des Wärmebehandlungsprogramms analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-9 (b) dargestellt. Die Temperatur an der oberen Position (blaue Kurve) zeigte eine schnellere Heiz- und Abkühlrate im Vergleich zu den mittleren und unteren Positionen (rote und schwarze Kurven). Dies könnte auf die Position der Heizelemente zurückzuführen sein, die parallel zum und über dem Tiegel angeordnet waren. Folglich erhielt die obere Position Strahlung bevor der untere Teil. Darüber hinaus hatte die Energie und die erwärmte Luft eine geringere Dichte und strömte nach oben, was zu einem schnellen Wärmeverlust an der oberen Position während der anfänglichen Abkühlphase führte. Interessanterweise zeigten die Temperaturprofile der mittleren und unteren Positionen eine ähnlich langsamere Heiz- und Abkühlrate im Vergleich zur oberen Position. Das Einbetten der Braunteile im unteren Teil des Tiegels könnte daher potenziell Metallteile von höherer Qualität ergeben.

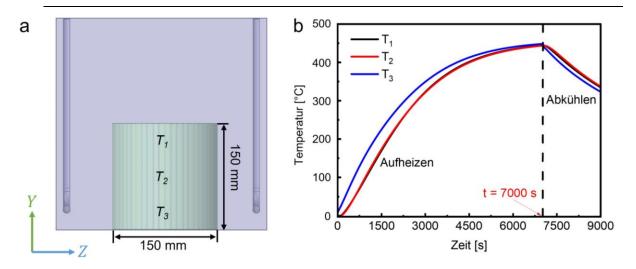


Abbildung 6-9: Temperaturübertragung an verschiedenen Positionen innerhalb des Tiegel-2,7 während der Heiz- und Abkühlprozesse. (a) Positionen der drei Messpunkte. (b) Temperatur-Zeit-Verlauf an den drei Messpunkten.

6.3.2 Analyse der Porosität und Mikrostruktur

Die Abbildung 6-10 (a) bis (f) zeigen die Ergebnisse der Experimente Nr. 1 bis 6 (wie in Tabelle 6-2, Abschnitt 6.2.4 dargestellt) und die Porositätsanalyse. Die in Tabelle 6-2 aufgeführten Metallprodukte sind in den Abbildung 6-10 (a1) bis (f1) dargestellt, und die entsprechenden Mikrostrukturen sind in den Abbildung 6-10 (a2) bis (f2) dargestellt. Die Proben (a), (b) und (c) repräsentieren Metallprodukte, die in Tiegel-0,4, Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7 hergestellt wurden, indem das ursprüngliche Wärmebehandlungsprogramm verwendet wurde. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die meisten Poren bei Verwendung von Tiegel-0,4 entstanden sind, und zahlreiche Poren wurden auf der Oberfläche des mit Tiegel-0,4 hergestellten Metallteils beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigten die mit Tiegel-1,4 und Tiegel-2,7 hergestellten Metallteile eine geringere Anzahl von Poren. Allerdings war die Zugprobe, die in Tiegel-2,7 hergestellt wurde, länger und dünner als die in Tiegel-0,4 und Tiegel-1,4 gefertigten, und das in Tiegel-2,7 hergestellte Metallteile war weniger massiv. Darüber hinaus zeigten die Mikrostrukturergebnisse (a2), dass das Innere des Metallteils große Poren und eine hohe Porosität (23 %) aufwies, aufgrund von Oberflächenverformungen des Metallteils. Die Mikrostrukturbefunde zeigten, dass die Porosität des in Tiegel-2,7 hergestellten Metallteils (c2) um 18 % höher war als die des in Tiegel-1,4 hergestellten Metallteils, das die beste Mikrostruktur mit einer Porosität von 15 % hatte (b2).

Die Metallproben, die mit Tiegel-0,4 mit niedrigerer Aufheizrate und längerer Haltezeit hergestellt wurden, sind in (d) bis (f) dargestellt. Die Querschnitte der in (d2) bis (e2) dargestellten Metallteile zeigten keine signifikanten großen Poren, aber die Verformung und Porosität blieben hoch. Die Mikrostruktur der Proben in (d) und (e) deutete auf eine geringere Verbesserung

der Oberflächenqualität und eine geringere Verringerung der Porosität hin als erwartet. Das Senken nur der Aufheizrate oder das Verlängern der Haltezeit für die Entbinderung unter Verwendung von Tiegel-0,4 führte nicht zu einer signifikanten Verbesserung. Die in (f) gezeigte Probe, die unter Verwendung einer Kombination der Heizbedingungen von Proben (d) und (e) eine niedrige Aufheizrate und eine lange Haltezeit hergestellt wurde, lieferte jedoch bessere Ergebnisse und führte zu geringerer Verformung und Porosität des Inneren des resultierenden Metallteils. Der Nachteil dieser Bedingungen besteht darin, dass sie die Produktionsdauer verlängern würden.

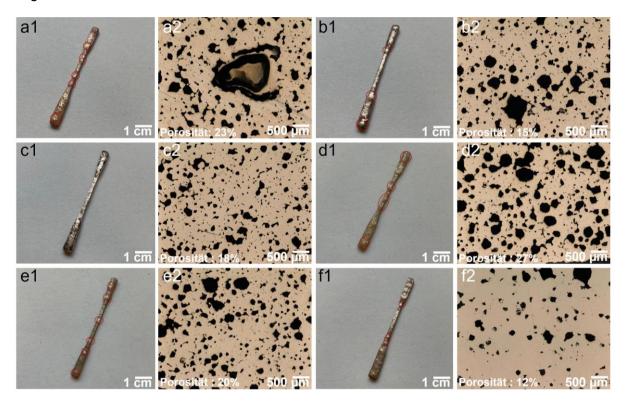


Abbildung 6-10: Analyse der Porosität und Mikrostruktur. (a1-f1) Oberflächenporen in gesinterten Metallproben von Experimenten 1 bis 6 (in Tabelle 6-2). (a2-f2) Mikrostruktur der sechs Proben von Experimenten 1 bis 6. Die roten Kreise repräsentieren die Poren auf den Oberflächen, bzw. Verformung, der Metallteile

6.3.3 Analyse der Zugversuchsergebnisse

Abbildung 6-11 (a) zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Zugversuchsergebnisse von Experimenten Nr. 1 bis Nr. 6 (siehe Tabelle 6-2). Die Zugfestigkeit, die im Experiment 2 gemessen wurde, betrug 186 MPa und war überlegen im Vergleich zu den Ergebnissen der Experimente Nr. 1 und Nr. 3, die unter den ursprünglichen Wärmebehandlungsbedingungen durchgeführt wurden. Das Reduzieren der Aufheizrate (Nr. 4) und das Verlängern der Haltezeit (Nr. 5) unter Verwendung von Tiegel-0,4 führten jedoch nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Zugfestigkeit der hergestellten Probe. Nichtsdestotrotz war die Zugfestigkeit von 189 MPa,

die in Nr. 6 gemessen wurde, ausgezeichnet im Vergleich zu den Werten in Nr. 4 und Nr. 5 und identisch mit der in Nr. 2 gemessenen, die Tiegel-1,4 verwendete.

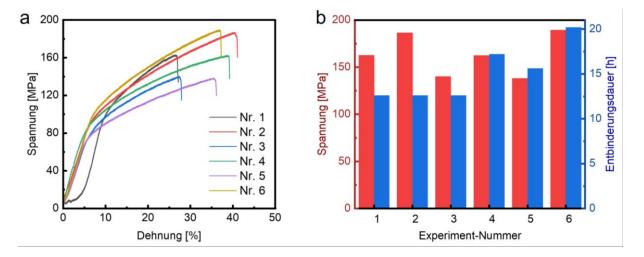


Abbildung 6-11: Analyse der Zugfestigkeit. (a) Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Metallteile aus den Experimenten Nr. 1 bis 6. (b) Vergleich zwischen der Zugfestigkeit und der Verarbeitungszeit der Entbinderung.

Abbildung 6-11 (b) zeigt die Zugfestigkeit und die Verarbeitungszeit der thermischen Entbinderung für Experimente Nr. 1 bis Nr. 6. Die Zugfestigkeit von Nr. 2, hergestellt unter Verwendung von Tiegel-1,4, war ähnlich der von Nr. 6, hergestellt unter Verwendung von Tiegel-0,4. Eine Verlängerung der Dauer der Entbinderung kann die mechanischen Eigenschaften von Metallteilen verbessern. Allerdings wurde die längste Entbinderung im Experiment Nr. 6 durchgeführt, der insgesamt 20,2 Stunden dauerte und nicht kosteneffizient ist. Im Gegensatz dazu zeigten die unter Verwendung von Tiegel-1,4 hergestellten Metallteile bei unverändertem Wärmebehandlungsprogramm eine signifikante Erhöhung der Zugfestigkeit von 138 MPa auf 186 MPa bei nur 12,6 Stunden Entbinderung, was einer Reduzierung der Verarbeitungszeit um 37,6 % entspricht.

Die Simulationsergebnisse bieten eine theoretische Grundlage zur Verbesserung der experimentellen Methoden und zur Steigerung der Produktqualität. Die Erhöhung des Volumens von Sand und Tiegel (von 0.4 L auf 1.4 L) verringerte die Aufheizrate für dasselbe Wärmebehandlungsprogramm, was zu besseren Metallteilen mit weniger Poren führte. In dieser Arbeit entsprach das optimale Volumenverhältnis einem Verhältnis von Tiegelvolumen zu Ofenvolumen von 1:19 und einem Verhältnis von Probenvolumen zu Tiegelvolumen von 1:4000. Die Aufheizrate wurde während des Heizprozesses vor t_3 verlangsamt (siehe Abbildung 6-4 (b)). Darüber hinaus verlangsamte die Erhöhung des Volumens von Sand und Tiegel die Abkühlrate (nach t_4), wodurch dem gasförmigen PLA mehr Zeit gegeben wurde, aus den Grünteilen zu entweichen. Ein übermäßig großes Volumen des Tiegels oder des Sands verhinderte jedoch,

dass die Temperatur im Zentrum des Tiegels die Zielentbinderungs- oder Sintertemperatur erreichte, was zu unzureichendem Sintern für dasselbe Wärmebehandlungsprogramm führte. Um einen kurzen Produktionsprozess zu erreichen und gleichzeitig die Verformung und Zugfestigkeit der Metallteile zu reduzieren, wurde festgestellt, dass Tiegel-1,4 die beste Wahl ist.

6.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden experimentelle Tests und numerische Simulationen durchgeführt, um die Verformung der Metallteile im Prozess der thermischen Entbinderung-Sinter zu optimieren. Das Ergebnis zeigte, dass der kleine Tiegel (Tiegel: Ofen = 1:67) aufgrund übermäßiger PLA-Verdampfung im Prozess der thermischen Entbinderung Porosität und Verformung der Teile verursachte. Das Verringern der Aufheizrate und das Verlängern der Haltezeit milderten diese Defekte, verlängerten jedoch die Verarbeitungszeit. Der große Tiegel (Tiegel: Ofen = 1:10) erreichte aufgrund seiner geringen Aufheizrate nicht die Zieltemperatur, beeinträchtigte negativ die thermische Entbinderung und das Sintern und führte zu schwachen Metallteilen mit schlechter Zugfestigkeit. Im Gegensatz dazu verringerte der mittlere Tiegel (Tiegel: Ofen = 1:19) die Porosität der Metallteile von 27 % auf 15 %, ohne die Verarbeitungszeit zu verlängern, und erhöhte die Zugfestigkeit der Teile von 138 MPa auf 186 MPa. Die thermische Entbinderung mit dem mittleren Tiegel erwies sich als am effizientesten und reduzierte die Verarbeitungszeit um 37,6 % im Vergleich zum kleinen Tiegel.

In numerischen Simulationen wurden Temperaturfelddaten während der Entbinderung für den Ofen mit verschiedenen Tiegeln erhielten. Die Aufheizrate der Probe wurde an der zentralen Position der Tiegel gemessen. Die Metallteile im kleinen Tiegel erfuhren eine deutlich schnellere Erwärmung im Vergleich zu denen im mittleren und großen Tiegel, was gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmte. Dies erklärte die übermäßige Verdampfung von PLA im kleinen Tiegel während der Entbinderung.

7 Herstellung des PLA-Filaments aus neuen und recycelten Materialien

Diese Arbeit wurde bereits in Wei et al. (2024) veröffentlicht.

X. Wei, R. Bähr, A comparative study of 3D printing with virgin and recycled polylactic acid filaments, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology 54 (2024) 75-84. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2024.08.007.

7.1 Einleitung

Materialextrusion (MEX) additive Fertigung (AM) ist eine weit verbreitete und praktische Technik zur Herstellung von komfortablen 3-D-Geometrien [89, 95, 100, 197]. Unter den Materialien, die in der Fused Filament Fabrication (FFF)-3-D-Drucktechnologie verwendet werden, hebt sich PLA als die praktischste und kostengünstigste Option hervor [124, 153, 196]. Polymilchsäure (PLA) hat einen niedrigen Schmelzpunkt und zufriedenstellende mechanische Eigenschaften, was es zunehmend beliebt in MEX und industriellen Anwendungen macht [154, 198-200]. PLA zeigt rückgewinnbare und abbaubare Eigenschaften, die Recyclingpotenzial bieten und sowohl die Umwelt- als auch die Wirtschaftsleistung verbessern. Allerdings erzeugt der 3-D-Druckprozess eine erhebliche Menge an Druckabfall, was Bedenken hinsichtlich des Recyclings von PLA aufwirft [121, 201-203]. Als Kunststoff hat PLA laut Literaturberichten eine Recyclingrate von nur 9 % pro Jahr (Angabe von 2020 [201]). Zudem produziert jedes 3-D-Drucklabor eine erhebliche Menge an recyceltes PLA, einschließlich fehlgeschlagener Drucke, defekter Teile und Ausschussmaterialien [204]. Daher besteht ein dringender Bedarf, recyceltes PLA effizient für den MEX zu nutzen [205].

Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, um die Themen des 3-D-Drucks unter Verwendung von recycelten Materialien zu untersuchen. Carné et al. [206] diskutierten das Recycling von PLA unter Verwendung chemischer Lösungsmittel wie Methanol oder Ethanol und Zinkacetat als Katalysator. Die Verwendung von chemischen Lösungsmitteln ist jedoch als umweltunfreundlich bekannt, und die Solvolyse-Reaktion benötigt viel Zeit. Alexandre et al. [201] zerkleinerten recyceltes PLA zu Granulate und druckten diese Granulate unter Verwendung der Methode der verschmolzenen Granulatfabrikation. Ihre Ergebnisse zeigten, dass die gedruckten Teile, die aus zerkleinerten Granulaten hergestellt wurden, erhebliche dimensionsbezogene Fehler aufwiesen. Aguero et al. [128] stellten fest, dass recyceltes PLA zur Herstellung von Folien für Anwendungen in der Lebensmittelverpackung genutzt werden kann. Gere et al. [120] führten Forschung zur Mischung von recycelten PLA und Polyethylenterephthalat (PETG) durch und berichteten von einem steigenden Trend der Zugfestigkeit, wenn der Anteil von PLA in der Mischung zunahm. Lanzotti et al. [207] untersuchten die Beziehung zwischen der Anzahl der Heizzyklen und den mechanischen Eigenschaften von

gedruckten Teilen. Sie stellten fest, dass reextrudiertes PLA eine reduzierte Festigkeit bei Kurzschubprüfungen aufwies. Reich et al. [208] untersuchten die Druckparameter für recyceltes Polycarbonat und identifizierten einen optimalen Drucktemperaturbereich von 250 - 260°C für Polycarbonat. Anderson et al. [203] bemerkten, dass recyceltes PLA eine Zugfestigkeit von etwa 10,9 % unter der vom neuen PLA-Filament aufwies.

Bisher hat sich die vorhandene Fachliteratur hauptsächlich darauf konzentriert, die mechanischen Eigenschaften von gedruckten Teilen zu verbessern, wobei Überlegungen zu Verarbeitungsparametern wie Extrudierbarkeit, Transportfähigkeit und Druckfähigkeit vernachlässigt wurden. Die Herstellung von Filamenten mit einem konsistenten Durchmesser bleibt eine fortlaufende Herausforderung. Zusätzlich sind Eigenschaften von extrudierten Filamenten und gedruckten Teilen, wie Oberflächenmerkmale und dimensionsbezogene Abweichungen, weitgehend unerforscht. Eine weitere Untersuchung ist daher notwendig, um den Einfluss von Verarbeitungsparametern umfassend zu analysieren, sowohl auf die Qualität extrudierter Filamente als auch auf die Oberflächen- und mechanischen Eigenschaften gedruckter Teile.

In der vorliegenden Arbeit wurden vergleichende 3-D-Drucktests mit neuen, recycelten und gemischten Ausgangsmaterialien durchgeführt. Ein eingerichteter Filamentextruder umfasste eine Kühlungseinheit, eine Transfer-Einheit, eine Durchmessermess-Einheit und eine Aufwicklungseinheit. PLA-Abfälle wurde aus dem recycelten PLA in dem 3-D-Drucklabor gewonnen. Um die Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit der Filamente zu bewerten, wurden systematisch die Extrusionstemperatur und Extrusionsgeschwindigkeit variiert. Anschließend wurden Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm gedruckt, um dimensionsbezogene Abweichungen der gedruckten Teile zu messen. Schließlich wurden die Oberflächen- und mechanischen Eigenschaften von gedruckten Teilen mit neuen und recycelten Filamenten durch Mikroskopie und mechanische Tests bewertet.

7.2 Materialien und Vorgehensweise

7.2.1 Materialien

Für den direkten Druck von Proben wurde das neue PLA-Filament mit einem Durchmesser von 1,75 mm und einer transparenten Farbe von Das Filament (Emskirchen, Deutschland) verwendet. Für den Druck mit recycelten Materialien wurde ein Filamentextruder entwickelt, um Filament aus verschiedenen Ausgangsmaterialien herzustellen. In dieser Arbeit wurden drei Arten von Ausgangsmaterialien vorbereitet: neue Granulate, eine Mischung aus 50 % neuen Granulaten und 50 % recyceltem PLA sowie reines recyceltes PLA. Die neuen Granulate stammten von colorFabb B.V. (Belfeld, Niederlande) und hatten eine transparente Farbe sowie eine typische PLA-Dichte von 1,24 g/cm³. Der Recyceltes PLA wurde aus

fehlgeschlagenen Drucken in dem 3-D-Drucklabor gewonnen, die mit dem Hellweg MDS 120/150 Shredder (Hellweg Maschinenbau GmbH & Co. KG, Roetgen, Deutschland) in kleine Partikel geschreddert wurden. Geschredderte Partikel wurden auf eine Größe zwischen 1,5 mm und 4,5 mm reduziert. Abbildung 7-1 zeigt die neuen Granulate, das reine recycelte PLA sowie die Wahrscheinlichkeitsverteilung ihrer Partikelgrößen.

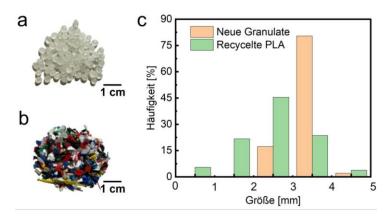


Abbildung 7-1: Partielgrößenanalyse der Ausgangsmaterialien. (a) Neue PLA-Granulate. (b) Geschredderte recyceltes PLA. (c) Partikelgrößenverteilung von neuem Granulat und recyceltem PLA.

7.2.2 Filamentextrusion

Der Filamentextruder (siehe Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3) bestand aus einem Einschneckenextruder [209-212], einer Kühlungseinheit [57, 213-215], einer Transfer-Einheit [215, 216], einer Durchmesserkontrolleinheit [213] und einer Aufwicklungseinheit [57, 215, 216]. Der Einschneckenextruder von Noztek Touch (Noztek, Shoreham, UK) war mit einer maximalen Temperatur von 300 °C und einer maximalen Extrusionsgeschwindigkeit von 60 U/min ausgestattet. Die Kühlungseinheit war mit vier Lüftern zur Luftkühlung ausgestattet. Die Transfer-Einheit bestand aus 3-D-gedruckten Doppelzahnrädern, deren Rotation durch einen Schrittmotor, den Nema-17-Schrittmotor des Modells 42STH47-1684A (Jugetek, Shanghai, China), erleichtert wurde. Der Schrittmotor wurde von einem Arduino Mega 2560 Rev3 (Arduino SRL, Turin, Italien) gesteuert. Die Drehzahl der Zahnräder und die Filamentübertragungsrate konnten mithilfe eines Potentiometers gesteuert werden. Ein digitaler Indikator von Autoutlet (Autoutlet, Guangzhou, China) wurde dann verwendet, um den Durchmesser des extrudierten Filaments zu messen. Die Übertragungsgeschwindigkeit wurde mit der Extrusionsgeschwindigkeit synchronisiert, um einen konsistenten Filamentdurchmesser zu gewährleisten. Schließlich wurde die Aufwicklungseinheit für das kontinuierliche Aufwickeln des Filaments konzipiert. Die Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit verschiedener Ausgangsmaterialien (neue Granulate, recyceltes und gemischtes PLA) wurden bewertet, indem die Extrusionstemperatur von 150 °C bis 190 °C und die Extrusionsgeschwindigkeit von 10 U/min bis 60 U/min variiert wurden.

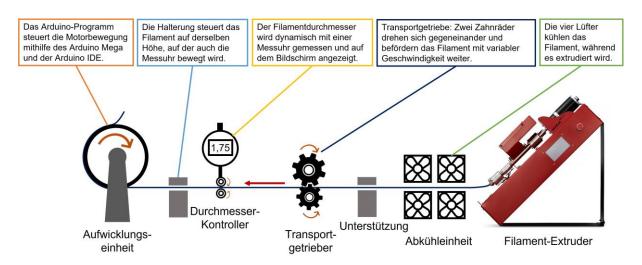


Abbildung 7-2: Konzeptionierung des Filaextruders und der nachgeschalteten Einheiten. Der Prozess verläuft von rechts nach links.

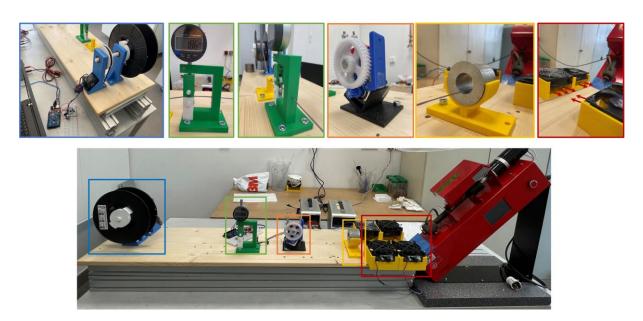


Abbildung 7-3: Aufbau des Filaextruders und der nachgeschalteten Einheiten. Der Prozess verläuft von rechts nach links. Die Details des Aufbaus sind in den farblich entsprechend markierten Quadraten oben dargestellt.

7.2.3 3-D-Druck

Abbildung 7-4 zeigt den gesamten Prozess des 3-D-Drucks unter Verwendung von recyceltem Filament. PLA-Abfälle wurden zunächst in kleine Stücke geschreddert und dann mit dem Filamentextruder zu Filamenten extrudiert. Anschließend wurden die hergestellten Filamente mit einem Prusa i3 MK3 Desktop-3-D-Drucker (Prusa Research, Tschechische Republik) gedruckt. Tabelle 7-1 enthält die zugehörigen Parameter für den 3-D-Druck. Um einen reibungslosen Druck mit unterschiedlichen Filamenten zu gewährleisten, wurde die Düsentemperatur von 190 °C bis 260 °C variiert. Um die mechanischen Eigenschaften der gedruckten Teile zu bewerten, wurde Zugprüfkörper gemäß DIN EN ISO 20753: 2022-07 [217] und DIN EN ISO

527-2:2012-06 [156] type 1BA gedruckt. Die Biegeprüfkörper gemäß DIN EN ISO 178: 2019-08 [218] gedruckt. Zugprüfkörper hatten eine Dicke von 2 mm, eine Gesamtlänge von 75 mm und eine Messlänge von 25 mm. Biegeprüfkörper hatten eine Dicke von 4 mm, eine Länge von 80 mm und eine Breite von 10 mm. Darüber hinaus wurden Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm gedruckt, um dimensionsbezogene Abweichungen zu bewerten. Als echte Teile wurden Schrauben mit einer Länge von 5 cm und Muttern mit einem externen Durchmesser von 3 cm gedruckt.

Variable	Wert	Einheit
Düsedurchmesser	0,6	mm
Betttemperature	60	°C
Schichthöhe	0,3	mm
Erste Schichthöhe	0,2	mm
Überlappung	25	%
Extrusionsmultiplikator	100	%
Füllungswinkel	0/90	deg

Füllungsdichte

Füllungsform

Druckgeschwindigkeit

Tabelle 7-1: FFF-3-D-Druckparameter für neues und extrudiertes PLA-Filament.

100

Rectilinear

70

%

mm/s

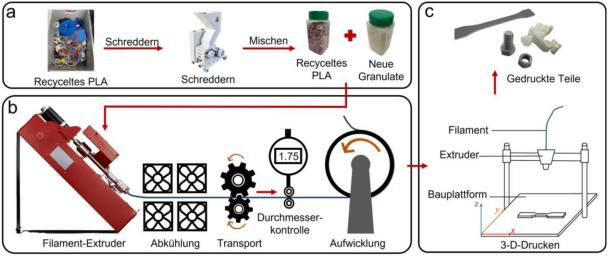


Abbildung 7-4: Herstellungsprozess des 3-D-Drucks unter Verwendung von recyceltem PLA. (a) Materialvorbereitung. (b) Filamentextrusion. (c) 3-D-Drucken.

7.2.4 Zug- und Biegefestigkeit

Die Zug- und Biegeeigenschaften wurden unter Verwendung der Universalprüfmaschinen TIRATEST 28100 und TIRATEST 2825 (TIRA GmbH, Schalkau, Deutschland) bewertet. Zugversuche folgten den Richtlinien der DIN EN ISO 527-2: 2012-06 unter Verwendung einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min. Die Biegeversuche wurden gemäß den Richtlinien der

DIN EN ISO 178:2019-08 und DIN EN ISO 899-2: 2023-05 [219] für Dreipunktbelastung durchgeführt, wobei der Abstand der Auflagepunkte 60 mm betrug und die Prüfgeschwindigkeit 2 mm/min betrug.

7.2.5 Materialoberflächencharakterisierung

Die Oberflächenmorphologie der extrudierten Filamente wurde unter Verwendung eines SEM FEI XL30 ESEM-Modells (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) gemessen. Sowohl für extrudierte Filamente als auch für gedruckte Teile wurde die Oberflächenrauheit gemäß DIN EN ISO 4287: 2010-07 [220] unter Verwendung eines 3-D-Oberflächenmessinstruments Talysurf PGI-800 (AMETEK Taylor Hobson, Berwyn, USA) gemessen.

7.2.6 Maßabweichungsmessung

Es wurden Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm unter Verwendung unterschiedlicher Filamente gedruckt. Maßabweichungen wurden auf der Grundlage des Nennwerts und der gemessenen Kantenlängen der gedruckten Teile geschätzt.

7.2.7 Thermische Charakterisierung

Die Charakterisierung der Rohmaterialien und verarbeitete Materialien erfolgte mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) unter Verwendung eines TGA/SDTA 851-Geräts (Mettler Toledo AG, Greifensee, Schweiz). Die neuen Granulate, neues Filament, Filamente aus Granulaten, aus 50 % recyceltem PLA und aus 100 % recyceltem PLA wurden mit einer Masse von 1 bis 3 mg aufgeheizt, wobei die Temperatur bis zu 560 °C erhöht wurde. Die Aufheizrate betrug 10 °C/min. Die Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Zufuhr von 20,0 ml/min durchgeführt. Dabei wurden die Glasübergangs- (T_g) , Schmelz- (T_m) und Zersetzungstemperaturen (T_d) von PLA sowie ihr recyceltes Material berücksichtigt.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit des Filaments

Während der Extrusion wurde den Einfluss von Extrusionstemperatur und Extrusionsgeschwindigkeit auf die Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit des Filaments untersucht. Die Übertragungsgeschwindigkeit wurde angepasst und mit der Extrusionsgeschwindigkeit koordiniert, um einen stabilen Filamentdurchmesser von etwa 1,75 mm zu erreichen. Wenn nicht genügend Material extrudiert wird, kann das Filament möglicherweise nicht richtig übertragen werden, was zu einem verringerten Durchmesser führt, selbst bei der niedrigsten

Übertragungsgeschwindigkeit. Abbildung 7-5 zeigt einen Überblick über die Arbeitsbedingungen zur Extrusion von Filamenten bei verschiedenen Extrusionstemperaturen und -geschwindigkeiten. Reine neue Granulate können bei relativ niedrigen Temperaturen und Geschwindigkeiten effektiv extrudiert werden. Bei Temperaturen über 180 °C werden die neuen Granulate jedoch zu weich, was die Filamentextrusion behindert. Im Gegensatz dazu erfordert eine Mischung aus neuen Granulaten und recyceltem PLA höhere Extrusionstemperaturen und geschwindigkeiten. Bemerkenswert ist, dass bei Temperaturen unter 160°C und 50 U/min kein Filament extrudiert wurde. Vollständig recyceltes PLA erfordert sogar noch höhere Temperaturen über 175 °C und Extrusionsgeschwindigkeiten von über 30 U/min für eine erfolgreiche Extrusion. Versuche, PLA unter 175 °C zu extrudieren, bergen das Risiko, den Extruder zu beschädigen.

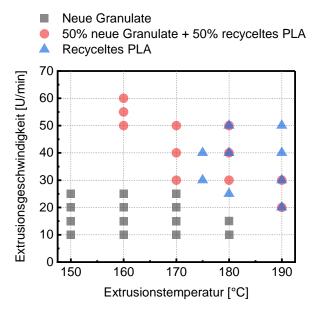


Abbildung 7-5: Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit unter verschiedenen Extrusionstemperaturen und -geschwindigkeiten. Die Punkte zeigen, dass unter den entsprechenden Bedingungen das Filament extrudierbar ist.

Unterschiede in der Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit verschiedener Rohstoffe resultieren aus Änderungen der Materialviskosität, die durch Recyclingprozesse verursacht werden. Die vorherigen Fachliteraturen zeigen, dass recyceltes PLA nach längerem Erhitzen eine höhere Viskosität aufweist als neues PLA [123]. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Viskosität des Polymers effektiv verringert werden, was eine gleichmäßigere Extrusion und eine verbesserte Filamenteigenschaften ermöglicht. Laut Fachliteratur wurden verschiedene Polymere für nachhaltige additive Fertigung (AM) untersucht, darunter Hochdichtes Polyethylen (HDPE) [221], Polypropylen (PP) [222] und Polyamid 12 (PA12) [223]. Diese Arbeit zielt darauf ab, die Verarbeitbarkeit von neuem und recyceltem PLA für nachhaltigen 3-D-Druck weiter zu untersuchen. Insgesamt unterstreichen diese Ergebnisse die Machbarkeit, recyceltes PLA in

den Filamentproduktionsprozess zu integrieren, und betonen die Bedeutung der Optimierung der Extrusionsparameter, um die mit recycelten Materialien verbundenen Herausforderungen zu überwinden. Durch eine sorgfältige Anpassung der Temperatureinstellungen können Hersteller die Verarbeitbarkeit von recyceltem PLA verbessern.

7.3.2 Filamentdurchmesser und Druckfähigkeit

Der Filamentdurchmesser beim MEX-3-D-Druck hat einen erheblichen Einfluss auf die gesamte Druckqualität und -leistung. An dem Drucker wurde ein fester Filamentdurchmesser von 1,75 mm kalibriert. Eine Druckdüse mit einem Durchmesser von 0,6 mm, einer Schichthöhe von 0,3 mm, einer Schichtüberlappung von 25 %, einer Extrusionsmultiplikator von 100 % und einem Druckwinkel von 0°/90° wurde verwendet [101, 103, 105, 150, 224]. Die Temperatur der Bauplattform und die Druckgeschwindigkeit entsprachen den Standardparametern für das Drucken mit PLA. Abbildung 7-6 (a) zeigt die Durchmesser der originalen und extrudierten Filamente. Das originale Filament hatte einen Durchmesser von 1,77 mm mit einer Abweichung von etwa 0,03 mm. Die aus neuen Granulaten und recyceltem PLA extrudierten Filamente erreichten den Ziel-Durchmesser von 1,75 mm, allerdings mit einer größeren Abweichung von etwa 0,07 mm. Die extrudierten Filamente aus neuen Granulaten wiesen einen größeren durchschnittlichen Durchmesser auf, und es wurde eine Abnahme des Durchmessers bei einem steigenden Anteil an recyceltem Material festgestellt. Die zunehmende Abweichung bei einem höheren Anteil an recyceltem PLA könnte auf die erhöhte Viskosität des recycelten PLA und die Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Filamentdurchmessers während der Extrusion zurückzuführen sein. Darüber hinaus wurde den Einfluss der Düsentemperatur auf die Druckfähigkeit der Filamente untersucht. Abbildung 7-6 (b) zeigt die Düsentemperaturen für den Druck von vier verschiedenen Filamenten. Die originalen Filamente, die Filamente aus neuen Granulaten und die Filamente aus 50 % neuen Granulate und 50 % recyceltem PLA waren bei Temperaturen zwischen 190°C und 210°C druckbar. Die Filamente aus 100 % recyceltem PLA erforderten jedoch eine höhere Düsentemperatur zwischen 220 °C und 260 °C, was etwa 20 % höher war als bei den anderen Filamenten. Temperaturen unter 220 °C führten bei 100 % recyceltem PLA zu Verstopfungen der Düse im Drucker. Daher erfordert die Extrusion beim MEX-3-D-Druck mit recyceltem PLA höhere Temperaturen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Filamentdurchmessers und die Verwendung höherer Düsentemperaturen entscheidende Überlegungen bei der Arbeit mit recyceltem PLA im MEX-3-D-Druck sind. Obwohl Herausforderungen wie erhöhte Viskosität und Temperaturempfindlichkeit auftreten können, ist es entscheidend, diese Faktoren zu berücksichtigen, um zuverlässige und qualitativ hochwertige Drucke mit recyceltem Material zu erzielen.

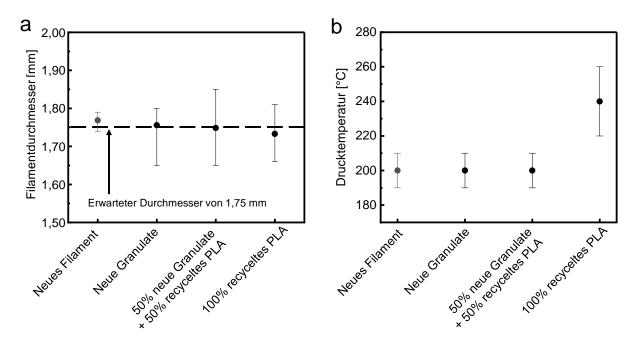


Abbildung 7-6: (a) Filamentdurchmesser mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und (b) ihren Drucktemperaturen.

7.3.3 Filamentoberflächenmorphologie und -rauheit

Die Oberflächenmorphologie von Filamenten ist im 3-D-Druck entscheidend. Die Auswahl hochwertiger Filamente mit einem gleichmäßigen Durchmesser und glatter Oberfläche kann die Druckqualität erheblich verbessern, die Schichthaftung optimieren und einen zuverlässigeren Druckprozess gewährleisten. In dieser Arbeit wurde die Oberflächenmorphologie sowohl von originalen Filamenten als auch von solchen, die aus recyceltem PLA extrudiert, untersucht. Abbildung 7-7 vergleicht vier Filamenttypen: das originale Filament, das Filament aus neuen Granulaten, ein Filament bestehend aus 50 % neuen Granulate und 50 % recyceltem PLA sowie ein Filament, das vollständig aus recyceltem PLA hergestellt wurde. Abbildung 7-7 (a) zeigt eine Übersicht der extrudierten Filamente aus sowohl originalen als auch recycelten Materialien, während Abbildung 7-7 (b) die Oberflächenmorphologie jedes Filaments unter dem Rasterelektronenmikroskopie (REM) darstellt. Das originale Filament wies eine glatte Oberfläche mit einigen Mikropartikeln auf. Das Filament, das aus neuen Granulaten extrudiert wurde, zeigte eine ähnliche Oberflächenqualität, allerdings mit mehr Mikropartikeln. Das Filament, das aus einem 50/50-Gemisch von neuen Granulaten und recyceltem PLA bestand, wies Veränderungen in der Oberflächenmorphologie auf und entwickelte leichte Falten, die zu einer raueren Textur führten. Das Filament, das vollständig aus recyceltem PLA hergestellt wurde, verlor seine ursprüngliche Glätte und zeigte ausgeprägte Oberflächenfalten, die zu einer unebenen Oberfläche führten.

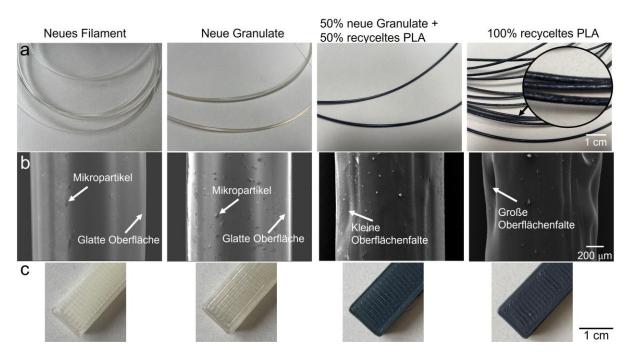


Abbildung 7-7: Oberfläche von Filamenten und gedruckten Proben. (a) Oberfläche des Filaments. (b) REM-Bilder der Filamentoberfläche. (c) Oberfläche der gedruckten Teile.

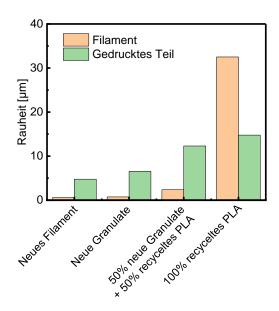


Abbildung 7-8: Oberflächenrauheit von Filamenten und gedruckten Teilen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien.

Des Weiteren wird die Oberflächenrauheit der originalen und recycelten Filamente sowie deren gedruckten Teile gemessen. Abbildung 7-7 (c) zeigt die gedruckten Teile, die aus originalem Filament, extrudiertem Filament aus neuen Granulaten, extrudiertem Filament aus 50 % neuen Granulate und 50 % recyceltem PLA sowie aus rein recyceltem PLA hergestellt wurden. Abbildung 7-8 stellt die Oberflächenrauheit der verschiedenen Filamente und ihrer gedruckten Teile dar. Gelbe Balken kennzeichnen die Oberflächenrauheit der Filamente, während grüne Balken die Oberflächenrauheit der gedruckten Teile darstellen. Wie zu sehen ist, wies das

originale Filament die geringste Oberflächenrauheit von etwa 0,599 µm auf. Die Oberfläche des extrudierten Filaments aus neuen Granulaten zeigte eine ähnliche Rauheit von etwa 0,755 µm. Die Oberflächenrauheit der extrudierten Filamente aus 50 % neuen Granulate und 50 % recyceltem PLA stieg auf etwa 2,369 µm an. Zudem wiesen die extrudierten Filamente aus rein recyceltem PLA eine Oberflächenrauheit von 32,505 µm auf, was die Qualität des 3-D-Drucks erheblich beeinträchtigt. Mit zunehmendem Anteil an recyceltem PLA steigt die Oberflächenrauheit der gedruckten Teile von 4,780 µm auf 14,767 µm. Ähnliche Ergebnisse zur Oberflächenmorphologie von gedruckten Teilen wurden in früheren Arbeiten berichtet [225]. Nach bis zu sechs Heizzyklen wiesen die Oberflächen der gedruckten Teile Oberflächendefekte und eine erhöhte Oberflächenrauheit auf.

Die Oberflächenmorphologie und -rauheit der Filamente haben einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der 3-D-gedruckten Teile. Während originale Filamente und solche aus neuen Granulaten eine überlegene Oberflächenqualität und Druckfähigkeit bieten, weisen Filamente mit recyceltem PLA eine beeinträchtigte Oberflächenqualität auf, was zu einer erhöhten Oberflächenrauheit der gedruckten Teile führt. Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Auswahl hochwertiger Filamente für optimale 3-D-Druckergebnisse und heben die Herausforderungen hervor, die mit der Integration von recycelten Materialien in den Filamentherstellungsprozess einhergehen. Bemühungen zur Verbesserung des Extrusionsprozesses und zur Steigerung der Qualität von recycelten PLA-Filamenten sind entscheidend, um nachhaltige Praktiken im 3-D-Druck voranzutreiben.

7.3.4 Maßabweichungen der gedruckten Teile

Als ein kritischer Aspekt des 3-D-Drucks sind Maßabweichungen in gedruckten Teilen unvermeidlich. Es wurde berichtet, dass die Maßabweichung von 3-D-gedruckten Teilen mittels 3-D-Computertomographie (CT) analysiert wurde [226]. Das CT-Scanning bietet eine hohe Präzision, detaillierte 3-D-Bilder und die Fähigkeit, komplexe innere Strukturen zu messen, wobei Maßabweichungen im Mikrometerbereich messbar sind. Allerdings ist das CT-Scanning teuer, erfordert spezielle Ausrüstung und umfasst eine zeitaufwändige Einrichtung und Verarbeitung, was es für routinemäßige, einfache Messungen unpraktisch macht. Im Gegensatz dazu sind die von uns verwendeten Messschieber kostengünstig und einfach zu bedienen. Mit einer Genauigkeit von 20 bis 40 µm bieten Messschieber eine akzeptable Präzision für die routinemäßige Messung von gedruckten Teilen. Wenn jedoch hochpräzise Messungen und detaillierte 3-D-Bilder komplexer interner und externer Strukturen erforderlich sind, sollte die CT-Scanning-Methode verwendet werden.

Um die Maßabweichungen von gedruckten Teilen aus originalen und recycelten Filamenten zu bewerten, wurde Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm gedruckt. Die Maßabweichungen

wurden geschätzt, indem die Kantenlänge der gedruckten Teile in drei Raumrichtungen gemessen wurde. Abbildung 7-9 zeigt die gedruckten Proben aus dem originalen Filament und extrudierten Filamenten aus neuen Granulaten, gemischten neuen Granulate und recyceltem PLA sowie recyceltem PLA. Tabelle 7-2 listet die gemessene Kantenlänge der gedruckten Teile aus verschiedenen Filamenten und deren Maßabweichungen in Prozent auf. Unerwarteterweise zeigen die Ergebnisse, dass gedruckte Teile aus recyceltem PLA geringere Maßabweichungen aufwiesen als jene aus originalen Filamenten. Dies steht im Gegensatz zu der gängigen Erwartung, dass recycelte Materialien zusätzliche Variabilität einführen und zu größeren Maßabweichungen führen könnten. Ein wesentlicher Beitrag zu diesem Phänomen ist der beobachtete Unterschied im Filamentdurchmesser zwischen originalen und recycelten Materialien. Filamente, die aus recyceltem PLA extrudiert wurden, wiesen einen kleineren Durchmesser auf, was in Verbindung mit einer größeren Durchmesserabweichung scheinbar zu weniger ausgeprägten Maßabweichungen in gedruckten Teilen im Vergleich zu denen aus originalem Filament führte. Zusammenfassend betont die Arbeit das komplexe Zusammenspiel zwischen Filamenteigenschaften, Extrusionsdynamik und Maßgenauigkeit im 3-D-Druck. Die unerwartete Überlegenheit von gedruckten Teilen aus recyceltem PLA in Bezug auf Maßabweichungen unterstreicht die Notwendigkeit einer weiteren Untersuchung der zugrunde liegenden Mechanismen, die das Filamentverhalten und dessen Einfluss auf die Druckqualität steuern.

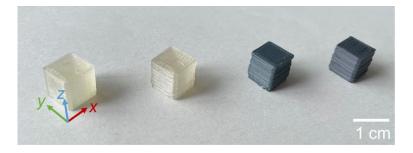


Abbildung 7-9: Gedruckte Würfel unter Verwendung von Filamenten aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. Von links nach rechts: Würfel aus dem originalen Filament, extrudierten Filamenten aus neuen Granulaten, einer Mischung aus neuen Granulaten und recyceltem PLA sowie rein recyceltem PLA.

Tabelle 7-2: Maßabweichungen von gedruckten Würfeln aus neuen und recycelten Filamenten.

	Kantenlänge [mm]			Maßabweichung [%]		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Neues Filament	10,36	10,38	10,79	3,6	3,8	7,9
Neue Granulate	10,48	10,48	10,71	4,8	4,8	7,1
Recyceltes PLA (50 %)	10,27	10,33	10,29	2,7	3,3	2,9
Recyceltes PLA (100 %)	10,30	10,27	10,23	3,0	2,7	2,3

7.3.5 Mechanische Eigenschaften der gedruckten Teile

Die mechanischen Eigenschaften sind entscheidend für die Bewertung der Qualität von 3-Dgedruckten Teilen. Um die Zug- und Biegefestigkeit von gedruckten Teilen aus originalen und recycelten Filamenten zu messen, wurde Zug- und Biegetests an gedruckten Proben durchgeführt. Abbildung 7-10 (a) und (b) zeigen die gedruckten Zug- und Biegeproben, die aus dem originalen Filament, neuen Granulate, PLA-Gemisch und recyceltem PLA hergestellt wurden. Abbildung 7-10 (c) stellt die Spannungs-Dehnungs-Kurve der gedruckten Proben dar. Wie zu sehen ist, führte ein höherer Anteil an recyceltes PLA zu einer geringeren Zugfestigkeit. Gedruckte Proben aus dem originalen Filament und den neuen Granulaten wiesen eine ähnliche maximale Zugfestigkeit von etwa 50 MPa auf. Bei 50 % und 100 % recyceltem PLA verringerte sich die maximale Zugfestigkeit der gedruckten Proben um 15 % auf etwa 43 MPa. Zudem zeigten die gedruckten Proben aus extrudierten Filamenten ein geringeres duktiles Verhalten im Vergleich zu denen aus originalem Filament. Die Dehnung der Proben sank von etwa 11 % bei originalem Filament auf etwa 2 % bei extrudierten Filamenten. Die reduzierte Dehnung der extrudierten Filamente könnte auf das Fehlen von Weichmachern im originalen Filament zurückzuführen sein. PLA ist ein Polymer mit einer niedrigen Dehnungsfähigkeit von etwa 4 % [145]. In dem Zugversuch zeigte das originale Filament, das Weichmacher enthielt, eine Dehnung von über 10 %. Dies liegt daran, dass Filamenthersteller Weichmacher (additive Bindemittel) hinzufügen, um die Flexibilität zu erhöhen. Additive wie Poly(ethylenglycol) (PEG) [137] oder epoxidiertes Karanja-Öl (EKO) [146] wurden in das originale Filament eingearbeitet. Weichmacher erhöhen die Flexibilität und Duktilität von Materialien, indem sie die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Polymerketten verringern. Dies geschieht, weil sich Weichmachermoleküle zwischen die Polymerketten einfügen und deren Beweglichkeit erhöhen.

Abbildung 7-10 (d) zeigt die Biegespannungs-Dehnungs-Kurve der gedruckten Proben. Analog zur maximalen Zugfestigkeit nahm die maximale Biegefestigkeit mit dem steigenden Anteil an recyceltem PLA ab. Zudem sank die Biegedehnung von etwa 4 % bei originalen Filamenten auf etwa 2 % bei vollständig recycelten Filamenten. In Biegetests erfährt das Material eine Kombination aus Zug- und Druckspannungen entlang eines gekrümmten Balkens, was zu einer gleichmäßigeren Spannungsverteilung führt. Die Festigkeit des Materials hängt dabei stärker von den Kohäsionskräften und der zwischenmolekularen Bindung ab, die durch Weichmacher nicht signifikant verbessert werden können. Zudem sind Weichmacher flüssige organische Verbindungen, die nach mehreren Heizzyklen abgebaut werden. Infolgedessen zeigte recyceltes PLA eine geringere Dehnung im Biegetest.

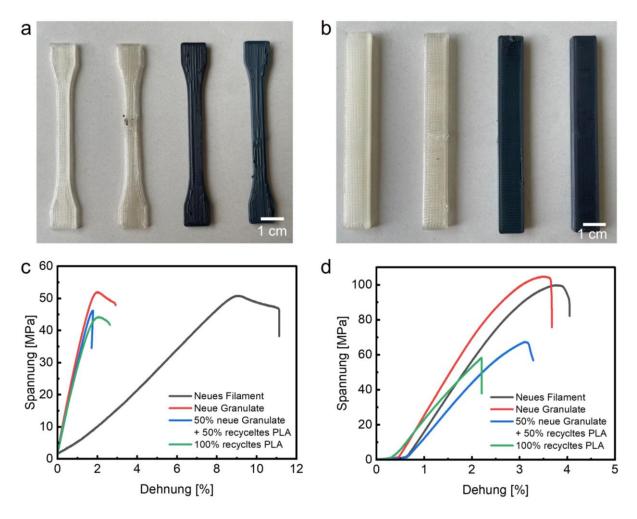


Abbildung 7-10: Gedruckte Proben und ihre mechanischen Eigenschaften. (a) und b) Zug- und Biegeproben aus neuen und recycelten PLA. (c) Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugfestigkeitsprüfung. (d) Spannungs-Dehnungs-Kurven der Biegefestigkeitsprüfung.

Zusammenfassend zeigten die aus recyceltem PLA gedruckten Proben eine verringerte Zugund Biegefestigkeit, was auf die erhöhte Anzahl von Heizzyklen im gesamten Herstellungsprozess zurückgeführt werden kann. In Tabelle 7-3 sind verschiedene Prozesse aufgeführt, die
mit dem Erhitzen beim 3-D-Druck unter Verwendung unterschiedlicher Filamente verbunden
sind. Bei der Verwendung des ursprünglichen Filaments umfassten die Herstellung des Filaments und der Druckprozess zwei Heizzyklen. Für neue Granulate war ein zusätzlicher
Heizzyklus erforderlich, um das Rohmaterial in Granulate zu produzieren. Recyceltes PLA hingegen durchlief einen zusätzlichen Heizzyklus bei fehlgeschlagenen Druckversuchen. Frühere
Forschungen haben nachhaltige additive Fertigung unter Verwendung von ABS [227] und
PETG [228] untersucht und sich dabei auf neue Granulate konzentriert, um die Beziehung
zwischen Heizzyklen und zerkleinerten extrudierten Filamenten aus neuen Granulate zu analysieren. In dieser Arbeit wurde recycelte PLA-Granulate verwendet, die aus tatsächlichen Abfallquellen wie fehlgeschlagenen Drucken, fehlerhaften Teilen und Restmaterialien gewonnen
wurden – also echten Abfällen aus realen Anwendungen. Dieses recycelte PLA durchlief im

Vergleich zu den zerkleinerten extrudierten Filamenten aus neuen Materialien einen zusätzlichen Heizzyklus. Abbildung 7-11 (a) zeigt die Zug- und Biegefestigkeit der gedruckten Proben in Abhängigkeit von der Anzahl der während des gesamten Herstellungsprozesses erforderlichen Heizzyklen. Materialien, die drei Heizzyklen durchliefen (neue Granulate), erreichten 98 % der Zugfestigkeit und 89 % der Biegefestigkeit des ursprünglichen Filaments. Materialien, die vier Heizzyklen durchliefen (recyceltes PLA), erreichten 82 % der Zugfestigkeit und 69 % der Biegefestigkeit des ursprünglichen Filaments. Die Heizzyklen führten zu einer signifikanten Reduktion der Biegefestigkeit und Duktilität.

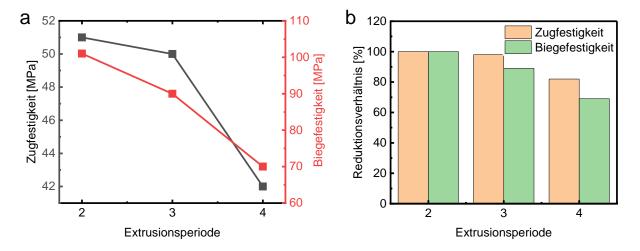


Abbildung 7-11: Einfluss der Heizzyklen auf die mechanischen Eigenschaften der gedruckten Teile. (a) Gemessene Zugfestigkeit und Biegefestigkeit der gedruckten Proben in Abhängigkeit von der Anzahl der Heizzyklen. (b) Reduktionsverhältnis von Zugfestigkeit und Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Heizzyklen.

Tabelle 7-3: Heizzyklen von gedruckten Teilen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien.

Heizzyklen	Neues Filament	Neue Granulate	Recyceltes PLA
1	Produktion (Filament)	Produktion (Granulate)	Produktion (Filament)
2	3-D-Drucken	Filamentextrusion	Fehler-Drucken
3		3-D-Drucken	Filamentextrusion
4			3-D-Drucken

Um die Ursache für die Festigkeitsreduktion bei gedruckten Teilen aus recyceltem PLA zu untersuchen, wurde eine TGA und eine DSC durchgeführt. Abbildung 7-12 (a) zeigt den verbleibenden PLA-Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Filamente. Je häufiger das Material verarbeitet wurde, desto früher begann es, Masse zu verlieren. Das Filament aus 100 % recyceltem PLA begann bereits bei etwa 160 °C mit dem Masseverlust, früher als andere Materialien. Allgemein verloren die Filamente aus recyceltem PLA ihre Masse langsamer als die aus neuem PLA. Materialien, die 1-2-mal verarbeitet wurden, verloren ihre Masse vollständig bei etwa 380 °C. Das Filament aus 100 % recyceltem PLA, das viermal

verarbeitet wurde, verlor seine Masse vollständig erst bei etwa 480 °C. Es wurde berichtet, dass mit zunehmender Anzahl an Heizzyklen die Glasübergangstemperatur (T_g) von Polymeren sinkt und sich in Richtung niedrigerer Temperaturen verschiebt [229]. Abbildung 7-12 (b) zeigt ein vergleichbares Phänomen. Ein Schmelzpunkt (T_m) wurde im Temperaturbereich von 130 bis 160 °C festgestellt. Mit zunehmender Anzahl an Heizzyklen verschob sich der T_m in Richtung niedrigerer Temperaturen, was darauf hindeutet, dass das neue Material eine thermisch stabilere Struktur besitzt als Materialien, die häufiger recycelt wurden. Erhöhte Heizzyklen verringern die Kristallisation von PLA. Aufgrund des häufigeren Recyclings und längerer Heizphasen kam es zu Brüchen in den Makromolekülketten, wodurch weniger Wärme benötigt wurde, um Bewegung während des Heizprozesses zu induzieren. Nach mehreren Reextrusionszyklen erfährt das PLA-Polymer eine Reduzierung des Molekulargewichts. Das verringerte Molekulargewicht schwächt die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften. Ein ähnliches Muster ist auch bei der Zersetzungstemperatur (T_d) zu erkennen, bei der die Kurven mit zunehmender Anzahl an Heizzyklen eine Abnahme der Endothermie aufweisen. Das instabile thermische Verhalten, das in der thermischen Analyse des recycelten PLA beobachtet wurde, beeinflusste folglich auch seine mechanischen Eigenschaften.

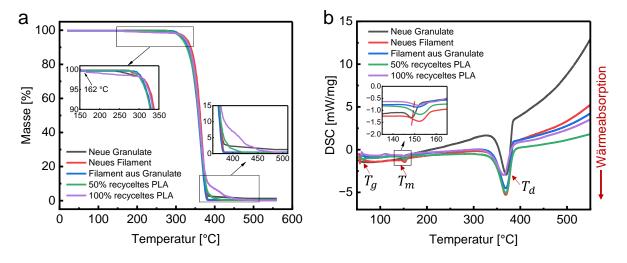


Abbildung 7-12: Thermische Charakterisierung des Filaments aus neuem und recyceltem PLA. (a) TGA. (b) DSC.

7.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde den Einsatz von recycelten Materialien in der additiven Fertigung mittels FFF/MEX untersucht. Recycelte Materialien, insbesondere recyceltes PLA aus dem 3-D-Drucklabor, wurden zerkleinert und anschließend zu Filament extrudiert. Darüber hinaus wurden Filamente, die aus neuen Granulaten und einem Gemisch aus 50 % neuen Granulate und 50 % recyceltem PLA extrudiert wurden, mit dem neuen Filament verglichen.

Es wurde festgestellt, dass vollständig recyceltes PLA bei erhöhten Extrusionstemperaturen und Extrusionsgeschwindigkeiten extrudierbar war. Filamente aus neuen Granulaten und recyceltem PLA wiesen einen ähnlichen Durchmesser wie das neue Filament auf. Jedoch erforderten Filamente aus vollständig recyceltem PLA eine um etwa 20 % höhere Drucktemperatur als das neue Filament.

Das neue Filament und Filamente aus neuen Granulaten zeigten eine glatte Oberfläche mit einer Oberflächenrauheit von etwa $0.7~\mu m$. Mit 50~% und 100~% recyceltem PLA wurden die Filamentoberflächen deutlich rauer, mit einer Oberflächenrauheit von etwa 2.4~ bzw. $32.5~\mu m$. Ähnlich erhöhte sich die Oberflächenrauheit der gedruckten Teile von 4.8~ auf 14.8~ μm , je mehr recyceltes PLA verwendet wurde.

Bei der Messung der mechanischen Eigenschaften der gedruckten Proben wurde festgestellt, dass recyceltes PLA etwa 85 % der maximalen Zugfestigkeit und 60 % der maximalen Biegefestigkeit des neuen Filaments aufwies. Der abnehmende Trend der mechanischen Eigenschaften bei recyceltem PLA könnte auf wiederholte Erhitzungsprozesse zurückgeführt werden, bei denen es durch thermomechanische Degradation zu einer Spaltung der Molekülketten kam. Die Zugabe von Stabilisatoren und/oder Weichmachern in das recycelte Filament könnte die mechanischen Eigenschaften der gedruckten Teile verbessern.

8 Entwicklung des CuSn10-Biopolymer-Verbundfilaments

Diese Arbeit wurde bereits in Wei et al. (2025) veröffentlicht.

X. Wei, A. Müller-Köhn, R. Bähr, H. Becker, Novel metal/biopolymer composite filaments for extrusion-based additive manufacturing using CuSn10 as example, Composites Part B: Engineering (2025). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112468

8.1 Einleitung

Ein innovatives, breit anwendbares Metall-Biopolymer-Verbundfilament mit einem hohen Metallfüllgrad von 65 Vol.-% wurde für die additive Fertigung (AM) mittels Materialextrusion (MEX) entwickelt, um erfolgreich gesinterte Metallteile herzustellen. Im letzten Jahrzehnt hat die MEX an Popularität als Methode zur AM von Metallteilen gewonnen, insbesondere für die Herstellung von sogenannten Grünteilen, aufgrund ihrer Flexibilität und Kosteneffizienz. Um hochwertige Eigenschaften der Metallteile zu erreichen, müssen speziell angepasste Ausgangsmaterialien für den MEX-Prozess bereitgestellt werden. Die Entwicklung von Verbundfilamenten mit dem erforderlichen hohen Metallanteil und MEX-kompatiblen Bindemittelmatrizen war jedoch bisher begrenzt.

In dieser Arbeit wurde ein Metall-Biopolymer-Verbundfilament auf Basis von CuSn10-Metallpulver mit einem Anteil von 65 Vol.-% entwickelt, kombiniert mit zwei neuartigen Bindemittelmatrizen: Die erste bestand aus den Bindemitteln Polylactide (PLA) und Acetyltributylcitrat
(ATBC), während die zweite PLA, Butendiol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH) und ATBC als
Weichmacher kombinierte. Die Bindemittelkomponenten sind biokompatibel und umweltfreundlich. Die Grünteile wurden erfolgreich mittels MEX gedruckt und anschließend durch
thermische Entbinderung und Sintern in offener Atmosphäre weiterverarbeitet. Sowohl die Entbinderungs- als auch die Sinterprozesse verliefen erfolgreich und umweltfreundlich. Die Filamente und die resultierenden Metallteile wurden umfassend charakterisiert.

Diese Arbeit ist von Bedeutung für die Metallherstellung mittels MEX, wobei CuSn10-Pulver als Modell verwendet wurde. Sie zeigt ein verbessertes Metallpulververhältnis von 65 Vol.-% und untersucht neuartige biobasierte Bindemittelmatrizen, die potenziell auch auf andere Metalle anwendbar sind.

8.2 Materialien und Vorgehensweise

8.2.1 Materialien

Abbildung 8-1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Das CuSn10-Pulver, bezogen von m4p™ Brz10 (m4p material solutions, Magdeburg, Deutschland), wurde in allen

Experimenten in einer Konzentration von 65 Vol.-% eingesetzt. Dieses Pulver hat eine Dichte von 8,7 g/cm³ und eine Schüttdichte von 5,3 g/cm³. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) des FEI XL30 ESEM-Systems (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) zeigt, dass das Pulver 11,56 Gew.-% Zinn (Sn) enthält siehe Abbildung 4-1, wobei über 90 % der Partikel kleiner als 45 μ m sind. Die PLA-Granulate, bezogen von colorFabb B.V. (Belfeld, Niederlande), haben eine Dichte von 1,24 g/cm³ und bestehen aus einer Molekülkette mit sich wiederholenden Milchsäureeinheiten $C_{20}H_{34}O_8$. Die Partikelgröße lag zwischen 2 mm und 4 mm, was sie für den Extruder geeignet machte. Das BVOH, ein Copolymer bestehend aus zwei sich wiederholenden Einheiten $(C_4H_6O_2)_n$ und $(C_2H_4O)_m$, wurde von Ultrafuse® (BASF Forward AM, Emmen, Niederlande) geliefert und hat eine Dichte von 1,14 g/cm³. Sowohl PLA als auch BVOH, die in fester Form vorlagen, dienten als die Hauptbindemittel in dieser Arbeit. Zusätzlich wurde ATBC (Tributyl-O-acetylcitrat), ein Weichmacher in flüssiger Phase mit der chemischen Formel $C_{20}H_{34}O_8$ und einer Dichte von 1,05 g/cm³, von Sigma Aldrich Co Ltd (Irvine, UK) bezogen und zur Verbesserung der Flexibilität des Bindemittelsystems eingesetzt.

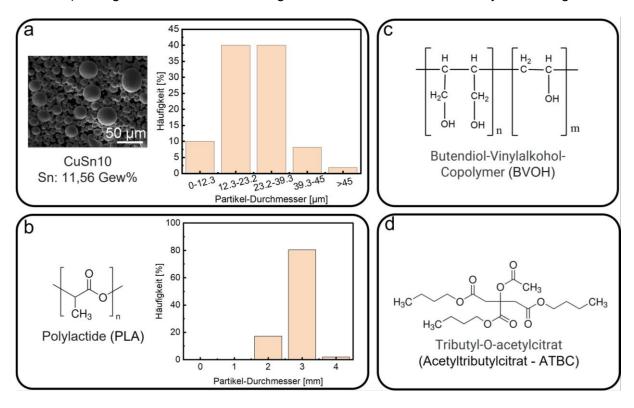


Abbildung 8-1: Eigenschaften der Rohmaterialien. (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung des CuSn10-Pulvers. (b) Chemische Formel und Partikelgrößenverteilung von PLA-Granulaten. (c) Chemische Formel von BVOH, verwendet als Feststoff. (d) Chemische Formel von ATBC, verwendet als Flüssigkeit.

8.2.2 Vorbereitung der Ausgangsmaterialien und Filamentextrusion

CuSn10-Pulver (Brz) mit einem Anteil von 65 Vol.-% wurde mit unterschiedlichen Anteilen von PLA, BVOH und ATBC in einem Plastograph Brabender Kneter (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Deutschland) gemischt, siehe Abbildung 8-2 (a). Die Materialzusammensetzungen für die Herstellung der Filamente sind in Tabelle 8-1 dargestellt. In den Experimenten 1 bis 3 wurde geplant, CuSn10-Pulver mit PLA und ATBC in Anteilen von 0 Vol.-%, 5 Vol.-% und 10 Vol.-% zu mischen. In den Experimenten 4 bis 6 wurde geplant, CuSn10-Pulver mit PLA, BVOH und ATBC in Anteilen von 5 Vol.-%, 7,5 Vol.-% und 10 Vol.-% zu mischen. Das Verhältnis von PLA zu BVOH betrug 1:1,5. Die Mischtemperatur betrug 175 °C, und die Mischzeit betrug 1 Stunde. Nach dem Mischen wurden die Materialien in einer Fritsch Pulverisette 19 (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) zu Granulaten zerkleinert. Die CuSn10-Polymer-Verbundfilamente wurden mit einem Extruder Noztek Touch (Noztek, Shoreham, UK) extrudiert. Der Extruder war mit einer eigens entwickelten Abkühlungs-, Transfer- und Durchmessermessvorrichtungseinheiten ausgestattet, die mit einem digitalen Messgerät (Autoutlet, Guangzhou, China) versehen war, sowie einer Aufwicklungseinheit, angetrieben von einem Nema 17 Schrittmotor Modell 42STH47-1684A (Jugetek, Shanghai, China) und einem Arduino Mega 2560 Rev3 (Arduino SRL, Turin, Italien). Die Extrusionstemperatur betrug 165 °C und die Extrusionsgeschwindigkeit 10 mm/min. Der Arbeitsablauf für die Filamentproduktion ist in Abbildung 8-2 (b) dargestellt.

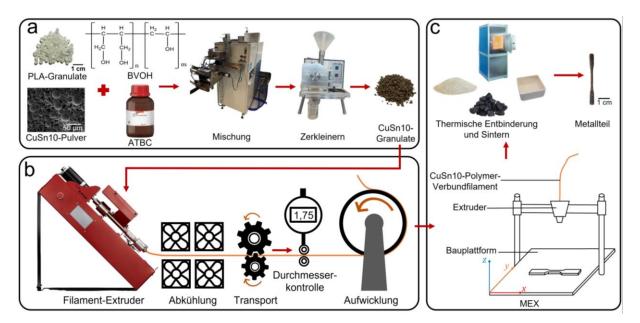


Abbildung 8-2: Experimenteller Prozessablauf für die extrusionsbasierte Produktion von CuSn10. (a) Vorbereitung des Ausgangsmaterials. (b) Filamentherstellung. (c) Herstellung von Metallteilen durch MEX, thermische Entbinderung und Sintern.

Tabelle 8-1: Versuchsaufbau: Materialzusammensetzungen für die Herstellung der Verbundfilamente. Eine Nomenklatur als Abkürzung für die Probenzusammensetzung wird verwendet. (CuSn10: Brz, BVOH: B, PLA: P, ATBC: A, Zahlen geben den Vol.-% von ATBC an).

Nomenklatur	Brz	вуон	PLA	ATBC
Nomenkiatur	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%
BrzPA0	65	-	35	0
BrzPA5	65	-	30	5
BrzPA10	65	-	25	10
BrzPBA5	65	18	12	5
BrzPBA7,5	65	16,5	11	7,5
BrzPBA10	65	15	10	10

8.2.3 Herstellung der Proben

Für den Druckprozess wurde einen Prusa i3 MK3 Desktop-3-D-Drucker (Prusa Research verwendet, Prag, Tschechische Republik) gemäß dem standardmäßigen PLA-MEX-Verfahren, wie in Abbildung 8-2 (c) gezeigt. Die entsprechenden Druckparameter sind in Tabelle 8-2 aufgeführt. Um das CuSn10-Biopolymer-Verbundmaterial zu verarbeiten, wurde eine Stahldüse verwendet. Um Materialstaus zu vermeiden, wurde eine Düse mit einem Durchmesser von 0,6 mm und einer Schichtdicke von 0,2 mm für den MEX-Druck ausgewählt. Da die Bindemittelmatrix aus PLA und BVOH bestand, wurden für die Düse und das Druckbett die für PLA typischen Drucktemperaturen von 60 °C eingestellt. Um nach dem Sinterprozess die maximale Dichte zu gewährleisten, wurde für die Grünteile eine Fülldichte von 100 % verwendet. Alle Druckparameter wurden basierend auf der vorherigen Arbeit [6] optimiert und für das Drucken der Filamente der aktuellen Arbeit angepasst. Für grundlegende Tests der Druckfähigkeit wurden einfache Zugproben gemäß der DIN EN ISO 527-2: 2012-06 1BB [156] konstruiert, mit einer Gesamtlänge L_t von 50 mm, einer Grifflänge h von 12,5 mm, ein Dicke a_0 von 2 mm, einer Griffbreite B von 4,2 mm und einer Prüfabschnittsbreite b_0 von 2,2 mm, wie in Abbildung 8-3 (a) dargestellt.

Tabelle 8-2: 3-D-Druckparameter, die während der MEX-Verarbeitung der CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente verwendet wurden.

Variable	Wert	Einheit
Düsedurchmesser	0,6	mm
Drucktemperatur	215	°C
Bauplattformtemperatur	60	°C
Schichthöhe	0,2	mm
Füllung	100	%

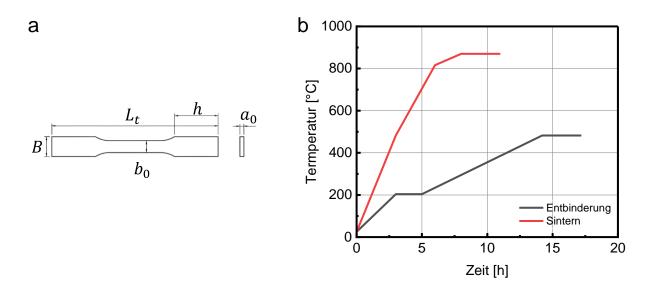


Abbildung 8-3: (a) Abmessungen der Zugproben gemäß Norm DIN EN ISO 527-2 1BB. (b) Wärmebehandlungsschema für thermische Entbinderung und Sintern. Hinweis: Die Prozesse des Entbinderung und Sinterns werden nacheinander durchgeführt, mit zwischengeschalteter Abkühlung auf Raumtemperatur.

Nach dem Drucken durchliefen die Grünteile die thermische Entbinderungs und Sintern, wie in Abbildung 8-2 (c) dargestellt. Während der thermischen Entbinderung wurden die Grünteile in einem Aluminiumoxidtiegel eingebettet, der mit Quarzsand gefüllt war, um ihre Form zu bewahren. Es wurde ein zweistufiger Entbinderungsansatz verwendet. Da PLA bei Temperaturen über 350 °C und BVOH bei Temperaturen über 480 °C verdampft [119, 128, 153], fand der Großteil der Entbinderung in der zweiten Phase statt. Wie in der schwarzen Kurve in Abbildung 8-3 (b) gezeigt, wurde der Ofen zunächst von Raumtemperatur auf 204 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 0,5 °C/min schrittweise auf 482 °C erhöht und für weitere 3 Stunden gehalten, um die Entbinderung abzuschließen. Laut der vorherigen Arbeit [6] war eine Aufheizrate von 0,5 °C/min die optimale Entbindungsrate und führte zu den besten Metallteilen. Nach der Entbinderung wurde der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei Quarzsand und überschüssiger Kohlenstoff die Teile bedeckten, um Oxidation zu verhindern. Die rote Kurve in Abbildung 8-3 (b) zeigt das thermische Sintern, bei dem das System schrittweise auf 485 °C, dann auf 816 °C und schließlich auf die Sintertemperatur von 870 °C aufgeheizt wurde, wobei jede Phase von einer Haltezeit von 3 Stunden gefolgt wurde.

8.2.4 Charakterisierung der Filamente

Die Oberflächenrauheit wurde mit dem Talysurf PGI-800 (AMETEK Taylor Hobson, Berwyn, USA) gemäß den DIN EN ISO 4287: 2010-07 [220] bewertet. Zusätzlich wurden die Abmessungen des PTFE-Schlauchs und des Hotends im MEX-Extruder festgelegt, um

Verstopfungen zu verhindern. Filamente mit einem zu großen Durchmesser können den PTFE-Schlauch und das Hotend verstopfen. Der Abstand zwischen den Extruderzahnrädern lässt Filamente mit einem Durchmesser von etwa 1,75 mm passieren, weshalb die Filamente einen Durchmesser von 1,75 ± 0,05 mm beibehalten müssen, um optimal drucken zu können. Der Durchmesser jedes extrudierten Filaments wurde mit einem Messschieber (Spurtar, Guangzhou, China) gemessen. Um die Flexibilität der Filamente zu bewerten, wurde eine Pyramide mit variierenden Radien entworfen (siehe Abbildung 8-4). Die Pyramide hatte Radien von 2,5 mm bis 125 mm, und jedes Filament wurde an den Schichten vom größten bis zum kleinsten Radius befestigt. Für jeden Test wurde ein neues Filament verwendet, und die Ergebnisse zur Flexibilität wurden durch wiederholte Tests überprüft. Der Radius der Schicht, bei der das Filament brach, wurde dokumentiert, um die Flexibilität zu beurteilen. Die Viskosität des Filaments wurde mit einem Rosand RH10-100 Kapillarrheometer (NETZSCH Pumpen & Systeme GmbH, Waldkraiburg, Deutschland) gemessen. Die Messung erfolgte mit einer Düsendurchmesser von 1,8 mm, einer Testgeschwindigkeit von 10 mm/min und einer Scherrate von 47,3 s⁻¹. Das Material wurde mit einer Geschwindigkeit von 7,16 mm/min zugeführt und bei einer Temperatur von 165 °C und einem Druck von 1 MPa getestet. Die thermischen Eigenschaften der Filamente wurden mittels Thermogravimetrie (TGA) und Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) mit einem TGA/SDTA 851 Gerät (Mettler Toledo AG, Greifensee, Schweiz) charakterisiert. Filamente mit einem Gewicht von 5 bis 13 mg wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Extrusionsmultiplikator von 20,0 ml/min von 25 °C auf 560 °C mit einer Rate von 10 °C/min erhitzt. Diese Analyse konzentrierte sich auf die Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen. Die Rohmaterialien PLA und BVOH wurden ebenfalls separat getestet. Die Querschnitte der Filamente wurden mit Schleifpapier von 360 µm und 2500 µm geschliffen und mit Schleifmitteln von 3 µm und 1 µm poliert. Diese polierten Querschnitte wurden dann unter einem KEYENCE VHX-5000 Digitalmikroskop (Keyence Corporation of America, Elmwood Park, NJ, USA) untersucht, um die Homogenität und Partikelgrößenverteilung des CuSn10-Pulvers zu beobachten. Weitere Analysen zur Morphologie des Binders und seines Benetzungsverhaltens mit CuSn10 wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des FEI XL30 ESEM Systems (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) durchgeführt.

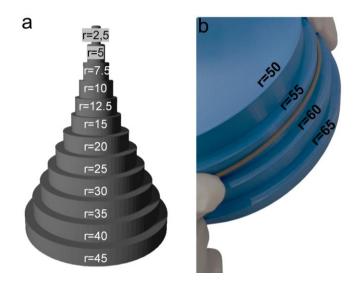


Abbildung 8-4: Methode zur Analyse der Flexibilität von Filamenten. (a) Ein Teil des CAD-Modells einer Pyramide mit variierenden Radien von 2,5 bis 125 mm. (b) Beispiel für einen Flexibilitätstest von Filamenten unter Verwendung eines Pyramidenteils mit Radien von 50 bis 65 mm: Jedes Filament wurde an den Schichten vom größten bis zum kleinsten Radius befestigt. Die Radien sind in mm angegeben.

8.2.5 Charakterisierung der Proben

Die Dichte der Filamente und ihrer hergestellten Metallteile wurde mit dem Densimeter Mk2200 (MK Industrievertretungen GmbH, Stahlhofen am Wiesensee, Deutschland) bestimmt. Die Massendichte ρ der Probe wurde basierend auf der Probenmasse m_s und dem verdrängten Flüssigkeitsvolumen, welches dem Probenvolumen V_s entspricht, berechnet. Die Berechnung der Dichte ρ erfolgt durch

$$\rho = \frac{m_s}{V_s} \tag{8-1}$$

Maßabweichungen und Schrumpfung treten naturgemäß in Grünteilen und Metallteilen während des Sinterns im AM-prozess auf. Die effektive Kontrolle dieser Faktoren ist entscheidend, insbesondere bei Anwendungen, bei denen präzise Größe und Geometrie wichtig sind. Um diese Parameter zu bewerten, wurden die Abmessungen a_0 , b_0 , B und L_t der Zugproben sowohl nach dem Drucken als auch nach dem Sintern mit einem Messschieber (Spurtar, Guangzhou, China) gemessen. Diese Messungen ermöglichten die Bewertung der Maßabweichungen und der Schrumpfung. Der Zugfestigkeitstest wurde mit der TIRATEST 28100 Prüfmaschine (TIRAtest GmbH, Schalkau, Deutschland) gemäß DIN EN ISO 6892-1: 2019-06 [158] durchgeführt, wobei die Traversengeschwindigkeit auf 1 mm/min eingestellt war. Die Querschnitte der Metallteile wurden geschliffen, poliert und anschließend unter einem KEYENCE-Digitalmikroskop untersucht, um die Porosität zu analysieren.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Extrudierbarkeit und Druckfähigkeit der Filamente

Die Ausgangsmaterialien mit 65 Vol.-% CuSn10-Pulver und verschiedenen Bindemittelmatrizen wurden zu Filamenten extrudiert und anschließend für den Druck verwendet. Ihre Extrudierbarkeit und Druckbarkeit sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst. Bei der Bewertung der Extrudierbarkeit gilt ein Ausgangsmaterial als **zulässig**, wenn es zu einem Verbundfilament von mindestens einem Meter Länge extrudiert werden kann, wobei ein gleichmäßiger Durchmesser von 1,75 ± 0,05 mm ohne Bruch und mit ausreichender Flexibilität aufrechterhalten wird. Werden diese Kriterien nicht erfüllt, gilt das Ausgangsmaterial als nicht extrudierbar. Für die Druckbarkeitsbewertung gilt ein Filament als zulässig, wenn es den gesamten Druckprozess abschließt, ohne im Druckerhotend zu brechen oder Düsenverstopfungen zu verursachen. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, gilt die Druckbarkeit als **nicht zulässig**. Materialien, die nicht extrudierbar sind, sind von Natur aus nicht druckbar.

Tabelle 8-3: Ergebnisse zur Extrudierbarkeit und Druckbarkeit von sechs Ausgangsmaterialien. Extrudierbarkeit – zulässig: Das Ausgangsmaterial kann zu einem Verbundfilament mit einer Mindestlänge von einem Meter extrudiert werden, wobei ein gleichmäßiger Durchmesser von 1,75 ± 0,05 mm erhalten bleibt, ohne Bruch und mit ausreichender Flexibilität. Druckbarkeit – zulässig: Das Filament durchläuft den gesamten Druckprozess, ohne im Druckerhotend zu brechen oder Düsenverstopfungen zu verursachen. Nicht zulässig: Die Kriterien werden nicht erfüllt.

Probe	Extrudierbarkeit	Druckbarkeit
BrzPA0	Nicht zulässig	-
BrzPA5	Zulässig	Zulässig
BrzPA10	Zulässig	Zulässig
BrzPBA5	Zulässig	Zulässig
BrzPBA7,5	Zulässig	Zulässig
BrzPBA10	Zulässig	Nicht zulässig

Hinweis: Ergebnisse basieren auf unserem vordefinierten Rahmen für die Extrudierbarkeit (Extrusionstemperatur von 165 °C, Extrusionsgeschwindigkeit von 10 mm/min) und die Druckbarkeit (Drucktemperatur von 215 °C).

Das als BrzPA0 bezeichnete Gemisch, das keinen Weichmacher enthielt, war nicht extrudierbar, und das als BrzPBA10 gekennzeichnete Filament war nicht druckbar. Das Ausgangsmaterial zeigte eine ausgeprägte Sprödigkeit. Diese Problematik wird durch die REM-Aufnahmen in Abbildung 8-5 verdeutlicht, die zeigen, dass die Bindemittelmorphologie in BrzPA0 geschichtete und lamellenartige Strukturen bildet. Diese Strukturen weisen von Natur aus schwachen Bindungen auf, wodurch das Filament entlang dieser Schichten leicht bricht. Darüber

hinaus wurde in dieser Arbeit der Metallpulveranteil auf 65 Vol.-% erhöht. Da CuSn10 ein Schwermetall mit einer Dichte von 8,7 g/cm³ ist, erfordert es eine Bindemittelmatrix, die in der Lage ist, ein erhebliches Gewicht an Metallpartikeln aufzunehmen. Daher ist die Zugabe eines Weichmachers unerlässlich, um die Flexibilität und die strukturelle Integrität des Verbundfilaments zu verbessern.

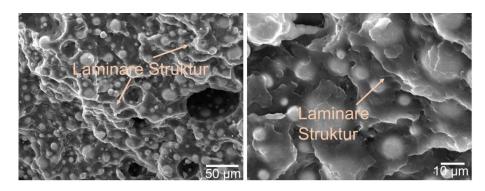


Abbildung 8-5: REM-Aufnahmen im Sekundärelektronenkontrast einer Bruchfläche des BrzPA0-Ausgangsmaterials. Metallpartikel sind im reinen PLA eingebettet. Die geschichtete und lamellenartige Struktur des Bindemittels ist erkennbar, wobei die Kanten der Lamellen durch Pfeile hervorgehoben sind.

Frühere Forschungen verwendeten häufig die Bindemittelmatrix aus Paraffinwachs-Polyethylen-Stearinsäure (PW-PE-SA), um Metall-Polymer-Verbundfilamente herzustellen. Wie bereits erwähnt, fungiert SA als Tensid für keramisches Pulver, ist jedoch für Metallpulver nicht notwendig. Weichmacher werden Kunststoffen hinzugefügt, um die Flexibilität, Glätte und Verarbeitbarkeit zu verbessern, indem sie die Polymerketten voneinander trennen, ihre Beweglichkeit erhöhen und die Sprödheit, insbesondere bei kalten Bedingungen, verringern [138]. Dies verbessert die Verarbeitbarkeit und verlängert die Lebensdauer des Materials. Reines PLA hat typischerweise eine Dehnung von etwa 4 % bis 6 % [145], und Arbeiten haben gezeigt, dass das Hinzufügen von Fremdstoffen die Flexibilität verringert und Verbunde spröder macht. Frühere Forschungen haben jedoch gezeigt, dass das Hinzufügen von Weichmachern wie Öl, Polyethylenglykol (PEG) oder ATBC zu PLA-basierten Verbundstoffen mit Komponenten wie PHB oder Holzfasern die Flexibilität verbessert [130, 134, 137, 141]. Hasib et al. [17] entwickelten ein Ni-Cu/PLA-Verbundfilament mit bis zu 61,9 Vol.-% Metallpulver, wobei die spezifischen Zusatzstoffe im Bindemittel nicht näher erläutert wurden, was Zweifel daran aufwirft, ob das Filament bei einem so hohen Metallanteil flexibel blieb. Darüber hinaus fehlte in vielen früheren Arbeiten die Einbeziehung von Weichmachern in Metall-Polymer-Verbundfilamenten. Diese Arbeit ist bedeutend, da sie den Unterschied zwischen Metall-Polymer-Verbundfilamenten mit und ohne Weichmacher aufzeigt. Filamente, die ausschließlich aus Metallpulver und PLA hergestellt wurde, wiesen eine spröde, laminare Struktur auf, was die Bedeutung von

Weichmachern hervorhebt. Diese Erkenntnisse sind auch auf andere Bindemittelmatrizen anwendbar, wie beispielsweise solche, die PLA und BVOH verwenden.

8.3.2 Eigenschaften der Filamente

Abbildung 8-6 (a) zeigt den Einfluss unterschiedlicher ATBC-Gehalte auf die mittlere Oberflächenrauheit von drei Proben extrudierter Filamente. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Ergebnisse. Als der ATBC-Gehalt in den Ausgangsmaterialien, die CuSn10-Pulver und PLA enthielten, von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-% erhöht wurde, lag die Oberflächenrauheit im Bereich von 31,5 µm bis 33,5 µm. Ahnlich verhielt es sich bei den Ausgangsmaterialien mit BVOH: Die Zugabe von ATBC von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-% führte zu einer Erhöhung der Oberflächenrauheit von 5,24 µm auf 24,67 µm. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenrauheit mit höheren ATBC-Verhältnissen tendenziell zunimmt, während die Einbeziehung von BVOH zu einer Reduzierung der Oberflächenrauheit führt. Der Filamentdurchmesser ist eine entscheidende Eigenschaft für MEX, da er die Präzision und Qualität des 3-D-Drucks direkt beeinflusst. Ein konsistenter Filamentdurchmesser gewährleistet, dass das Material gleichmäßig durch die Düse extrudiert wird, was präzise Schichten und eine höhere Druckqualität zur Folge hat. Durchmesserabweichungen können zu Düsenblockaden, ungleichmäßiger Materialextrusion und damit zu Fehlern im Druck führen. Die Toleranz des Filamentdurchmessers beim 3-D-Druck ist entscheidend, um eine konsistente Druckqualität sicherzustellen. Filamenthersteller streben typischerweise eine Durchmessertoleranz von 1,75 \pm 0,05 mm an.

Die Oberflächenrauheit des Filaments ist eine wichtige Eigenschaft, die verschiedene Aspekte seiner Funktionalität und Anwendung beeinflusst. Eine rauere Oberfläche kann die Haftung zwischen den Schichten beim 3-D-Druck verbessern, was zu stärkeren und stabileren Endprodukten führt. Darüber hinaus kann die Oberflächenrauheit beeinflussen, wie das Filament mit der Extruderdüse interagiert, was die Druckqualität und Konsistenz betreffen [230]. In Anwendungen, in denen die Oberflächenstruktur wichtig ist, wie in der Medizintechnik oder bei Präzisionsbauteilen, ist die Kontrolle der Rauheit sowohl für die Leistung als auch für die Ästhetik entscheidend. In dieser Arbeit führte eine Erhöhung des Gehalts an Weichmacher ATBC zu einer höheren Oberflächenrauheit. Dieser Effekt wurde auch von Stachowiak et al. [231] festgestellt, die erklären, dass Weichmacher sowohl das Basispolymer als auch das Verbundmaterial unterschiedlich beeinflussen. Während das Hinzufügen von Weichmachern die mechanischen Eigenschaften, wie die Dehnung, verbessert, erhöht es auch die Oberflächenrauheit. Insbesondere führte die Zugabe von ATBC zu bemerkenswerten Veränderungen in der Oberflächenmorphologie von PLA-BVOH-Blendungen, was zu einer stärker gefalteten Oberfläche mit Hohlräumen führte. Eine hohe Oberflächenrauheit in diesem Fall deutet auf eine schlechte Mischbarkeit zwischen den Blendkomponenten hin, da ATBC die Bildung von

Wasserstoffbrücken störte. Je mehr ATBC hinzugefügt wurde, desto größer waren die Unlöslichkeit und die Oberflächenrauheit.

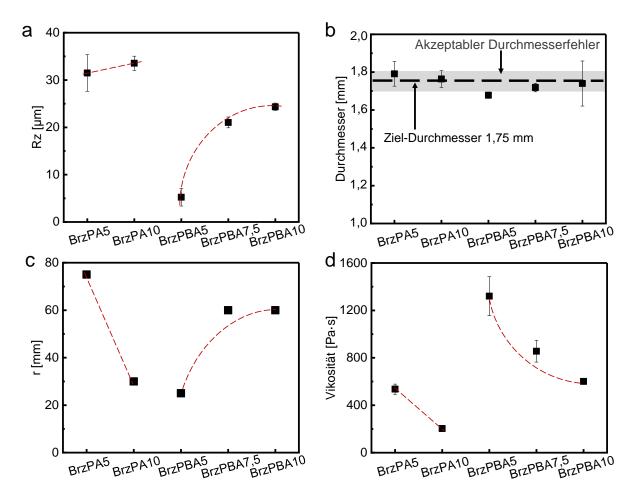


Abbildung 8-6: Eigenschaften des Filaments. (a) Oberflächenrauheit. (b) Durchmesser mit dem akzeptablen Bereich der Durchmesservariation in Grau und dem angestrebten Durchmesser als gestrichelte Linie. (c) Flexibilität der Filamente. (d) Viskosität der Filamente. Die Balken stellen den Standardfehler dar. Hinweis: Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Orientierungshilfe.

Abbildung 8-6 (b) zeigt die mittleren Durchmesser der extrudierten Filamente, die aus 10 verschiedenen Positionen des Filaments ermittelt wurden. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die Durchschnittswerte für jeden Filamenttyp innerhalb des Fehlerbereichs liegen und alle konsistente Durchmesserfehler aufweisen. Alle Filamente wiesen einen durchschnittlichen Durchmesser nahe 1,75 mm auf. Die Zugabe des Weichmachers zeigt keinen klaren Trend bezüglich der Fehlerbeeinflussung. Allerdings gibt es bei steigendem Weichmacheranteil eine leichte Veränderung des durchschnittlichen Durchmessers der Filamente. Für Filamente, die mit CuSn10 und PLA hergestellt wurden, reduzierte sich der mittlere Durchmesser bei einer Erhöhung des ATBC-Gehalts von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-%. Im Gegensatz dazu vergrößerte sich

der mittlere Durchmesser der Filamente aus CuSn10, PLA und BVOH mit steigendem ATBC-Gehalt.

Abbildung 8-6 (c) zeigt die Flexibilität der extrudierten Filamente. Wie bereits erwähnt, war das Filament ohne Weichmacher (BrzPA0) spröde und hatte keine Flexibilität, was als ∞ bezeichnet wird. Für das mit CuSn10 und PLA gemischte Filament verbesserte sich die Flexibilität beim Anstieg des ATBC von 0 Vol.-% auf 10 Vol.-% von ∞ auf 30 mm. Für das aus PLA und BVOH bestehende Filament hingegen verringerte sich die Flexibilität bei einer Erhöhung des ATBC von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-%, wobei der Wert von 25 mm auf 65 mm anstieg.

8.3.3 Viskositätsanalyse und thermische Analyse

Abbildung 8-6 (d) zeigt die Viskositätsmessungen der fünf Ausgangsmaterialien bei einer Temperatur von 165 °C und einem Druck von 1 MPa, mit einer Scherrate von 47,3 s⁻¹. Die rheologischen Eigenschaften eines Materials sind entscheidend für die Entwicklung eines optimalen Druckprozesses, da sie das Verhalten des Materials während der Extrusion bestimmen. Wie in Abbildung 8-6 (d) dargestellt, führte die Erhöhung des ATBC-Gehalts von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-% bei den Filamenten BrzPA5 und BrzPA10 zu einer Verringerung der Viskosität von 535,66 Pa·s auf 203,80 Pa·s. Umgekehrt reduzierte die Erhöhung des ATBC-Gehalts von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-% bei Filamenten, die BVOH enthalten, die Viskosität von 1320,49 Pa·s auf 601,65 Pa·s.

Die Viskosität spiegelt wider, wie gut das Ausgangsmaterial bei seiner Verarbeitungstemperatur fließt, die immer über dem Schmelzpunkt liegen sollte [17]. Eine niedrigere Viskosität zeigt eine bessere Fließfähigkeit an, wodurch das Material reibungslos durch eine feine 3-D-Druckdüse fließen kann, ohne zu verstopfen, während es gleichzeitig genügend strukturelle Unterstützung nach der Ablagerung bietet, um ein Zusammenbrechen zu verhindern [96]. Bei Metall-Polymer-Verbundfilamenten wurde beobachtet, dass eine Erhöhung des Anteils an Polymerbindemitteln zu einer Verringerung der Viskosität führt [17, 93], obwohl dies auf Kosten der Reduzierung des Metallpulveranteils geht. Zahlreiche Arbeiten haben die Viskosität von Metall-Polymer-Verbundfilamenten mit variierenden Bindemittelanteilen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass bei niedrigen Scherkräften die Polymerketten in einer zufälligen oder verknäuelten Konfiguration angeordnet sind, was zu höherer Viskosität führt. Mit steigender Scherrate richten sich die Ketten mehr in Fließrichtung aus, was zu einer Verringerung der Viskosität führt. Bei sehr hohen Scherraten kann die Viskosität ein Plateau erreichen, wobei die Beziehung zwischen verschiedenen Bindemittelgehalten über die Scherraten hinweg konsistent bleibt [73]. In dieser Arbeit wurde die Viskosität von fünf Verbundfilamenten bei einer einzelnen Scherrate untersucht. Mit zunehmender Zugabe von ATBC-Weichmacher nahm die Viskosität ab, wie in Abbildung 8-6 (d) dargestellt. Dieser Trend stimmt mit früheren

Forschungen überein. ATBC ist ein kurzkettiges Molekül, das sich von der langkettigen Struktur von PLA und BVOH unterscheidet, die sich aus sich wiederholenden Einheiten zusammensetzen (siehe Abbildung 8-1). Wenn die kleinen Moleküle von ATBC zwischen die Polymerketten von PLA und BVOH eindringen, schwächen sie die intermolekularen Kräfte (z. B. van der Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken), die typischerweise die Ketten steif und unbeweglich halten. Wenn diese Kräfte nachlassen, gleiten die Polymerketten leichter aneinander vorbei, was die Viskosität verringert. Darüber hinaus wirkt ATBC, da es flüssig ist, als Verdünnungsmittel, wenn PLA und BVOH an ihren jeweiligen Schmelzpunkten weich werden und schmelzen, wodurch die Viskosität weiter gesenkt wird. Die Zugabe von BVOH zu den Verbundfilamenten führte jedoch zu einer erhöhten Viskosität, wahrscheinlich aufgrund der schlechten Kompatibilität zwischen BVOH und PLA. Im geschmolzenen Zustand schränken sich BVOH und PLA gegenseitig in ihrer Kettenmobilität ein, was zur höheren Viskosität der Verbundfilamente beiträgt. Insgesamt, wenn der Volumenanteil an Metallpartikeln hoch ist (65 Vol.-%), werden die Metallpartikel dichter gepackt, was zu erhöhten Wechselwirkungen zwischen den Partikeln führt, was die Viskosität erhöht und die Fließfähigkeit verringert. Dieses Problem kann durch die Zugabe eines Weichmachers verbessert werden.

Abbildung 8-7 zeigt die Ergebnisse der thermischen Analyse für CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente und deren Ausgangsmaterialien. In Abbildung 8-7 (a) zeigt das TGA von PLA und BVOH ohne CuSn10 unterschiedliche Verhaltensweisen: PLA beginnt den Masseverlust bei 237 °C und schließt ihn bei 393 °C in einem einzelnen, kontinuierlichen Schritt ab. Im Gegensatz dazu beginnt BVOH den Masseverlust bei 252 °C und zeigt einen zweistufigen Prozess. Zunächst verliert es 51,3 % seiner Masse bei 397 °C, gefolgt von einem vollständigen Masseverlust, der bei 486 °C endet. Abbildung 8-7 (b) zeigt die TGA-Ergebnisse für fünf Filamente, die alle einen Masseverlust von 6 Gew.-% bis 7 Gew.-% aufweisen. Die Trends der CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente stimmen weitgehend mit denen überein, die in Abbildung 8-7 (a) für die einzelnen Polymere zu beobachten sind: BrzPA5 und BrzPA10 verhalten sich ähnlich wie PLA, indem sie einen kontinuierlichen, einstufigen Masseverlust zeigen, während Brz-PBA5, BrzPBA7,5 und BrzPBA10 BVOH nachahmen und einen zweistufigen Masseverlust bis 485 °C aufweisen. Besonders auffällig ist, dass CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente mit ATBC einen zusätzlichen Masseverlust bis 275 °C zeigen. Die Temperaturen, bei denen der Masseverlust beginnt (T_{onset}) und endet (T_{endset}) , sind in Tabelle 8-4 angegeben. Abbildung 8-7 (c) zeigt das DSC von PLA und BVOH, und die thermischen Übergänge der Polymerkomponenten und Verbundfilamente sind in Tabelle 8-4 angegeben. BVOH hat eine höhere Schmelztemperatur ($T_{\rm m}$) von 179 °C im Vergleich zu PLA, das bei 147 °C schmilzt. Die Zersetzungstemperatur (T_d) von PLA liegt bei 369 °C, während BVOH in zwei Schritten zersetzt wird, mit Spitzen bei 321 °C und 435 °C. Abbildung 8-7 (d) zeigt DSC-Aufnahmen für fünf CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente. Das Filament aus BrzPA5 zeigt einen größeren Peak

als BrzPA10, was darauf hindeutet, dass PLA mehr Energie absorbiert hat, wie in Abbildung 8-7 (c) gezeigt. Das Filament aus BrzPBA5 weist einen größeren Peak auf als die aus Brz-PBA7,5 und BrzPBA10, was darauf hinweist, dass die BVOH-Bindemittelmatrix eine bessere Stabilität bietet. Mit zunehmendem Weichmacher- und BVOH-Gehalt verschieben sich jedoch die Schmelztemperatur und die erste Zersetzungstemperatur ($T_{\rm d1}$) des Verbundfilaments auf eine niedrigere Temperatur, und die zweite Zersetzungstemperatur ($T_{\rm d2}$) von BVOH wird schwächer, sodass sie im Bild nicht mehr erkennbar ist. Zusammenfassend liegen die Zersetzungstemperaturen ($T_{\rm d1}$) des Verbundes zwischen 312 °C und 319 °C.

Tabelle 8-4: Thermische Übergänge der Polymerkomponenten und Verbundfilamente aus TGA (T_{onset} : Temperatur für den Beginn des Masseverlusts, T_{endset} : Temperatur für das Ende des Masseverlusts) und DSC ($T_{\rm m}$: Schmelztemperatur, $T_{\rm d1}$: erste Zersetzungstemperatur, $T_{\rm d2}$: zweite Zersetzungstemperatur), Einheit in °C.

Material	TGA		DSC			
	T_{onset}	T_{endset}	T_{m}	$T_{\rm d1}$	$T_{\rm d2}$	
PLA	237	393	147	369	-	
BVOH	252	486	179	321	435	
BrzPA5	264	336	147	318	-	
BrzPA10	155	319	142	317	-	
BrzPBA5	134	489	134	312	unleserlich	
BrzPBA7,5	186	487	141	316	unleserlich	
BrzPBA10	155	471	152	318	unleserlich	

Aus der TGA und DSC konnte das thermische Verhalten des Bindemittels und des Bindemittels im Verbundmaterial bestimmt werden. Abbildung 8-7 (a) und (b) zeigt den Massenverlust der Polymerbestandteile und des Verbundfilaments aus der TGA. Es war offensichtlich, dass PLA einen kontinuierlichen einstufigen Massenverlust hatte, während BVOH einen zweistufigen Massenverlust aufwies, was seiner Copolymer mit zwei separaten Molekülketten mit unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen zuzuschreiben ist (siehe Abbildung 8-1 (c)). Die Anfangs- und Endzersetzungstemperaturen von PLA und BVOH stimmen mit aktuellen Arbeiten überein [122]. Wie in Abbildung 8-7 (b) gezeigt, beginnt die Masse der Verbundfilamente nach 100 °C abzunehmen, was auf die Zugabe von ATBC zurückzuführen ist. ATBC, eine Flüssigkeit, beginnt, Masse zu verlieren und ist bis 275 °C vollständig aufgebraucht. Höhere Anteile von ATBC im Filament führen zu einem größeren Masseverlust bei dieser Temperatur. Da die Schmelzpunkte von PLA und BVOH viel höher als 275 °C sind, wird der gesamte Masseverlust bis 275 °C ATBC zugeschrieben. Die TGA bewertet die Rolle des Bindemittels in Verbundmaterialien nicht isoliert. Nach 275 °C erfolgt der Masseverlust von PLA und BVOH gleichzeitig und kann nicht dem Verlust der Masse jedes einzelnen Bestandteils zugeordnet werden [85]. Bemerkenswert ist, dass der Trend des Masseverlusts für Verbundfilamente mit BVOH dem von Polymer ohne BVOH ähnlich ist. Aus Abbildung 8-7 (c) und (d) ist zu erkennen, dass

BVOH, im Gegensatz zu PLA, zwei Zersetzungspeaks aufweist, wobei die Peakwerte im Vergleich zu PLA kleiner sind. Dies deutet darauf hin, dass BVOH eine schlechtere thermische Stabilität als PLA hat. Mit der Zugabe von PLA, Weichmachern und einer großen Menge Metall wird der zweite Peak zunehmend schwächer. Xing et al. [126] zeigen, dass die maximale Zersetzungsrate im zweiten Stadium des Verbundmaterials mit zunehmendem BVOH-Gehalt steigt, was darauf hindeutet, dass die Zugabe von BVOH die thermische Stabilität von PLA verbessern kann. Zusammenfassend zeigen die Zersetzungspunkte der Verbundfilamente mit unterschiedlichen Bindemitteln keine signifikanten Unterschiede und liegen zwischen 316 °C und 319 °C. Basierend auf den Beobachtungen aus TGA und DSC kann geschlossen werden, dass die Temperatur für die thermische Entbinderung über 320 °C festgelegt werden sollte, um eine vollständige Entfernung des Bindemittels während der Entbinderung zu gewährleisten.

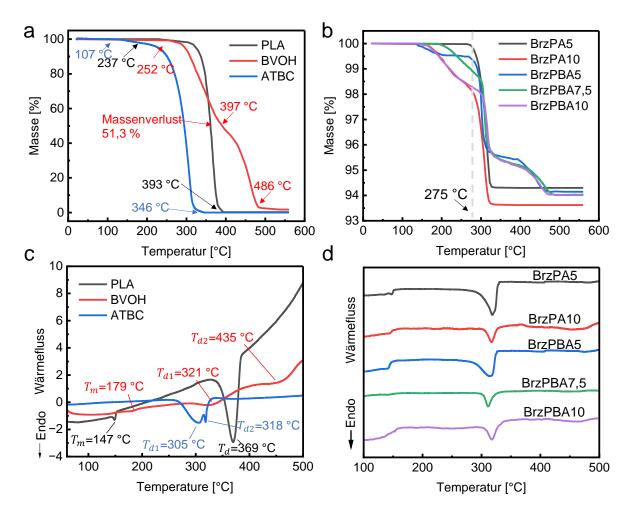


Abbildung 8-7: Thermische Analyse unter Anwendung der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der Differenziellen Scanning-Kalorimetrie (DSC). (a) TGA für PLA, BVOH und ATBC. (b) TGA für CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente aus fünf Ausgangsmaterialien. (c) DSC für PLA, BVOH und ATBC. (d) DSC für CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente aus fünf Ausgangsmaterialien.

8.3.4 Mikrostruktur der Filamente

Die Verteilung der Partikel im Verbundfilament ist entscheidend für die Qualität und Leistung der Metallteile. Eine gleichmäßige Verteilung der Metallpartikel sorgt für eine homogene Mischung innerhalb des Filaments. Idealerweise sollten die Metallpulver gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt sein, ohne Heterogenität wie Agglomerate, um eine hohe Oberflächengüte und Gesamtqualität der gedruckten Objekte zu gewährleisten. Diese Gleichmäßigkeit führt zu präzisen Druckergebnissen und stabilen mechanischen Eigenschaften. Sie verhindert Düsenverstopfungen während der Extrusion, sorgt für eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Filament und verbessert die Verarbeitungseigenschaften. Eine ungleichmäßige Verteilung hingegen kann Probleme wie Verstopfungen während der Extrusion und Entbinderung verursachen, was die Geometrie des Teils nach dem Sintern negativ beeinflussen kann [17]. Aus den Schlussfolgerungen ist Vorversuche hervorgegangen, dass eine Mischdauer von einer halben Stunde zu einer ungleichmäßigen Metall-Bindemittel-Mischung führte. In dieser Arbeit wurde die Mischdauer auf eine Stunde festgelegt.

Die Ausgangsmaterialien wurden eine Stunde lang gemischt, um sicherzustellen, dass das Metallpulver gleichmäßig im Polymerbindemittel verteilt war. Leider gibt es nur wenige Referenzen, die Methoden zur Analyse der Gleichmäßigkeit der Partikelverteilung beschreiben. In Abbildung 8-8 werden die im Querschnitt des Filaments sichtbaren Partikel mithilfe von MATLAB verarbeitet und die Abstände zwischen den Partikeln analysiert. Die Analyse des Abstands zwischen zwei Partikeln einzeln und statistisch ist einseitig und kann zu wiederholten Berechnungen führen. In dieser Arbeit wird die Gesamtzahl der Partikel berechnet und der Durchschnittsabstand zwischen benachbarten Partikeln analysiert, um die Gleichmäßigkeit der Partikelverteilung zu bewerten. Abbildung 8-8 (a) zeigt die Querschnitte der extrudierten Filamente. In diesen Bildern erscheinen die CuSn10-Partikel hell vor dem schwarzen Polymerbindemittel. Um diese Homogenität zu bewerten, wurden die metallographisch vorbereiteten Querschnitte mit einem MATLAB-Programm analysiert, das die Abstände zwischen jedem Partikel und seinen benachbarten Partikeln nn_i maß. Der durchschnittliche Abstand zu den nächstgelegenen 6 Nachbarn \overline{nn} wurde dann mit der Formel berechnet:

$$\overline{nn} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} nn_i \tag{8-2}$$

Die Ergebnisse dieser Partikelverteilungsanalyse sind in Abbildung 8-8 (b) dargestellt. Der durchschnittliche Nachbarabstand bei BrzPA5 beträgt 35 µm, während das Filament BrzPBA5 einen durchschnittlichen Nachbarabstand von 60 µm aufweist. Es ist ersichtlich, dass der mittlere Abstand zwischen benachbarten Partikeln insgesamt einer Gaußschen Verteilung folgt, wobei die Daten um den Mittelwert gruppiert sind und zu beiden Seiten allmählich abnehmen, was zu einer symmetrischen Verteilung führt. Zum Beispiel liegt bei BrzPA5 die zentrale Achse

der Verteilung bei 35 µm, was darauf hindeutet, dass der mittlere Abstand der meisten Partikel zu ihren Nachbarn 35 µm beträgt und es weniger Partikel in größeren Abständen gibt, was auf eine gleichmäßige Partikelverteilung hinweist. Abbildung 8-8 (c) untersucht außerdem die Partikelgrößenverteilung in den Filamenten. Die Partikelgrößenverteilung in den Filamenten ist sehr ähnlich und zeigt lediglich geringfügige Schwankungen aufgrund der Zählstatistik. Dieses Ergebnis stimmt mit der Validierung der Dichte der Filamente überein. Somit konnte trotz leichter Unterschiede in den mittleren Nachbarabständen und der Partikelgrößenverteilung durch einstündiges Mischen der Ausgangsmaterialien eine ausreichend homogene Verteilung der Metallpulver erreicht werden.

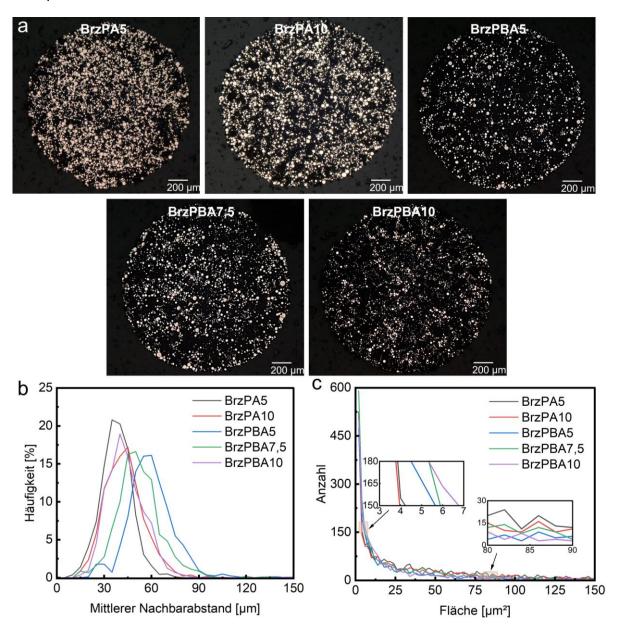


Abbildung 8-8: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Filamentquerschnitten, die durch eine Bruch- und Homogenitätsanalyse der Metalldispersionen erzielt wurden. (a) Querschnitte von Filamenten aus 5 Ausgangsmaterialien. (b) Vergleich der Verteilung der mittleren Nachbarabstände. (c) Partikelgrößenverteilung von fünf Verbundfilamenten.

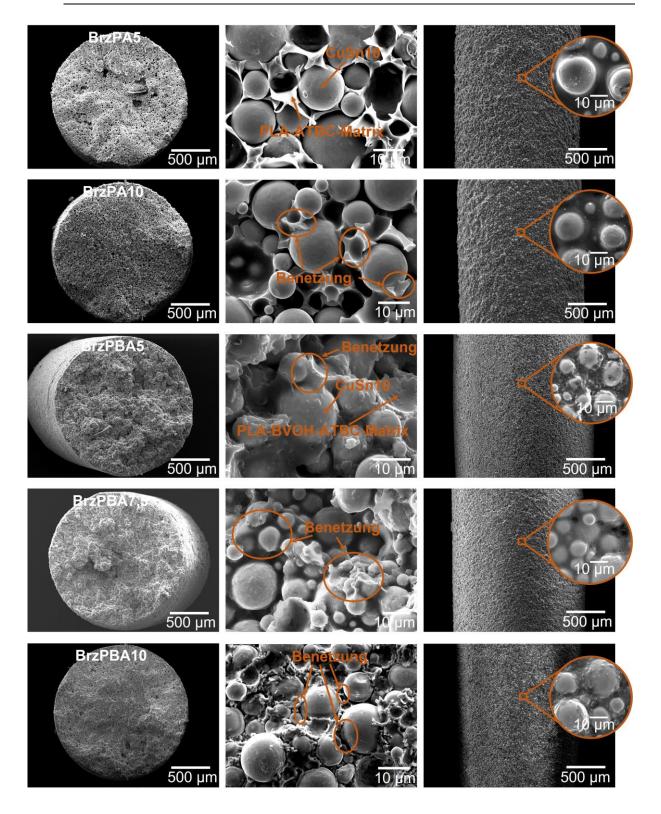


Abbildung 8-9: REM-Aufnahme von Verbundfilamenten aus den 5 Ausgangsmaterialien im SE-Kontrast, die die Oberflächen- und Volumenmorphologie, das Einbetten der Partikel in die Matrizen an einer Bruchfläche und die äußere Oberflächenstruktur der Filamente zeigen. Die vergrößerten Bilder in den Kästen aus der äußeren Oberfläche heben das Erscheinungsbild der Oberflächenqualität der Filamente hervor.

In Abbildung 8-9 bieten SEM-Bilder einen detaillierten Blick auf den Bruchquerschnitt und die Seitenansicht der Oberfläche von fünf verschiedenen Filamenten, wobei ihre strukturellen Merkmale, die Morphologie des Bindemittels und die Benetzung zwischen Metallpulver und Bindemittel hervorgehoben werden. Die Rundheit der Filamente wurde einheitlich erreicht. Bei den Filamenten aus CuSn10 und PLA erschien die Bindemittelmatrix klar und transparent. Der Bruch trat tendenziell an der Schnittstelle zwischen dem Bindemittel und den CuSn10-Partikeln auf. Im BrzPA5-Filament zeigte das Bindemittel nur begrenzten Kontakt zu den Partikeln, während es im BrzPA10 einen umfangreicheren Flächenkontakt hatte. Die Erhöhung des ATBC-Plastifikators von 5 Vol.-% auf 10 Vol.-% verbesserte den Kontakt zwischen dem Bindemittel und dem Pulver, was die Flexibilität und die allgemeine Morphologie des Filaments steigerten. Bei den Filamenten, die CuSn10, PLA und BVOH enthalten, zeigte das Bindemittel eine feine, trübe Morphologie. Das Bindemittel im BrzPBA5-Filament umhüllte die Metallpartikel eng, jedoch führte die Erhöhung des ATBC-Gehalts auf 10 Vol.-% zu einer Störung dieser Struktur, was in BrzPBA10 zu einer baumwollartigen Morphologie führte, die Flexibilität und Druckbarkeit beeinträchtigte. Das Bindemittel in BrzPBA7,5 wies einen intermediären Zustand zwischen enger Beschichtung und baumwollartiger Struktur auf. Die Seitenansichten zeigten, dass die Oberflächenrauheit der Filamente mit der Morphologie des Bindemittels und dessen Wechselwirkung mit den Metallpulvern korrelierte, was sowohl die Oberflächentextur als auch die Flexibilität des Filaments beeinflusste.

Die Morphologie des Bindemittels und seine Wechselwirkung mit Metallpulver beeinflussen maßgeblich die Qualität und Leistung von Verbundfilamenten in der 3-D-Drucktechnologie. Die Morphologie des Bindemittels wirkt sich auf die Verteilung und Konsistenz des Metallpulvers im Filament aus, was direkt die Druckbarkeit und die physikalischen Eigenschaften des Endprodukts beeinflusst. Ein optimales Bindemittel gewährleistet eine gleichmäßige Verteilung des Metallpulvers, verhindert das Verrutschen oder Verklumpen der Partikel und verbessert die Haftung der Pulverpartikel untereinander und an der Matrix. Zudem zeigt die Benetzbarkeit die Qualität des Kontakts zwischen Metallpulver und Bindemittel an. Eine schlechte Benetzbarkeit kann zu Lücken oder Poren im Verbundfilament führen, was zum Bruch des Filaments führen kann. Sie spiegelt die Fähigkeit des Bindemittels wider, das Metallpulver vollständig zu umschließen und zu stabilisieren, um die Integrität und Leistung des Filaments sicherzustellen [232]. In Verbundfilamenten, bei denen PLA das Hauptbindemittel ist, spielt der Weichmacher eine Rolle bei der Benetzung und ermöglicht eine bessere Bindung zwischen dem Bindemittel und der Metalloberfläche. Obwohl eine angemessene Menge an Weichmacher die Zähigkeit des Polymers verbessern kann, kann ein übermäßiger Weichmachergehalt die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Polymerketten schwächen, was die Schlagfestigkeit und Zähigkeit verringerten. Wenn PLA und BVOH in einem optimalen Verhältnis gemischt werden, zeigen sie eine günstige Mischbarkeit [127]. Bei einem Weichmachergehalt von 5 Vol.-%

demonstrieren PLA und BVOH eine ausgezeichnete Mischbarkeit und starke Benetzbarkeit mit den Metallpartikeln. Allerdings nimmt die Mischbarkeit zwischen PLA und BVOH ab, wenn der Weichmachergehalt über dieses Niveau hinaussteigt.

8.3.5 Charakterisierung der Proben

Abbildung 8-10 zeigt die Grünteile (oben) und die Metallteile (unten) für Zugproben und verdeutlicht das Schrumpfen der Metallteile im Vergleich zu den Grünteilen. Abbildung 8-11 behandelt die Dichten der Ausgangsmaterials vor dem Sintern und der Metallteile nach dem Sintern. Die Zieldichte der Filamente, ρ_f , wurde anhand der Gesamtmasse des Filaments, m_n , und der Summe der Volumina der einzelnen Komponenten, V_i , berechnet, wie dargestellt durch

$$\rho_f = \frac{m_n}{\sum_{i=1}^n V_i} \tag{8-3}$$

Gemäß dem Versuchsplan in Tabelle 8-1 lag die Zieldichte für fünf verschiedene Ausgangsmaterials bei 6,06 ± 0,02 g/cm³. Abbildung 8-11 (a) zeigt die tatsächlichen Filamentdichten, die alle um 6,06 g/cm³ lagen, wobei die Abweichungen vermutlich auf die zufällige Verteilung großer und kleiner Partikel innerhalb der Filamente zurückzuführen sind. Die Ausgangsmaterialien BrzPA10 und BrzPBA5 erreichten die optimalen Filamentdichten von 6,06 g/cm³ und 6,29 g/cm³, die am nächsten an der Zieldichte lagen. Abbildung 8-11 (b) zeigt die Dichten der aus den Filamenten BrzPA5, BrzPA10, BrzPBA5 und BrzPBA7,5 hergestellten Metallteile und verdeutlicht eine Korrelation zwischen Filamentdichte und Metalldichte. Höhere Filamentdichten führten zu höheren Metalldichten, wobei BrzPA10 und BrzPBA5 die optimalen Metalldichten von 7,91 g/cm³ bzw. 8,13 g/cm³ erzielten.



Abbildung 8-10: Grünteil nach dem MEX-Druck (oben) und Metallteil nach dem Sintern (unten).

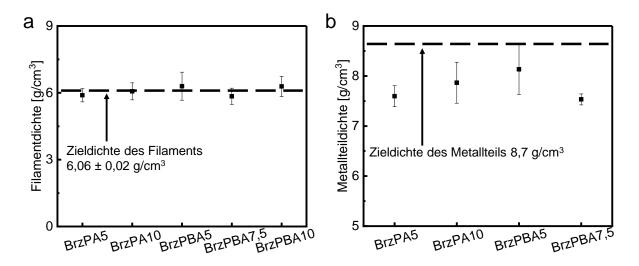


Abbildung 8-11: Analyse der Massendichte. (a) Dichte von fünf CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten. (b) Dichte der Metallteile, die aus vier CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten hergestellt wurden. Die gestrichelten Linien zeigen die ideale Filamentdichte und die ideale Dichte des Metallteils aus CuSn10 unter der Annahme, dass keine Porosität vorhanden ist. Die Balken repräsentieren den Standardfehler.

Maßabweichungen ergaben sich durch den 3-D-Druckprozess, und das thermische Sintern führte dazu, dass die ursprünglichen Abmessungen des Grünteils schrumpften. Tabelle 8-5 untersucht diese Maßabweichungen und Schrumpfungen. Die Maßabweichung D für die Dicke a_0 , Breite b_0 , Griffflächenbreite B und Gesamtlänge L_t wurde basierend auf der Differenz zwischen der Sollgröße l_0 und dem tatsächlichen Wert des Grünteils l_g berechnet, während die Schrumpfung S aus den tatsächlichen Werten des Grünteils l_g und des Metallteils l_m berechnet wurde, wie gezeigt durch:

$$D = (l_g - l_0)/l_0 \times 100 \% \tag{8-4}$$

und

$$S = (l_g - l_m)/l_g \times 100 \%$$
 (8-5)

Laut der Tabelle 8-5 hatte die Dimension a_0 eine negative Maßabweichung, was wahrscheinlich auf die Schichtdicke zurückzuführen ist, während andere Dimensionen positive Abweichungen aufwiesen, was auf die Umfangsbreite und die Werte des Extrusionsmultiplikators zurückgeführt wird. Im Allgemeinen führten kleinere Sollgrößen des Grünteils zu größeren Maßabweichungen. Die meisten Schrumpfungen lagen im Bereich von 7 % bis 20 %, bedingt durch das Entfernen des Bindemittelanteils und das Sintern in der Festphase.

Tabelle 8-5: Durchschnittliche Maßabweichung des Grünteils und Schrumpfung des Metallteils in Bezug auf die Maßparameter gemäß Norm DIN EN ISO 527-2 1BB aus Abbildung 8-3.

	a_0	b_0	В	L_t
Sollgröße l_0 [mm]	2,00	2,20	4,20	50,00
Grünteil l_g [mm]	1,98	2,41	4,36	50,16
Maßabweichung D [%]	-1,00	9,55	3,18	0,32
Metallteil l_m [mm]	1,78	1,79	3,53	46,60
Schrumpfung S [%]	11,24	25,73	19,04	7,10

Die in dieser Arbeit beobachtete dimensionale Abweichung lag zwischen -1 % und 10 %, wie in Tabelle 8-5 dargestellt, was hauptsächlich auf den Druckprozess zurückzuführen ist und von der Druckgenauigkeit abhängt. Diese Abweichung kann minimiert werden, indem die Druckparameter wie Schichtdicke und Düsendurchmesser optimiert werden. Bei MEX-3-D-Druck ist die Genauigkeit im Allgemeinen geringer als bei anderen Verfahren wie Laser Powder Bed Fusion (PBF-LB) oder Stereolithografie (SLA). MEX verwendet typischerweise eine Schichtdicke zwischen 0,1 mm und 0,4 mm, was im Vergleich zu den 20 µm dicken Schichten in PBF-LB und SLA größer ist. Größere Schichtdicken führen tendenziell zu größeren dimensionalen Abweichungen. Größere Schichthöhen verursachen eine merkliche Materialüberlappung an den Kanten des Teils und können zu Quellungen zwischen den Schichten führen, was dimensionale Ungenauigkeiten und Wölbungen durch überschüssige Materialextrusion zur Folge hat. Umgekehrt führt eine Verringerung der Schichthöhe zu einer gleichmäßigeren Materialablage, aber zu dünne Schichten können eine inkonsistente Extrusion verursachen, was das präzise Stapeln mehrerer Schichten erschwert [85]. Die Düsendurchmesser im MEX reichen von 0,25 bis 1,2 mm, was ebenfalls zur dimensionalen Abweichung beiträgt. Kleinere Düsendurchmesser können diese Abweichung verringern, erhöhen jedoch auch das Risiko von Verstopfungen, insbesondere bei hochgefüllten Ausgangsmaterialien. Während kleinere Düsen die Dichte des Grünteils verbessern, verlängern sie auch die Produktionszeit. Darüber hinaus wird die dimensionale Abweichung von der Zielgröße der Metallteile beeinflusst, wobei kleinere Teile größere Abweichungen aufweisen als größere. Zusammenfassend kann die dimensionale Abweichung durch Feinabstimmung der Druckparameter reduziert werden, jedoch gehen diese Verbesserungen oft mit Kompromissen einher, wie längeren Bearbeitungszeiten oder erhöhten Verstopfungsrisiken. Eine vollständige Beseitigung der dimensionalen Abweichung ist unwahrscheinlich. Die Schrumpfung in Metallteilen ist ein häufiges Problem im MIM-Prozess, hauptsächlich aufgrund der Reduktion des Bindemittelvolumens und der Verdichtung der Teile während des Sinterns. In dieser Arbeit lag die Schrumpfung zwischen 11 % und 26 %, was mit aktuellen Forschungen übereinstimmt [60]. Eine Verringerung des Bindemittelvolumens und eine Erhöhung der Teilgröße reduzieren die Schrumpfung der Metallteile [69]. Um die gewünschten Abmessungen der endgültigen Metallteile nach dem Sintern zu erreichen, können die Grünteile vor dem 3-D-Druck skaliert werden, wie in der vorherigen Arbeit diskutiert [6].

Die Zugfestigkeit der Metallteile, die aus vier verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt wurden, wurde bewertet. Abbildung 8-12 zeigt die technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven für die vier Zugproben. BrzPA5 zeigte eine Zugfestigkeit von 197 ± 12 N/mm², während BrzPA10 eine Zugfestigkeit von 190 ± 4 N/mm² erreichte. BrzPBA5 wies eine Zugfestigkeit von 198 ± 13 N/mm² auf, und BrzPBA7,5 erzielte eine Zugfestigkeit von 197 ± 15 N/mm². Wie in Abbildung 8-12 dargestellt, zeigte BrzPBA5 die höchste Zugfestigkeit. Die maximale Zugspannung erreichte 211 N/mm². Der Metallpulveranteil war konstant bei 65 Vol.-%, und die Bindermatrix hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit. Die maximale Zugspannung verbesserte sich um bis zu 31,3 % für CuSn10, das mit MEX hergestellt und in offener Atmosphäre gesintert wurde, im Vergleich zu kommerziellem CuSn10-PLA-Verbundfilament aus unserer vorherigen Arbeit, bei der der Metallpulveranteil nur 53,4 Vol.-% betrug [9].

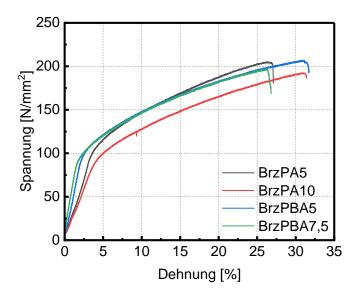


Abbildung 8-12: Technische Spannungs-Dehnungs-Kurven von gesinterten CuSn10-Proben aus verschiedenen CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten. Hinweis: Die dargestellten Kurven sind Beispiele für die getestete Zugfestigkeit. Als einzelner Datensatz stimmen sie nicht unbedingt mit den Mittelwerten überein.

Abbildung 8-13 zeigt die Mikrostruktur von Metallteilen, die aus den Filamenten BrzPA5, BrzPA10, BrzPBA5 und BrzPBA7,5 hergestellt wurden. Die gemessene Fläche der Mikrostruktur betrug ungefähr 2,0 mm². Die schwarzen Bereiche stellen Poren dar, während die hellen Bereiche das Metall zeigen. Abbildung 8-13 (b) zeigt das entsprechende Diagramm der Porengrößenverteilung für Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien im Bereich von 1 bis 100 µm², während Abbildung 8-13 (c) das Diagramm der Porengrößenverteilung im Bereich von 100 bis 500 µm² darstellt. Tabelle 8-7 gibt die Anzahl der Poren mit einer Fläche größer

als 500 µm² sowie die maximale Porengröße an. Die Ergebnisse zeigen, dass die meisten Poren in allen Metallteilen Mikroporen sind. Die Probe aus BrzPA10 weist mehr Mikroporen unter 5 µm² auf. Die Porosität von BrzPA5, BrzPA10 und BrzPBA5 ist ähnlich, mit einer vergleichbaren Anzahl von Poren und wenigen Makroporen mit einer Fläche von etwa 104 µm². Die Probe aus BrzPBA7,5 hat mehr Poren im Bereich von 100 bis 500 µm² und keine Makroporen mit einer Fläche von über 4000 µm². Alle Proben weisen eine Porosität von 3 % auf. Die vorherigen Literatur zeigen, dass Filamente mit 56,20 % Bronzepulver und 43,80 % PLA, die denselben thermischen Entbinderung und Sintern unterzogen wurden – identische Sintertemperatur, Haltezeit, Kohlenstoffabdeckung und Inertgasatmosphäre ohne Druck – zu einer Porosität von über 20 % führen [9, 17]. Diese Arbeit zeigt, dass die Dichte verbessert und die Porosität in CuSn10-Metallteilen durch Erhöhung des volumetrischen Metallgehalts im Filament reduziert werden kann.

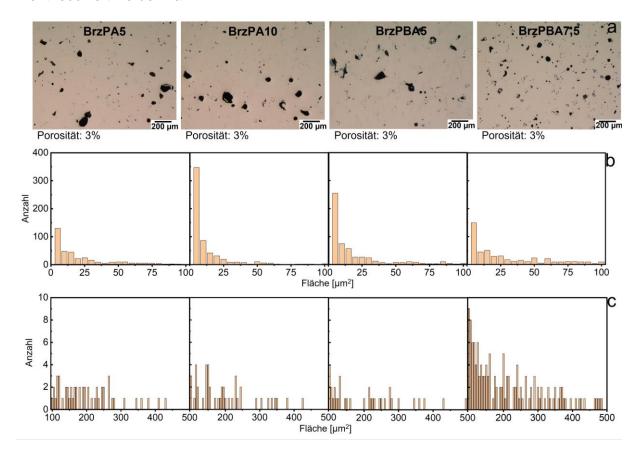


Abbildung 8-13: Mikrostrukturanalyse und Porositätsanalyse der gesinterten Metallteile. (a) Mikrostrukturaufnahme von Querschnitten der Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien und deren Porosität. (b) Entsprechendes Diagramm der Porengrößenverteilung im Bereich von 1 bis 100 µm² der Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. (c) Entsprechendes Diagramm der Porengrößenverteilung im Bereich von 100 bis 500 µm² der Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. Hinweis: Die Porenstatistik mit einer Fläche größer als 500 µm² ist in Tabelle 8-6 dargestellt.

Tabelle 8-6: Anzahl der Poren mit einer Fläche größer als 500 µm² und die maximale Porenfläche in CuSn10-Metallteilen, hergestellt aus verschiedenen CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten.

Probe	Anzahl der Poren > 500 µm²	Max. Pore [µm²]
BrzPA5	23	14237
BrzPA10	19	12063
BrzPBA5	19	8617
BrzPBA7,5	45	3349

Tabelle 8-7: Vergleich der Dichte, Zugfestigkeit und Porosität, die mit verschiedenen Technologien zur Herstellung von Proben aus Cu-Legierungen und deren Referenzen erzielt wurden. Zum Vergleich der relativen Dichte- und Porositätswerte, die durch andere Fertigungstechnologien erreicht wurden, werden auch verwandte Materialsysteme (CuCr1Zr [233], Cu-9.8Al-5.2Ni-4.6Fe-0.3Mn [234], CuSn20 [235, 236]) herangezogen. Der Vergleich der Zugfestigkeit erfolgt ausschließlich für CuSn10. (MEX: Materialextrusion, PBF-LB: Laser-Pulverbettfusion, MIM: Metallpulverspritzgießen).

Verfahren	Relative Dichte		Zugfestigkeit		Porosität	
verianren	%	Ref.	N/mm ²	Ref.	%	Ref.
MEX - Diese Arbeit	93,4.	-	211	-	3,0	-
MEX Marktverfügbares CuSn10-Verbubdfilament	79	[<u>9]</u>	191	[<u>22</u> , <u>25</u>]	7,9	[<u>25</u>]
PBF-LB	99	[233]	420	[237]	0,6	[234]
MIM	96	[<u>5</u> , <u>238</u>]	280	[239]	2,9	[238]
Gießen	99	[<u>236</u>]	349	[<u>70</u> , <u>237</u> , <u>240</u>]	0,3	[<u>235</u>]

Die Porosität hat einen erheblichen Einfluss auf sowohl die Dichte als auch die Zugfestigkeit, da sie als Makrodefekt wirkt, der die mechanische Leistung verringert und die Korrosionsbeständigkeit reduziert [16]. Diese Porosität entwickelt sich während der thermischen Entbinderung und der Sinterschritte. Eine erhöhte Porosität führt zu einer verminderten Dichte und geschwächten mechanischen Eigenschaften. In dieser Arbeit hatten die aus dem optimierten Verbundfilament hergestellten Metallteile, wie in Abbildung 8-11 dargestellt, eine Dichte von 8,13 g/cm³, was 93,4 % der Standarddichte von CuSn10 entspricht. Diese Dichte führte zu einer Zugfestigkeit von 211 N/mm², wie in Abbildung 8-12 dargestellt. Ein Vergleich der Porosität, relativen Dichte und Zugfestigkeit der in dieser Arbeit produzierten Metallteile mit denjenigen aus MEX mit marktverfügbaren Verbundfilamenten, PBF-LB, MIM und Gießen ist in Tabelle 8-7 dargestellt. Im Vergleich zu Metallteilen, die mit marktverfügbaren Verbundfilamenten mit 54 Vol.-% CuSn10 hergestellt wurden, wurde die Porosität um etwa 5 % reduziert, wodurch ein Niveau erreicht wurde, das mit MIM vergleichbar ist. Es bleibt jedoch ein bemerkenswerter Unterschied zu Teilen, die durch PBF-LB und Gießen produziert wurden, die eine Porosität von unter 1 % aufweisen. Die relative Dichte in dieser Arbeit erreichte 93,4 %, was mit dem

MIM-Prozess vergleichbar ist und eine Verbesserung gegenüber dem marktverfügbaren Filament darstellt. Dennoch bleibt sie hinter den Prozessen PBF-LB und Gießen zurück, die beide eine relative Dichte von über 99 % aufweisen. Die Zugfestigkeit in dieser Arbeit betrug 211 N/mm² und zeigt eine Verbesserung gegenüber den marktverfügbaren Verbundfilamenten, erreicht jedoch nur etwa die Hälfte der Werte, die durch PBF-LB und MIM-Prozesse erzielt wurden.

Die Verbesserung in dieser Arbeit im Vergleich zu marktverfügbaren Verbundfilamenten war deutlich, hauptsächlich aufgrund des erhöhten Bindemittelanteils. Mehr Metallpulver führte zu einer höheren Dichte und Zugfestigkeit. Trotz der Erhöhung des Metallpulveranteils auf 65 Vol.-% bleibt der Polymerbindemittel jedoch bei 35 Vol.-%, was Herausforderungen für die thermische Entbinderung mit sich bringt. Nach der Entfernung von 35 % des Bindemittels während der Entbindung ist es entscheidend, ein hohes Maß an Verdichtung in den Metallteilen zu erreichen. Die gesinterten Teile weisen weiterhin eine niedrigere Dichte auf als die theoretische Dichte von CuSn10. Der Unterschied zwischen MEX und traditionellen Verfahren wie MIM und Gießen, sowie PBF-LB, besteht darin, dass die in dieser Arbeit hergestellten Metallteile während der thermischen Entbindung in offener Atmosphäre produziert wurden, ohne dass Inertgas oder Vakuum erforderlich waren. Einerseits war der Prozess kosteneffizient und umweltfreundlicher. Andererseits wird eine höhere Dichte für die Industrie benötigt. Um die Porosität zu reduzieren und eine höhere Dichte sowie Zugfestigkeit zu erreichen, sind weitere Arbeiten zum extrusionsbasierten AM von hochgefüllten CuSn10-Filamenten in Kombination mit Heißisostatisches Pressen (HIP) erforderlich, um eine höhere Dichte und geringere Porosität zu erzielen [241].

8.4 Zusammenfassung

Diese Arbeit unterstreicht die Machbarkeit der Herstellung von Metallteilen mithilfe von Metall-Biopolymer-Verbundfilamenten mit hohem Metallgehalt (65 Vol.-%) und neu entwickelten Bindermatrizen. Diese Filamente sind für den Einsatz in MEX-Druckern konzipiert und nutzen thermische Entbinderung und Sintern, um die Metallkomponenten herzustellen. Am Beispiel von CuSn10 wurden die Bindemittelmatrizen von Verbundfilament mit PLA und BVOH als Hauptbindemittel formuliert, wobei ATBC als Weichmacher integriert wurde, um die Flexibilität der Filamente zu verbessern. Eine Matrix bestand aus PLA und ATBC, während die andere PLA, BVOH und ATBC kombinierte. Die gedruckten Teile wurden erfolgreich entbindert und gesintert, was die Effektivität des Verfahrens demonstriert. Die Zusammensetzung der Bindemittel sowie die Schritte des Druckens, der Entbinderung und des Sinterns wurden so entwickelt, dass sie umweltfreundlich sind und die Nachhaltigkeit fördern. Sowohl die CuSn10-

Biopolymer-Verbundfilamente als auch die resultierenden Metallteile wurden umfassend charakterisiert. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind wie folgt:

- Filamente, die 65 Vol.-% CuSn10 und PLA ohne Weichmacher enthielten, waren zu spröde für den Druck. Dies wird der typischerweise niedrigen Dehnfähigkeit von PLA zugeschrieben.
- Bei CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten mit einer Bindemittelmatrix aus PLA und ATBC führte eine Erhöhung des Weichmachergehalts zu einer höheren Oberflächenrauheit, verbesserter Filamentflexibilität und verbesserter Viskosität.
- Bei CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten mit einer Bindemittelmatrix aus PLA, BVOH und ATBC verschlechterte eine Erhöhung des Weichmachergehalts die Filamentflexibilität, während die Oberflächenrauheit zunahm und die Materialfließfähigkeit verbessert wurde. Die Einbeziehung von BVOH verringerte jedoch die Oberflächenrauheit, erhöhte aber die Viskosität.
- Die optimalen identifizierten CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente waren 65 Vol.-% CuSn10 mit 10 Vol.-% ATBC und PLA sowie 65 Vol.-% CuSn10 mit 5 Vol.-% PLA und BVOH im Verhältnis 1:1,5. Diese Verbundfilamente zeigten hervorragende Flexibilität und produzierten Metallteile mit einer Dichte von 8,13 g/cm³, einer Zugfestigkeit von 211 N/mm² und einer Porosität von 3 %.

Diese Arbeit stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Formulierung von Metall-Biopolymer-Verbundfilamenten dar. Sie zeigt bemerkenswerte Verbesserungen in der Dichte und den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Metallteile im Vergleich zu denen, die mit bestehenden Filamenten aus der Fachliteratur produziert wurden, sowie eine Verringerung der Porosität. Die Entwicklung von Bindemittelmatrizen und das umweltfreundliche Verfahren bieten ein erhebliches Potenzial für eine breite industrielle Anwendung. Darüber hinaus sind die Bindemittelmatrizen auch anwendbar für andere Metall-Polymer-Verbundfilamente mit einem hohen Anteil an Metallpulver.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Herstellung von CuSn10-Bauteilen durch Materialextrusion mittels additiver Fertigung (AM) aus einem CuSn10-Biopolymer-Verbundfilament erforscht. Die Erforschung erfolgte durch gekoppelte Prozessoptimierung und Materialentwicklung. Es wurde ein hochvolumiges Verbundfilament verwendet. Der gedruckte Teil wurde durch thermische Entbinderung und Sintern hergestellt. Für die Prozessoptimierung kam ein marktverfügbares Metall-Polymer-Verbundfilament mit einem Metallanteil von 54 Vol.-% zum Einsatz. Die Prozessparameter wie Druck-, Entbinderungs- und Sinterparameter wurden erforscht. Die Einflüsse von Druck- und Sinterorientierung auf die Probeneigenschaften wurden untersucht. Um den Entbinderungsprozess zu verbessern, wurde die Wärmeverteilung während der Entbinderung im Ofen mit unterschiedlichen Tiegelgrößen simuliert. Zur Materialentwicklung wurde ein Filamentextruder mit selbst entwickelten Einheiten (Abkühlung, Transport, Durchmesserkontrolle und Aufwicklung) verwendet. Zur Vorbereitung der Filamentherstellung wurde ein PLA-Filament aus neuen und recycelten Materialien produziert. Das Verbundfilament aus hochvolumigem CuSn10 (65 Vol.-%) und einer innovativen Bindemittelmatrix aus Biopolymer (Polylactide (PLA), Butendiol-Vinylalkohol-Copolymer (BVOH) und Acetyltributylcitrat (ATBC)) wurde entwickelt. Mit diesem Filament wurden Proben erfolgreich durch Materialextrusion (MEX), thermische Entbinderung und Sintern hergestellt. Die Schlussfolgerungen werden im Folgenden zusammengefasst:

Optimierung der Prozessparameter

Die Druckparameter Überlappung und Extrusionsmultiplikator beeinflussen die Probeneigenschaften wie z. B. die Dichte der Grün- und Metallteile sowie die Zugfestigkeit. Eine Überlappung von 0 % und ein Extrusionsmultiplikator von 120 % führten zu der höchsten Metallteildichte und Zugfestigkeit. Schichthöhe und Druckwinkel hatten keine signifikante Auswirkung. Die Aufheizrate während der Entbinderung beeinflusst die Porosität maßgeblich. Die optimierte Aufheizrate für die Entbinderung beträgt 0,5 °C/min und ist die effizienteste für den Herstellungsprozess. Bei einer Sintertemperatur von 860 °C wurde die maximal erreichbare Metallteildichte erzielt. Eine höhere Metallteildichte führte zu einer höheren Zugfestigkeit. Die Schrumpfung des Metallteils nach dem Sintern betrug 10 % bis 37 %, wobei die Schrumpfung bereits vor dem Drucken berücksichtigt werden kann, damit die Dimensionen nach dem Sintern den Zielmaßen entsprechen. Wodurch wurde eine elektrische Leitfähigkeit von 4.9×10⁶ S·m⁻¹ erreicht.

Untersuchung der Einflüsse von Druck- und Sinterorientierungen auf die Produkteigenschaften

Die Druckorientierung hatte einen großen Einfluss auf die Zugproben. Die Druckorientierung "aufrecht" führte zu abgebrochenen gedruckten und gesinterten Proben aufgrund der schwachen Verbindung und Sinteragglomeration zwischen den Schichten. Da die Verbindung innerhalb einer Schicht stärker ist, kann das gasförmige Bindemittel während der thermischen Entbinderung nicht leicht entweichen, wodurch die Porosität/Verformung verstärkt an der Seite entsteht, die in der XY-Dimension des Druckers, die Fläche parallel zu dem Druckbett ist, gedruckt wurde. Die Sinterorientierungen hatten keinen Einfluss auf Schrumpfung und Dichte. Im Vergleich zur Fachliteratur zeigte die Z-Achse, also die Höhenrichtung des Druckvorgangs, jedoch eine größere Schrumpfung aufgrund des anisotropen Verhaltens von Porenformänderung innerhalb der Probe währen des Sinterns. Die Porosität zwischen den Schichten wurde während des Sinterns von einer flachen in eine kugelförmige Gestalt umgewandelt, was zu einer Stärkeren Verformung in der Z-Achse führte. Die optimale Kombination aus Druck- und Sinterorientierung besteht darin, hochkantig zu drucken und flach zu sintern, um die Fläche in der XY-Dimension des Druckers zu minimieren, Verformungen zu reduzieren und die Zugfestigkeit zu erhöhen.

Optimierung der Entbinderung durch Simulation der Wärmeverteilung im Ofensystem während der Entbinderung

Beim gleichen Aufheizprogramm für die Entbinderung wurde der kleinere Tiegel mit weniger Sand schneller erhitzt, was zu einer höheren Aufheizrate der Probe führte. Durch die schnelle Aufheizrate verdampfte das Bindemittel bei der Entbinderungstemperatur rasch, wodurch Druck innerhalb des Teils entstand. Dieser Druck drückte das verdampfte Bindemittel heraus, was zu Verformungen und Porosität auf der Oberfläche des Teils führte. Andererseits wurde der größere Tiegel mit mehr Sand bei gleichem Aufheizprogramm langsamer erhitzt, sodass das Bindemittel ausreichend Zeit hatte, langsam zu verdampfen und das Teil ohne Verformungen zu verlassen. Allerdings kann ein zu großes Tiegelvolumen mit Sand dazu führen, dass der Tiegel aufgrund der langsamen Aufheizrate die Zieltemperatur nicht erreicht. Das optimale Verhältnis von Tiegel zu Ofen betrug 1:19, was die Entbinderungsdauer nicht verlängerte und gleichzeitig die Produktqualität verbesserte. Der experimentelle Versuch bestätigte auch die Ergebnisse der Simulation.

Herstellung des PLA-Filaments aus neuen und recycelten Materialien

PLA ist zu 100 % recycelbar. Bei der Extrusion von PLA-Filament aus neuen Granulaten waren entweder eine niedrigere Extrusionstemperatur oder eine geringere Extrusionsgeschwindigkeit erforderlich, um Filamente mit den gleichen Eigenschaften hinsichtlich Durchmesser, Drucktemperatur, Oberflächenmorphologie und mechanischen Eigenschaften wie neues PLA-

Filament herzustellen. Allerdings zeigte das neue Filament eine höhere Dehnung aufgrund der Zugabe von Weichmachern. Bei der Herstellung von Filamenten aus recyceltem PLA mussten entweder die Extrusionstemperatur oder die Extrusionsgeschwindigkeit erhöht werden, damit das recycelte PLA besser verarbeitet werden konnte. Je höher der Anteil an recyceltem PLA, desto höher musste die Drucktemperatur eingestellt werden, was zu einer schlechteren Oberflächenmorphologie führte. Filament aus 100 % recyceltem PLA wies größere Maßabweichungen und um etwa 15 % geringere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu Filament aus neuem PLA-Material auf. Dieser Abschnitt diente als Vorbereitung für den abschließenden Teil.

Entwicklung des CuSn10-Biopolymer-Verbundfilaments

Ein Verbundfilament aus CuSn10-Pulver mit einem Volumenanteil von 65 Vol.-% wurde entwickelt, was deutlich höher ist als bei zum Zeitpunkt der Dissertation marktverfügbaren Filamenten und dem höchsten Anteil entspricht, der in der Fachliteratur zu finden ist. Zwei Bindemittelmatrizen auf Basis von Biopolymeren, die für den MEX-Prozess geeignet sind, wurden entwickelt: PLA-ATBC und PLA-BVOH-ATBC. PLA und BVOH wurden als Hauptbindemittel eingesetzt, während ATBC als Weichmacher zur Verbesserung der Flexibilität des Verbundfilaments hinzugefügt wurde. Ohne Weichmacher war das extrudierte Filament spröde und nicht druckbar. Der Weichmacher beeinflusst Eigenschaften des Filaments wie Durchmesser, Oberflächenrauheit, Flexibilität und Viskosität. Die optimierte Bindemittelmatrix für das Verbundfilament mit 65 Vol.-% CuSn10-Pulver bestand aus PLA mit 10 Vol.-% ATBC sowie PLA-BVOH im Verhältnis 1:1,5 mit 5 Vol.-% ATBC. Diese Zusammensetzungen führten zu Filamenten mit den besten Eigenschaften. Mit dem entwickelten Filament wurden Metallproben mit einer Dichte von 8,13 g/cm³, einer Zugfestigkeit von 211 N/mm² und einer Porosität von 3 % hergestellt.

In dieser Dissertation wird der erste Teil der Prozessoptimierung behandelt, wobei die Prozessparameter für jeden Schritt des gesamten Prozesses, wie Drucken, Entbinderung und Sintern, mittels Versuche und Simulationen diskutiert und optimiert wurden. Ein marktverfügbares Metall-Polymer-Verbundfilament und CuSn10 als Beispielmetall wurden verwendet. Die optimierten Parameter unterstützen sowohl weitere Versuche für den zweiten Teil der Materialentwicklung als auch für andere Metall-Polymer-Verbundfilamente. Sie legen die Grundlage für zukünftige Forschungen und dienen als Referenz für andere Studien. Der zweite Teil dieser Dissertation präsentiert ein innovatives Metall-Biopolymer-Verbundfilament für die Herstellung von Metallteilen mittels MEX. Die neuartigen Biopolymer-Matrizen mit einem Füllgrad von 65 Vol.% Metallpartikeln ist hervorragend druckbar, sodass Grünteile erfolgreich zu endgültigen Metallteilen gesintert werden können. Dabei ist das Filament biokompatibel, umweltfreundlich und ermöglicht zusätzlich eine kostengünstige thermische Entbinderung und

Sinterung. Darüber hinaus haben die neuen Filamentmatrizen Potenzial für die Anwendung auf andere Metalle über das hier verwendete Beispiel hinaus, was zu einem breiten Interessensspektrum führt.

Die aus dem optimierten Verbundfilament hergestellten Metallteile weisen eine Dichte von 8,13 g/cm³ auf, was 93,4 % der Standarddichte von CuSn10 entspricht. Diese Dichte führt zu einer Zugfestigkeit von 211 N/mm². Im Vergleich zu Metallteilen, die aus marktverfügbarem Verbundfilament mit 54 Vol.-% CuSn10 hergestellt wurden, wurde die Porosität in dieser Arbeit um etwa 5 % reduziert und erreichte ein Niveau, das dem des Pulverspritzguss (MIM)-Verfahrens ähnelt. Allerdings bestehen im Vergleich zu Pulverbettbasiertes Schmelzen (PBF-LB) und Gießverfahren weiterhin erhebliche Unterschiede, da bei diesen Verfahren die Porosität unter 1 % liegt. Die relative Dichte in dieser Arbeit beträgt 93,4 % und ist mit der des MIM-Verfahrens vergleichbar, zeigt jedoch eine Verbesserung gegenüber marktverfügbaren Filamenten. Dennoch bleibt sie unter den Werten von PBF-LB und Gießverfahren, bei denen die relative Dichte über 99 % liegt. Die Zugfestigkeit von 211 N/mm² in dieser Arbeit ist zwar höher als die der marktverfügbaren Verbundfilamente, beträgt jedoch nur etwa die Hälfte der Werte, die mit PBF-LB und MIM erzielt werden. Der Unterschied zwischen dem MEX-Verfahren und herkömmlichen Verfahren (wie MIM, Gießen und sogar PBF-LB) besteht darin, dass die in dieser Arbeit produzierten Metallteile in offener Atmosphäre thermisch entbindert wurden, ohne die Verwendung von Inertgas oder Vakuum.

9.2 Ausblick

Um die Porosität zu minimieren und Dichte und mechanische Eigenschaften zu verbessern, sollten der Vakuumdruckofen für Sintern und heißisostatisches Pressen (HIP) für Nacharbeitung überlegen, um die Porosität während des Sinterns weiter zu senken.

Außerdem sollten weitere Metalllegierungen für das Verfahren in Betracht gezogen werden. Die Edelstähle 316L und 17-4PH wurden in diesem Bereich bereits umfassend untersucht, allerdings gibt es noch viele Legierungen, die in der Industrie weit verbreitet, aber im Zusammenhang mit Verbundfilamenten im MEX-Verfahren noch wenig erforscht sind. Aluminiumund Titanlegierungen sind leicht, besitzen eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine ausgezeichnete elektrische und thermische Leitfähigkeit und werden häufig in der Luft- und Raumfahrt, im Automobilbau, in der Verpackungsindustrie und der Elektronik eingesetzt. Nickellegierungen zeichnen sich durch hohe Temperaturbeständigkeit und hervorragende Korrosionsbeständigkeit aus und werden vor allem bei Turbinenschaufeln, Gasturbinen und in der chemischen Industrie verwendet. Anschließend werden die Refraktärmetalle, die nur pulvermetallurgisch hergestellt werden können, in diesem Thema behandelt. Zum Beispiel besitzt Rhenium (Re) keinen definierten Schmelzpunkt und kann nur über spezielle Verfahren

verdichtet werden, weshalb es fast ausschließlich pulvermetallurgisch verarbeitet wird. Ultrareines Wolfram (W) sowie hochreine und feinkörnige Varianten sind ebenfalls nur durch Pulvermetallurgie herstellbar. Solche Metalle können auch durch MEX und entsprechende Verbundfilamente hergestellt werden. Künftige Forschungen zu solchen Metalllegierungen sollten verstärkt in den Fokus gerückt werden.

Die Zusammensetzung von Metallpulver und Bindemittel sollte weiter untersucht werden. Besonders interessant wäre es, die Grenze des Metallanteils zu ermitteln. Kann der Metallanteil noch weiter erhöht werden? In dieser Arbeit wurde ATBC als Weichmacher für jede Bindemittelmatrix verwendet, allerdings konnten aufgrund begrenzter Finanzierung und der Dauer der Promotion nur drei Varianten getestet werden. Der genaue optimale Anteil des Weichmachers sollte in zukünftigen Arbeiten genauer bestimmt werden. PLA ist ein Biopolymer und bereits im MEX-Bereich gut etabliert. Wäre es auch möglich, andere umweltfreundliche Polymere für Verbundfilamente zu verwenden? Auch die Lösungsmittelentbinderung mit Wasser wäre eine interessante Forschungsrichtung, um einen Teil des Bindemittels durch Wasser zu entfernen und so den Einsatz von Chemikalien zu reduzieren.

Es gibt viele weitere innovative Ansätze, die aus dieser Arbeit folgen. Additive Fertigung aus einer umweltfreundlichen Perspektive, kombiniert mit Kostenvorteilen und Zeitersparnis, stellt zweifellos einen wichtigen Zweig für Industrie und Technologie dar.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Agne, T. Barrière, Modelling and numerical simulation of Supercritical CO2 debinding of Inconel 718 components elaborated by Metal Injection Molding, Applied Sciences 7(10) (2017). DOI: 10.3390/app7101024
- [2] T. Barriere, B. Liu, J.C. Gelin, Determination of the optimal process parameters in metal injection molding from experiments and numerical modeling, Journal of Materials Processing Technology (2003). DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00473-4
- [3] M.F.F.A.H. Hamidi, W.S.W.; Khalil, N.Z.; Ghani, S.A.C.; Azir, M.Z, Study of solvent debinding parameters for metal injection moulded 316L stainless steel, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2017.
- [4] M. Ortega Varela de Seijas, A. Bardenhagen, T. Rohr, E. Stoll, Indirect Induction Sintering of Metal Parts Produced through Material Extrusion Additive Manufacturing, Materials 16(2) (2023) 885. DOI: 10.3390/ma16020885
- [5] G. Herranz, A. Várez, J.M. Torralba, B. Levenfeld, Metal injection moulding of bronze using thermoplastic binder based on HDPE, Powder Metall. 50(2) (2013) 184-188. DOI: 10.1179/174329007x169155
- [6] X. Wei, I. Behm, T. Winkler, R. Bähr, Optimization of extrusion-based additive manufacturing of bronze metal parts using a CuSn10/Polylactic acid composite, Journal of Materials Research and Technology 30 (2024) 3602-3610. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.111
- [7] P. Singh, V.K. Balla, A. Gokce, S.V. Atre, K.H. Kate, Additive manufacturing of Ti-6Al-4V alloy by metal fused filament fabrication (MF3): producing parts comparable to that of metal injection molding, Progress in Additive Manufacturing 6(4) (2021) 593-606. DOI: 10.1007/s40964-021-00167-5
- [8] M.Á. Caminero, A. Romero, J.M. Chacón, P.J. Núñez, E. García-Plaza, G.P. Rodríguez, Additive manufacturing of 316L stainless-steel structures using fused filament fabrication technology: mechanical and geometric properties, Rapid Prototyping Journal 27(3) (2021) 583-591. DOI: 10.1108/rpj-06-2020-0120
- [9] X. Wei, I. Behm, T. Winkler, S. Scharf, X. Li, R. Bahr, Experimental Study on Metal Parts under Variable 3D Printing and Sintering Orientations Using Bronze/PLA Hybrid Filament Coupled with Fused Filament Fabrication, Materials (Basel) 15(15) (2022). DOI: 10.3390/ma15155333
- [10] M. Carminati, M. Quarto, G. D'Urso, C. Giardini, G. Maccarini, Mechanical Characterization of AISI 316L Samples Printed Using Material Extrusion, Applied Sciences 12(3) (2022). DOI: 10.3390/app12031433
- [11] M. Ortega Varela de Seijas, A. Bardenhagen, T. Rohr, E. Stoll, Indirect Induction Sintering of Metal Parts Produced through Material Extrusion Additive Manufacturing, Materials, 2023.
- [12] C. Tosto, J. Tirillò, F. Sarasini, G. Cicala, Hybrid Metal/Polymer Filaments for Fused Filament Fabrication (FFF) to Print Metal Parts, Applied Sciences 11(4) (2021). DOI: 10.3390/app11041444
- [13] M. Mohammadizadeh, H. Lu, I. Fidan, K. Tantawi, A. Gupta, S. Hasanov, Z. Zhang, F. Alifui-Segbaya, A. Rennie, Mechanical and Thermal Analyses of Metal-PLA Components Fabricated by Metal Material Extrusion, Inventions 5(3) (2020). DOI: 10.3390/inventions5030044

- [14] S. Bootchai, N. Taweejun, A. Manonukul, C. Kanchanomai, Metal Injection Molded Titanium: Mechanical Properties of Debinded Powder and Sintered Metal, J. Mater. Eng. Perform. 29(7) (2020) 4559-4568. DOI: 10.1007/s11665-020-04970-z
- [15] B. Aruanno, A. Paoli, A.V. Razionale, F. Tamburrino, Effect of printing parameters on extrusion-based additive manufacturing using highly filled CuSn12 filament, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 128(3-4) (2023) 1101-1114. DOI: 10.1007/s00170-023-11919-8
- [16] A. Carrozza, S. Lorenzi, F. Carugo, S. Fest-Santini, M. Santini, G. Marchese, G. Barbieri, F. Cognini, M. Cabrini, T. Pastore, A comparative analysis between material extrusion and other additive manufacturing techniques: Defects, microstructure and corrosion behavior in nickel alloy 625, Mater. Design 225 (2023) 111545. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111545
- [17] A.G. Hasib, S. Niauzorau, W. Xu, S. Niverty, N. Kublik, J. Williams, N. Chawla, K. Song, B. Azeredo, Rheology scaling of spherical metal powders dispersed in thermoplastics and its correlation to the extrudability of filaments for 3D printing, Addit. Manuf. 41 (2021) 101967. DOI: 10.1016/j.addma.2021.101967
- [18] M. Sava, R. Nagy, K. Menyhardt, Characteristics of 3D Printable Bronze PLA-Based Filament Composites for Gaskets, Materials (Basel) 14(16) (2021). DOI: 10.3390/ma14164770
- [19] L. Ren, X. Zhou, Z. Song, C. Zhao, Q. Liu, J. Xue, X. Li, Process Parameter Optimization of Extrusion-Based 3D Metal Printing Utilizing PW-LDPE-SA Binder System, Materials (Basel) 10(3) (2017). DOI: 10.3390/ma10030305
- [20] D. Kuoferinstitut, BRONZE unverzichtbarer Werkstoff der Moderne, 2003.
- [21] K.A. Chun, K.Y. Kum, W.C. Lee, S.H. Baek, H.W. Choi, W.J. Shon, Evaluation of the safety and efficiency of novel metallic implant scaler tips manufactured by the powder injection molding technique, BMC Oral Health 17(1) (2017) 110. DOI: 10.1186/s12903-017-0396-z
- [22] S. Dizdar, A.V. Krishna, Microstructural and Mechanical Properties of Polylactic Acid/Tin Bronze Tensile Strength Bars Additive Manufactured by Fused Deposition Modelling, Sps20222022.
- [23] K. Jin, G. Li, B. Wei, R. Chen, P. Chen, J. Cheng, Preparation of Bronze (CuSn10) Parts by Material Extrusion Process Using Paraffin-Based Binder, J. Mater. Eng. Perform. (2024). DOI: 10.1007/s11665-024-09455-x
- [24] T. Kamal, Gouthama, A. Upadhyaya, Machine Learning Based Sintered Density Prediction of Bronze Processed by Powder Metallurgy Route, Metals and Materials International 29(6) (2022) 1761-1774. DOI: 10.1007/s12540-022-01338-x
- [25] A.Ç. Kılınç, A.A. Goktas, Ö.Y. Keskin, S. Köktaş, Extrusion-Based 3D Printing of CuSn10 Bronze Parts: Production and Characterization, Metals 11(11) (2021). DOI: 10.3390/met11111774
- [26] statista, Weltweite Kupfernachfrage in den Jahren von 2006 bis 2023(in Millionen Tonnen), 2024.
- [27] P. Beiss, Pulvermetallurgische Fertigungstechnik, Springer Vieweg, Heidelberg, 2013.
- [28] F. Vollertsen, Pulvermetallurgische Verarbeitung eines übereutektoiden verschleißfesten Stahls, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1990.

- [29] W. Schatt, Sintervorgänge: Grundlagen, VDI-Verl., Düsseldorf, 1992.
- [30] R. Ruthardt, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, ISL-Verl., Hagen, 1985.
- [31] R. Zheng, R.I. Tanner, X.-J. Fan, Injection Molding: Integration of Theory and Modeling Methods, Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.
- [32] A. Dehghan-Manshadi, M.J. Bermingham, M.S. Dargusch, D.H. StJohn, M. Qian, Metal injection moulding of titanium and titanium alloys: Challenges and recent development, Powder Technol. 319 (2017) 289-301. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.06.053
- [33] A. Arifin, A.B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, M.I. Ramli, Powder injection molding of HA/Ti6Al4V composite using palm stearin as based binder for implant material, Materials & Design (1980-2015) 65 (2015) 1028-1034. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.10.039
- [34] J.E. Bidaux, R. Pasquier, M. Rodriguez-Arbaizar, H. Girard, E. Carreño-Morelli, Low elastic modulus Ti–17Nb processed by powder injection moulding and post-sintering heat treatments, Powder Metall. 57(5) (2014) 320-323. DOI: 10.1179/0032589914z.000000000209
- [35] G. Chen, P. Cao, G. Wen, N. Edmonds, Y. Li, Using an agar-based binder to produce porous NiTi alloys by metal injection moulding, Intermetallics 37 (2013) 92-99. DOI: 10.1016/j.intermet.2013.02.006
- [36] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, C. Holzer, Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives, Materials (Basel) 11(5) (2018). DOI: 10.3390/ma11050840
- [37] T. Rosnitschek, J. Glamsch, C. Lange, B. Alber-Laukant, F. Rieg, An Automated Open-Source Approach for Debinding Simulation in Metal Extrusion Additive Manufacturing, Designs 5(1) (2021). DOI: 10.3390/designs5010002
- [38] M. Sadaf, M. Bragaglia, F. Nanni, A simple route for additive manufacturing of 316L stainless steel via Fused Filament Fabrication, Journal of Manufacturing Processes 67 (2021) 141-150. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.04.055
- [39] Y. Li, L. Li, K.A. Khalil, Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels, Journal of Materials Processing Technology 183(2-3) (2007) 432-439. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039
- [40] S. Supriadi, E.R. Baek, C.J. Choi, B.T. Lee, Binder system for STS 316 nanopowder feedstocks in micro-metal injection molding, Journal of Materials Processing Technology 187-188 (2007) 270-273. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.11.157
- [41] P. Setasuwon, A. Bunchavimonchet, S. Danchaivijit, The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding, Journal of Materials Processing Technology 196(1-3) (2008) 94-100. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.05.009
- [42] H. Ye, X.Y. Liu, H. Hong, Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding—A review, Journal of Materials Processing Technology 200(1-3) (2008) 12-24. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066
- [43] S. Ahn, S.J. Park, S. Lee, S.V. Atre, R.M. German, Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process, Powder Technol. 193(2) (2009) 162-169. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.03.010

- [44] Z.-w. Xu, C.-c. Jia, C.-j. Kuang, X.-h. Qu, Fabrication and sintering behavior of highnitrogen nickel-free stainless steels by metal injection molding, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 17(4) (2010) 423-428. DOI: 10.1007/s12613-010-0335-3
- [45] K.R. Jamaludin, N. Muhamad, H. Abolhasani, H. Murthadha, M.N.A. Rahman, An Influence of a Binder System to the Rheological Behavior of the SS316L Metal Injection Molding (MIM) Feedstock, Adv. Mater. Res. 264-265 (2011) 554-558. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.264-265.554
- [46] S.W. Lee, S. Ahn, C.J. Whang, S.J. Park, S.V. Atre, J. Kim, R.M. German, Effects of process parameters in plastic, metal, and ceramic injection molding processes, Korea-Australia Rheology Journal 23(3) (2011) 127-138. DOI: 10.1007/s13367-011-0016-4
- [47] G. Wen, P. Cao, B. Gabbitas, D. Zhang, N. Edmonds, Development and Design of Binder Systems for Titanium Metal Injection Molding: An Overview, Metallurgical and Materials Transactions A 44(3) (2012) 1530-1547. DOI: 10.1007/s11661-012-1485-x
- [48] A. Hossain, I.A. Choudhury, N. Nahar, I. Hossain, A. Bin Mamat, Experimental and Theoretical Investigation of Powder–Binder Mixing Mechanism for Metal Injection Molding, Mater. Manuf. Processes 30(1) (2014) 41-46. DOI: 10.1080/10426914.2014.930955
- [49] P. Wongpanit, S. Khanthsri, S. Puengboonsri, A. Manonukul, Effects of acrylic acid-grafted HDPE in HDPE-based binder on properties after injection and debinding in metal injection molding, Mater. Chem. Phys. 147(1-2) (2014) 238-246. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.04.035
- [50] S.M. Jabir, A. Noorsyakirah, O.M. Afian, M.Z. Nurazilah, M.A. Aswad, N.H.M. Afiq, M. Mazlan, Analysis of the Rheological Behavior of Copper Metal Injection Molding (MIM) Feedstock, Procedia Chemistry 19 (2016) 148-152. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.013
- [51] J. Wen, Z. Xie, W. Cao, X. Yang, Effects of different backbone binders on the characteristics of zirconia parts using wax-based binder system via ceramic injection molding, Journal of Advanced Ceramics 5(4) (2016) 321-328. DOI: 10.1007/s40145-016-0205-1
- [52] G. Matula, B. Tomiczek, M. Król, A. Szatkowska, M.E. Sotomayor, Application of thermal analysis in the selection of polymer components used as a binder for metal injection moulding of Co–Cr–Mo alloy powder, J. Therm. Anal. Calorim. 134(1) (2018) 391-399. DOI: 10.1007/s10973-018-7543-x
- [53] V. Momeni, M. Hossein Alaei, A. Askari, A. Hossein Rahimi, K. Nekouee, Effect of carnauba wax as a part of feedstock on the mechanical behavior of a part made of 4605 low alloy steel powder using metal injection molding, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 50(4) (2019) 432-441. DOI: 10.1002/mawe.201800090
- [54] Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Y. Murakoshi, M. R., Binder system for micropowder injection molding, Mater. Lett. (2021). DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00276-7
- [55] Z. Huang, X. Qiao, C. Ding, D. Li, R. Lu, Z. Yang, X. Jiang, Study of Polytetrahydrofuran on Polyoxymethylene-Based Binder in Metal Injection Molding, Trans. Indian Inst. Met. 75(9) (2022) 2265-2272. DOI: 10.1007/s12666-022-02601-w
- [56] S. Hwang, E.I. Reyes, K.-s. Moon, R.C. Rumpf, N.S. Kim, Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process, J. Electron. Mater. 44(3) (2014) 771-777. DOI: 10.1007/s11664-014-3425-6

- [57] M. Nabipour, B. Akhoundi, A. Bagheri Saed, Manufacturing of polymer/metal composites by fused deposition modeling process with polyethylene, J. Appl. Polym. Sci. 137(21) (2019). DOI: 10.1002/app.48717
- [58] P. Singh, Q. Shaikh, V.K. Balla, S.V. Atre, K.H. Kate, Estimating Powder-Polymer Material Properties Used in Design for Metal Fused Filament Fabrication (DfMF3), Jom 72(1) (2019) 485-495. DOI: 10.1007/s11837-019-03920-y
- [59] M. Strano, K. Rane, G. Herve, A. Tosi, Determination of process induced dimensional variations of ceramic parts, 3d printed by extrusion of a powder-binder feedstock, Procedia Manufacturing (2019). DOI: https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.220
- [60] Y. Thompson, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Kukla, P. Felfer, Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel, Addit. Manuf. 30 (2019). DOI: 10.1016/j.addma.2019.100861
- [61] D. Jiang, F. Ning, Fused Filament Fabrication of Biodegradable PLA/316L Composite Scaffolds: Effects of Metal Particle Content, Procedia Manufacturing 48 (2020) 755-762. DOI: 10.1016/j.promfg.2020.05.110
- [62] T. Kurose, Y. Abe, M.V.A. Santos, Y. Kanaya, A. Ishigami, S. Tanaka, H. Ito, Influence of the Layer Directions on the Properties of 316L Stainless Steel Parts Fabricated through Fused Deposition of Metals, Materials (Basel) 13(11) (2020). DOI: 10.3390/ma13112493
- [63] C. Gloeckle, T. Konkol, O. Jacobs, W. Limberg, T. Ebel, U.A. Handge, Processing of Highly Filled Polymer-Metal Feedstocks for Fused Filament Fabrication and the Production of Metallic Implants, Materials (Basel) 13(19) (2020). DOI: 10.3390/ma13194413
- [64] D. Notzel, T. Hanemann, New Feedstock System for Fused Filament Fabrication of Sintered Alumina Parts, Materials (Basel) 13(19) (2020). DOI: 10.3390/ma13194461
- [65] D. Notzel, R. Eickhoff, C. Pfeifer, T. Hanemann, Printing of Zirconia Parts via Fused Filament Fabrication, Materials (Basel) 14(19) (2021). DOI: 10.3390/ma14195467
- [66] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard, J.-M. Chaix, Copper additive manufacturing using MIM feedstock: adjustment of printing, debinding, and sintering parameters for processing dense and defectless parts, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 115(1-2) (2021) 449-462. DOI: 10.1007/s00170-021-07188-y
- [67] P. Veteška, Z. Hajdúchová, J. Feranc, K. Tomanová, J. Milde, M. Kritikos, Ľ. Bača, M. Janek, Novel composite filament usable in low-cost 3D printers for fabrication of complex ceramic shapes, Applied Materials Today 22 (2021). DOI: 10.1016/j.apmt.2021.100949
- [68] K. Balamurugan, M.V. Pavan, P. Balamurugan, Wear parametric analysis on PLA/Cu filament samples printed using fused filament extrusion by response surface method, Progress in Additive Manufacturing 7(5) (2022) 957-969. DOI: 10.1007/s40964-022-00270-1
- [69] M. Krinitcyn, N. Toropkov, A. Pervikov, M. Lerner, Structure and mechanical properties of Fe-10Cu alloy obtained by material extrusion-based additive manufacturing method with bimodal powder, Powder Technol. 406 (2022). DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117593
- [70] A.Ç. Kılınç, A.A. Göktaş, Ö.Y. Keskin, S. Köktaş, K.C. Tekin, Comparison of wear and mechanical properties of cast and 3D printed CuSn10 bronze alloy, Materials Testing 65(5) (2023) 764-773. DOI: 10.1515/mt-2022-0443

- [71] D. Liu, L. Hentschel, G. Lin, C. Kukla, S. Schuschnigg, N. Ma, C. Wallis, V. Momeni, M. Kitzmantel, G. Sui, Multifunctional Ti3AlC2-Based Composites via Fused Filament Fabrication and 3D Printing Technology, J. Mater. Eng. Perform. (2023). DOI: 10.1007/s11665-023-08207-7
- [72] F. Sarraf, A. Hadian, S.V. Churakov, F. Clemens, EVA-PVA binder system for polymer derived mullite made by material extrusion based additive manufacturing, J. Eur. Ceram. Soc. 43(2) (2023) 530-541. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.009
- [73] S. Bhandari, P. Vete ska, G. Vajpayee, M. Hinterstein, L.s. Baca, Z. Hajdúchov a, Z. Spitalský, G. Franchin, M.a. Janek, Material-extrusion based additive manufacturing of BaTiO3 ceramics: from filament production to sintered properties, Addit. Manuf. (2024). DOI: 10.1016/j.addma.2024.104238
- [74] H.-J. Bargel, G. Schulze, Werkstoffkunde, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg2018.
- [75] M. Randall, Sintering Theory and Practice, A Wiley-Interscience Publication, New York, NY, USA, 1996.
- [76] D.C. Blaine, The micromechanical influences on the constitutive laws of sintering for a continuum model, Departm ent of Engineering Science and M echanics, The Pennsylvania State University, 2004.
- [77] H.V. Atkinson, S. Davies, Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview, Metallurgical and Materials Transactions A (2000).
- [78] M.H. Bocanegra-Bernal, Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, J. Mater. Sci. (2004).
- [79] K. Zhang, J. Mei, N. Wain, X. Wu, Effect of Hot-Isostatic-Pressing Parameters on the Microstructure and Properties of Powder Ti-6Al-4V Hot-Isostatically-Pressed Samples, Metallurgical and Materials Transactions A 41(4) (2010) 1033-1045. DOI: 10.1007/s11661-009-0149-v
- [80] M.H. Bocanegra-Bernal, Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, J. Mater. Sci. (2000).
- [81] DIN EN ISO/ASTM 52900, Additive Fertigung Grundlagen Terminologie, Beuth Verlag GmbH, 2021.
- [82] M. Mehrpouya, H. Vahabi, Additive manufacturing of biopolymers: handbook of materials, techniques, and applications, Amsterdam; Kidlington, Oxford; Cambridge, MA: Elsevier2023.
- [83] DIN 8580, Fertigungsverfahren Begriffe, Einteilung, Beuth Verlag GmbH, 2022.
- [84] VDI 3405 Additive Fertigungsverfahren Grundlagen, Begriffe, Verfahrensbeschreibungen, VDI-Gesellschaft Produktion und Logistik (GPL), 2014.
- [85] T. Dreier, A. Riaz, A. Ahrend, C. Polley, S. Bode, B. Milkereit, H. Seitz, 3D printing of aluminum oxide via composite extrusion modeling using a ceramic injection molding feedstock, Mater. Design 227 (2023) 111806. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111806
- [86] R.G. Narayanan, J.S. Gunasekera, Sustainable Manufacturing Processes, Elsevier Inc.2023.

- [87] E. Hornbogen;, G. Eggeler;, E. Werner, Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen, Berlin ; [Heidelberg] : Springer Vieweg2019.
- [88] W. Bergmann, Werkstofftechnik Teil 1: Grundlagen : [struktureller Aufbau von Werkstoffen, metallische Werkstoffe, Polymerwerkstoffe, nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe] Hanser, München, 2013.
- [89] M.A. Wagner, J.L. Ocana-Pujol, A. Hadian, F. Clemens, R. Spolenak, Filament extrusion-based additive manufacturing of NiTi shape memory alloys, Mater. Design 225 (2023) 111418. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111418
- [90] B. Liu, Y. Wang, Z. Lin, T. Zhang, Creating metal parts by Fused Deposition Modeling and Sintering, Mater. Lett. 263 (2020). DOI: 10.1016/j.matlet.2019.127252
- [91] W. Hassan, M.A. Farid, A. Tosi, K. Rane, M. Strano, The effect of printing parameters on sintered properties of extrusion-based additively manufactured stainless steel 316L parts, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 114(9-10) (2021) 3057-3067. DOI: 10.1007/s00170-021-07047-w
- [92] C. Belei, R. Pommer, S.T. Amancio-Filho, Optimization of additive manufacturing for the production of short carbon fiber-reinforced polyamide/Ti-6Al-4V hybrid parts, Mater. Design 219 (2022). DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110776
- [93] Á. Díaz-García, J.Y. Law, M. Felix, A. Guerrero, V. Franco, Functional, thermal and rheological properties of polymer-based magnetic composite filaments for additive manufacturing, Mater. Design 219 (2022). DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110806
- [94] Q. Cai, S. Meille, J. Chevalier, S. Zhou, F. Bouville, I. Tirichenko, E. Saiz, 3D-printing of ceramic filaments with ductile metallic cores, Mater. Design 225 (2023) 111463. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111463
- [95] A. Riaz, P. Töllner, A. Ahrend, A. Springer, B. Milkereit, H. Seitz, Optimization of composite extrusion modeling process parameters for 3D printing of low-alloy steel AISI 8740 using metal injection moulding feedstock, Mater. Design 219 (2022) 110814. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110814
- [96] H. Hur, Y. Jin Park, D.-H. Kim, J. Wan Ko, Material extrusion for ceramic additive manufacturing with polymer-free ceramic precursor binder, Mater. Design 221 (2022) 110930. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110930
- [97] P. Singh, V.K. Balla, S.V. Atre, R.M. German, K.H. Kate, Factors affecting properties of Ti-6Al-4V alloy additive manufactured by metal fused filament fabrication, Powder Technol. 386 (2021) 9-19. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.03.026
- [98] M. Mousapour, M. Salmi, L. Klemettinen, J. Partanen, Feasibility study of producing multimetal parts by Fused Filament Fabrication (FFF) technique, Journal of Manufacturing Processes 67 (2021) 438-446. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.05.021
- [99] R.K. Enneti, S.J. Park, R.M. German, S.V. Atre, Review: Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing, Mater. Manuf. Processes 27(2) (2011) 103-118. DOI: 10.1080/10426914.2011.560233
- [100] M.A. Wagner, J. Engel, A. Hadian, F. Clemens, M. Rodriguez-Arbaizar, E. Carreño-Morelli, J.M. Wheeler, R. Spolenak, Filament extrusion-based additive manufacturing of 316L

- stainless steel: Effects of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties, Addit. Manuf. 59 (2022) 103147. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103147
- [101] B. Akhoundi, A.H. Behravesh, Effect of Filling Pattern on the Tensile and Flexural Mechanical Properties of FDM 3D Printed Products, Experimental Mechanics 59(6) (2019) 883-897. DOI: 10.1007/s11340-018-00467-y
- [102] J.C. Camargo, Á.R. Machado, E.C. Almeida, E.F.M.S. Silva, Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 103(5-8) (2019) 2423-2443. DOI: 10.1007/s00170-019-03532-5
- [103] M.H. Hsueh, C.J. Lai, K.Y. Liu, C.F. Chung, S.H. Wang, C.Y. Pan, W.C. Huang, C.H. Hsieh, Y.S. Zeng, Effects of Printing Temperature and Filling Percentage on the Mechanical Behavior of Fused Deposition Molding Technology Components for 3D Printing, Polymers (Basel) 13(17) (2021). DOI: 10.3390/polym13172910
- [104] M. Khalid, Q. Peng, Investigation of Printing Parameters of Additive Manufacturing Process for Sustainability Using Design of Experiments, Journal of Mechanical Design 143(3) (2021). DOI: 10.1115/1.4049521
- [105] S. Valvez, A.P. Silva, P.N.B. Reis, Optimization of Printing Parameters to Maximize the Mechanical Properties of 3D-Printed PETG-Based Parts, Polymers (Basel) 14(13) (2022). DOI: 10.3390/polym14132564
- [106] J. Giri, A. Chiwande, Y. Gupta, C. Mahatme, P. Giri, Effect of process parameters on mechanical properties of 3d printed samples using FDM process, Materials Today: Proceedings 47 (2021) 5856-5861. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.283
- [107] M. Samykano, S.K. Selvamani, K. Kadirgama, W.K. Ngui, G. Kanagaraj, K. Sudhakar, Mechanical property of FDM printed ABS: influence of printing parameters, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 102(9-12) (2019) 2779-2796. DOI: 10.1007/s00170-019-03313-0
- [108] J. Gonzalez-Gutierrez, D. Godec, R. Guráň, M. Spoerk, C. Kukla, C. Holzer, 3D printing conditions determination for feedstock used in fused filament fabrication (FFF) of 17-4PH stainless steel parts, Metalurgija (2018).
- [109] J.M. Chacón, M.A. Caminero, E. García-Plaza, P.J. Núñez, Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection, Mater. Design 124 (2017) 143-157. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.03.065
- [110] H. García de la Torre, M.A. Pérez, G. Gómez-Gras, Tailored mechanical performance of fused filament fabricated 316L steel components through printing parameter optimization, Theoretical and Applied Fracture Mechanics 128 (2023). DOI: 10.1016/j.tafmec.2023.104141
- [111] J. Bochnia, T. Kozior, M. Blasiak, The Mechanical Properties of Thin-Walled Specimens Printed from a Bronze-Filled PLA-Based Composite Filament Using Fused Deposition Modelling, Materials (Basel) 16(8) (2023). DOI: 10.3390/ma16083241
- [112] Alloys. https://www.alspi.com/alloys.pdf.
- [113] Metalle Physikalische Eigenschaften: Metallische Werkstoffe Physikalische Eigenschaften. https://innorat.ch/Metalle%20physikalische%20Eigenschaften_u2_90.html.
- [114] Metall—Physikalischen Eigenschaften. https://www.tabelle.info/metall.htm.

- [115] B. Sankar, K. V Shankar, V. Sunil, H. Kashyap S, N. Nair, A.A. Nair, A. P M, Influence of quenching medium on the dendrite morphology, hardness, and tribological behaviour of cast Cu–Ni–Sn spinodal alloy for defence application, Defence Technology (2023). DOI: 10.1016/j.dt.2023.04.016
- [116] R. Jiao, F. Sun, J. Li, Application of low-temperature plasma for the removal of copper chloride layers on bronze Wares, Heritage Science 11(1) (2023). DOI: 10.1186/s40494-022-00839-7
- [117] S. Raghavendra, P. Jayashree, D.A. Rita, G. Piras, D. Scheider, M. Chemello, M. Benedetti, Wear and material characterization of CuSn10 additively manufactured using directed energy deposition, Additive Manufacturing Letters 6 (2023). DOI: 10.1016/j.addlet.2023.100136
- [118] J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, A. Ribes-Greus, Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance, Polym. Degrad. Stab. 97(4) (2012) 670-678. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.019
- [119] F.R. Beltran, M.P. Arrieta, E. Moreno, G. Gaspar, L.M. Muneta, R. Carrasco-Gallego, S. Yanez, D. Hidalgo-Carvajal, M.U. de la Orden, J. Martinez Urreaga, Evaluation of the Technical Viability of Distributed Mechanical Recycling of PLA 3D Printing Wastes, Polymers (Basel) 13(8) (2021). DOI: 10.3390/polym13081247
- [120] D. Gere, T. Czigany, Future trends of plastic bottle recycling: Compatibilization of PET and PLA, Polym. Test. 81 (2020). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106160
- [121] J.D. Badia, A. Ribes-Greus, Mechanical recycling of polylactide, upgrading trends and combination of valorization techniques, Eur. Polym. J. 84 (2016) 22-39. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.005
- [122] R.A. Ilyas, M.Y.M. Zuhri, H.A. Aisyah, M.R.M. Asyraf, S.A. Hassan, E.S. Zainudin, S.M. Sapuan, S. Sharma, S.P. Bangar, R. Jumaidin, Y. Nawab, A.A.M. Faudzi, H. Abral, M. Asrofi, E. Syafri, N.H. Sari, Natural Fiber-Reinforced Polylactic Acid, Polylactic Acid Blends and Their Composites for Advanced Applications, Polymers (Basel) 14(1) (2022). DOI: 10.3390/polym14010202
- [123] A.K. Bledzki, A. Jaszkiewicz, D. Scherzer, Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 40(4) (2009) 404-412. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.01.002
- [124] M. Barletta, C. Aversa, M. Puopolo, Recycling of PLA based bioplastics: The role of chain extenders in twin screw extrusion compounding and cast extrusion of sheets, J. Appl. Polym. Sci. 137(42) (2020). DOI: 10.1002/app.49292
- [125] B.N. Jung, D.H. Kang, J.K. Shim, S.W. Hwang, Physical and mechanical properties of plasticized butenediol vinyl alcohol copolymer/thermoplastic starch blend, Journal of Vinyl and Additive Technology 25(2) (2018) 109-116. DOI: 10.1002/vnl.21621
- [126] J. Xing, R. Wang, S. Sun, Y. Shen, B. Liang, Z. Xu, Morphology and Properties of Polylactic Acid Composites with Butenediol Vinyl Alcohol Copolymer Formed by Melt Blending, Molecules 28(8) (2023). DOI: 10.3390/molecules28083627
- [127] D. Yu, Q. Yang, X. Zhou, H. Guo, D. Li, H. Li, B. Deng, Q. Liu, Structure and properties of polylactic acid/butenediol vinyl alcohol copolymer blend fibers, Int. J. Biol. Macromol. 232 (2023) 123396. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123396

- [128] A. Aguero, E. Corral Perianes, S.S. Abarca de Las Muelas, D. Lascano, M.D.M. de la Fuente Garcia-Soto, M.A. Peltzer, R. Balart, M.P. Arrieta, Plasticized Mechanical Recycled PLA Films Reinforced with Microbial Cellulose Particles Obtained from Kombucha Fermented in Yerba Mate Waste, Polymers (Basel) 15(2) (2023). DOI: 10.3390/polym15020285
- [129] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid), Polym. Degrad. Stab. 93(2) (2008) 321-328. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005
- [130] G. Faludi, G. Dora, K. Renner, J. Móczó, B. Pukánszky, Improving interfacial adhesion in pla/wood biocomposites, Composites Science and Technology 89 (2013) 77-82. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.09.009
- [131] G. Xie, Y. Zhang, W. Lin, Plasticizer Combinations and Performance of Wood Flour–Poly(Lactic Acid) 3D Printing Filaments, (2017).
- [132] A. Maurel, M. Courty, B. Fleutot, H. Tortajada, K. Prashantha, M. Armand, S. Grugeon, S. Panier, L. Dupont, Highly Loaded Graphite—Polylactic Acid Composite-Based Filaments for Lithium-Ion Battery Three-Dimensional Printing, Chem. Mater. 30(21) (2018) 7484-7493. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02062
- [133] P. Mencik, R. Prikryl, I. Stehnova, V. Melcova, S. Kontarova, S. Figalla, P. Alexy, J. Bockaj, Effect of Selected Commercial Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(lactic acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-Dimensional (3D) Print, Materials (Basel) 11(10) (2018). DOI: 10.3390/ma11101893
- [134] F. Daver, K.P.M. Lee, M. Brandt, R. Shanks, Cork–PLA composite filaments for fused deposition modelling, Composites Science and Technology 168 (2018) 230-237. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.10.008
- [135] S. Wasti, E. Triggs, R. Farag, M. Auad, S. Adhikari, D. Bajwa, M. Li, A.J. Ragauskas, Influence of plasticizers on thermal and mechanical properties of biocomposite filaments made from lignin and polylactic acid for 3D printing, Composites Part B: Engineering 205 (2021). DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108483
- [136] S. Kontarova, R. Prikryl, V. Melcova, P. Mencik, M. Horalek, S. Figalla, R. Plavec, J. Feranc, J. Sadilek, A. Pospisilova, Printability, Mechanical and Thermal Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate)-Poly(Lactic Acid)-Plasticizer Blends for Three-Dimensional (3D) Printing, Materials (Basel) 13(21) (2020). DOI: 10.3390/ma13214736
- [137] C. Aumnate, N. Soatthiyanon, T. Makmoon, P. Potiyaraj, Polylactic acid/kenaf cellulose biocomposite filaments for melt extrusion based-3D printing, Cellulose 28(13) (2021) 8509-8525. DOI: 10.1007/s10570-021-04069-1
- [138] I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?, Polymer 47(13) (2006) 4676-4682. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.013
- [139] G. Ozkoc, S. Kemaloglu, Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA, J. Appl. Polym. Sci. 114(4) (2009) 2481-2487. DOI: 10.1002/app.30772
- [140] M.A. Shirai, M.V. Grossmann, S. Mali, F. Yamashita, P.S. Garcia, C.M. Muller, Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with

- adipate or citrate esters, Carbohydr. Polym. 92(1) (2013) 19-22. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.09.038
- [141] M.P. Arrieta, J. López, D. López, J.M. Kenny, L. Peponi, Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA–PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties, Eur. Polym. J. 73 (2015) 433-446. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.10.036
- [142] R.N. Darie-Niţă, C. Vasile, A. Irimia, R. Lipşa, M. Râpă, Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing, J. Appl. Polym. Sci. 133(13) (2016) n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.43223
- [143] A. Carbonell-Verdu, D. Garcia-Garcia, F. Dominici, L. Torre, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil, Eur. Polym. J. 91 (2017) 248-259. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.013
- [144] D. Li, Y. Jiang, S. Lv, X. Liu, J. Gu, Q. Chen, Y. Zhang, Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials, PLoS ONE 13(3) (2018) e0193520. DOI: 10.1371/journal.pone.0193520
- [145] L. Aliotta, A. Vannozzi, L. Panariello, V. Gigante, M.B. Coltelli, A. Lazzeri, Sustainable Micro and Nano Additives for Controlling the Migration of a Biobased Plasticizer from PLA-Based Flexible Films, Polymers (Basel) 12(6) (2020). DOI: 10.3390/polym12061366
- [146] M.H.M.H. Anis Ainaa Omar, Nurul Hanim Razak, Asriana Ibrahim, Nurul Afwanisa' Ab Razak, A Best-evidence Review of Bio-based Plasticizer and the Effects on the Mechanical Properties of PLA, Chemical Engineering Transactions (2021). DOI: 10.3303/CET2189041
- [147] U.C. Paul, D. Fragouli, I.S. Bayer, A. Zych, A. Athanassiou, Effect of Green Plasticizer on the Performance of Microcrystalline Cellulose/Polylactic Acid Biocomposites, ACS Applied Polymer Materials 3(6) (2021) 3071-3081. DOI: 10.1021/acsapm.1c00281
- [148] M.W. Halloran, L. Danielczak, J.A. Nicell, R.L. Leask, M. Marić, Highly Flexible Polylactide Food Packaging Plasticized with Nontoxic, Biosourced Glycerol Plasticizers, ACS Applied Polymer Materials 4(5) (2022) 3608-3617. DOI: 10.1021/acsapm.2c00172
- [149] D. Jubinville, J. Sharifi, T.H. Mekonnen, H. Fayazfar, A Comparative Study of the Physico-Mechanical Properties of Material Extrusion 3D-Printed and Injection Molded Wood-Polymeric Biocomposites, J. Polym. Environ. 31(8) (2023) 3338-3350. DOI: 10.1007/s10924-023-02816-y
- [150] P. Geng, J. Zhao, Z. Gao, W. Wu, W. Ye, G. Li, H. Qu, Effects of Printing Parameters on the Mechanical Properties of High-Performance Polyphenylene Sulfide Three-Dimensional Printing, 3D Print Addit Manuf 8(1) (2021) 33-41. DOI: 10.1089/3dp.2020.0052
- [151] D. Godec, S. Cano, C. Holzer, J. Gonzalez-Gutierrez, Optimization of the 3D Printing Parameters for Tensile Properties of Specimens Produced by Fused Filament Fabrication of 17-4PH Stainless Steel, Materials (Basel) 13(3) (2020). DOI: 10.3390/ma13030774
- [152] J. Laureto, J. Tomasi, J.A. King, J.M. Pearce, Thermal properties of 3-D printed polylactic acid-metal composites, Progress in Additive Manufacturing 2(1-2) (2017) 57-71. DOI: 10.1007/s40964-017-0019-x
- [153] S. Bergaliyeva, D.L. Sales, F.J. Delgado, S. Bolegenova, S.I. Molina, Manufacture and Characterization of Polylactic Acid Filaments Recycled from Real Waste for 3D Printing, Polymers (Basel) 15(9) (2023). DOI: 10.3390/polym15092165

- [154] G.S. Sivagnanamani, S.R. Begum, R. Siva, M.S. Kumar, Experimental Investigation on Influence of Waste Egg Shell Particles on Polylactic Acid Matrix for Additive Manufacturing Application, J. Mater. Eng. Perform. 31(5) (2021) 3471-3480. DOI: 10.1007/s11665-021-06464-y
- [155] DIN EN ISO 3369, Undurchlässige Sintermetallwerkstoffe und Hartmetalle Ermittlung der Dichte, Beuth Verlag GmbH, 2010.
- [156] DIN EN ISO 527-2, Kunststoffe Bestimmung der Zugeigenschaften Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, Beuth Verlag GmbH, 2012.
- [157] DIN EN ISO 2740, Sintermetalle, ausgenommen Hartmetalle Zugprobestäbe, Beuth Verlag GmbH, 2023.
- [158] DIN EN ISO 6892-1, Metallische Werkstoffe Zugversuch Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur Beuth Verlag GmbH, 2019.
- [159] Naturally Hard Copper Alloys. https://www.electrical-contacts-wiki.com/index.php/Naturally Hard Copper Alloys.
- [160] Material Datasheet CuSn10. https://www.akamparsco.com/wp-content/uploads/2019/10/CuSn10.pdf.
- [161] M. Randall, Powder Metallurgy of Iron and Steel, A Wiley-Interscience Publication, New York, NY, USA, 1995.
- [162] W. Schatt, Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2007.
- [163] K.S. Hwang, T.H. Tsou, Thermal Debinding of Powder Injection Molded Parts: Observations and Mechanisms, Metallurgical and Materials Transactions A (1992).
- [164] S. Supriadi, B. Suharno, R. Hidayatullah, G. Maulana, E.R. Baek, Thermal Debinding Process of SS 17-4 PH in Metal Injection Molding Process with Variation of Heating Rates, Temperatures, and Holding Times, Solid State Phenomena 266 (2017) 238-244. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.266.238
- [165] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard, J.-M. Chaix, Additive manufacturing of 17–4 PH steel using metal injection molding feedstock: Analysis of 3D extrusion printing, debinding and sintering, Addit. Manuf. 47 (2021). DOI: 10.1016/j.addma.2021.102287
- [166] A.A. Tafti, V. Demers, S.M. Majdi, G. Vachon, V. Brailovski, Effect of Thermal Debinding Conditions on the Sintered Density of Low-Pressure Powder Injection Molded Iron Parts, Metals 11(2) (2021). DOI: 10.3390/met11020264
- [167] Z. Xu, M. Hodgson, K. Chang, G. Chen, X. Yuan, P. Cao, Effect of Sintering Time on the Densification, Microstructure, Weight Loss and Tensile Properties of a Powder Metallurgical Fe-Mn-Si Alloy, Metals 7(3) (2017). DOI: 10.3390/met7030081
- [168] N. Chhanwal, A. Tank, K.S.M.S. Raghavarao, C. Anandharamakrishnan, Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling for Bread Baking Process—A Review, Food and Bioprocess Technology 5(4) (2012) 1157-1172. DOI: 10.1007/s11947-012-0804-y
- [169] Z. Fu, X. Yu, H. Shang, Z. Wang, Z. Zhang, A new modelling method for superalloy heating in resistance furnace using FLUENT, Int. J. Heat Mass Transfer 128 (2019) 679-687. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.105

- [170] J. Smolka, Z. Bulinski, A.J. Nowak, The experimental validation of a CFD model for a heating oven with natural air circulation, Appl. Therm. Eng. 54(2) (2013) 387-398. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.02.014
- [171] P. Verboven, N. Scheerlinck, J.D. Baerdemaeker, B.M. Nicolai, Computational Fuid dynamics modelling and validation of the temperature distribution in a forced convection oven, J. Food Eng. (1999). DOI: https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00133-8
- [172] J. Smolka, Genetic algorithm shape optimisation of a natural air circulation heating oven based on an experimentally validated 3-D CFD model, Int. J. Therm. Sci. 71 (2013) 128-139. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2013.04.014
- [173] N. Therdthai, W. Zhou, T. Adamczak, Two-dimensional CFD modelling and simulation of an industrial continuous bread baking oven, J. Food Eng. 60(2) (2003) 211-217. DOI: 10.1016/s0260-8774(03)00043-8
- [174] N. Therdthai, W. Zhou, T. Adamczak, Three-dimensional CFD modelling and simulation of the temperature profiles and airflow patterns during a continuous industrial baking process, J. Food Eng. 65(4) (2004) 599-608. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.02.026
- [175] Z. Rek, M. Rudolf, I. Zun, Application of CFD Simulation in the Development of a New Generation Heating Oven, Strojniški vestnik Journal of Mechanical Engineering 58(2) (2012) 134-144. DOI: 10.5545/sv-jme.2011.163
- [176] P.S. Mirade, J.D. Daudin, F. Ducept, G. Trystram, J. Clément, Characterization and CFD modelling of air temperature and velocity profiles in an industrial biscuit baking tunnel oven, Food Res. Int. 37(10) (2004) 1031-1039. DOI: 10.1016/j.foodres.2004.07.001
- [177] B. Li, F.A.C. Oliveira, J. Rodrı´guez, J.C. Fernandes, L.G. Rosa, Numerical and experimental study on improving temperature uniformity of solar furnaces for materials processing, Sol. Energy Mater. Sol. Cells (2015). DOI: 10.1016/j.solener.2015.02.023
- [178] A.T. Utomo, H. Poth, P.T. Robbins, A.W. Pacek, Experimental and theoretical studies of thermal conductivity, viscosity and heat transfer coefficient of titania and alumina nanofluids, Int. J. Heat Mass Transfer 55(25-26) (2012) 7772-7781. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.08.003
- [179] Y.-Y. Teng, J.-C. Chen, C.-W. Lu, H.-I. Chen, C. Hsu, C.-Y. Chen, Effects of the furnace pressure on oxygen and silicon oxide distributions during the growth of multicrystalline silicon ingots by the directional solidification process, J. Cryst. Growth 318(1) (2011) 224-229. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.110
- [180] C. Coskun, Z. Oktay, N. Ilten, A new approach for simplifying the calculation of flue gas specific heat and specific exergy value depending on fuel composition, Energy 34(11) (2009) 1898-1902. DOI: 10.1016/j.energy.2009.07.040
- [181] M. Nazififard, M. Nematollahi, K. Jafarpur, K.Y. Suh, Numerical Simulation of Water-Based Alumina Nanofluid in Subchannel Geometry, Science and Technology of Nuclear Installations 2012 (2012) 1-12. DOI: 10.1155/2012/928406
- [182] K. Zhang, Y. Feng, P. Schwarz, Z. Wang, M. Cooksey, Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling of Bubble Dynamics in the Aluminum Smelting Process, Ind. Eng. Chem. Res. 52(33) (2013) 11378-11390. DOI: 10.1021/ie303464a
- [183] Molybdenum Silicide (MoSi2). https://www.americanelements.com/molybdenum-silicide-mosi2-12136-78-6.

- [184] Emissivity values of common materials. https://www.flukeprocessinstruments.com/en-us/service-and-support/knowledge-center/infrared-technology/emissivity-metals.
- [185] Emissivity Coefficients common Products. https://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html.
- [186] Solids Densities. https://www.engineeringtoolbox.com/density-solids-d 1265.html.
- [187] Solids, Liquids and Gases Thermal Conductivities. https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html.
- [188] Specific Heat of common Substances. https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d_391.html.
- [189] N. Bohlooli Arkhazloo, Y. Bouissa, F. Bazdidi-Tehrani, M. Jadidi, J.-B. Morin, M. Jahazi, Experimental and unsteady CFD analyses of the heating process of large size forgings in a gas-fired furnace, Case Studies in Thermal Engineering 14 (2019). DOI: 10.1016/j.csite.2019.100428
- [190] A. Anishaparvin, N. Chhanwal, D. Indrani, K.S. Raghavarao, C. Anandharamakrishnan, An investigation of bread-baking process in a pilot-scale electrical heating oven using computational fluid dynamics, J. Food Sci. 75(9) (2010) E605-11. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2010.01846.x
- [191] Wärmeübergangskoeffizienten-Gase-Luft. https://www.schweizer-fn.de/stoff/wuebergang_gase/wuebergang_gase.php.
- [192] H. Mistry, s. Ganapathi, S. Dey, P. Bishnoi, J.L. Castillo, Modeling of transient natural convection heat transfer in electric ovens, Appl. Therm. Eng. 26(17-18) (2006) 2448-2456. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.02.007
- [193] J.P. Abraham, E.M. Sparrow, Three-Dimensional Laminar and Turbulent Natural Convection in a Continuously/Discretely Wall-Heated Enclosure Containing a Thermal Load, Numerical Heat Transfer, Part A: Applications 44(2) (2003) 105-125. DOI: 10.1080/713838194
- [194] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri, Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, Polym. Degrad. Stab. 98(12) (2013) 2801-2812. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025
- [195] L. Sandanamsamy, W.S.W. Harun, I. Ishak, F.R.M. Romlay, K. Kadirgama, D. Ramasamy, S.R.A. Idris, F. Tsumori, A comprehensive review on fused deposition modelling of polylactic acid, Progress in Additive Manufacturing (2022). DOI: 10.1007/s40964-022-00356-w
- [196] J. Su, M. Yang, X. Zhang, C. Fang, Y. Zheng, L. Pei, M. Liu, Preparation and Properties of Waste Corrugated Paper Fiber/Polylactic Acid Co-Extruded Composite, Polymers (Basel) 14(21) (2022). DOI: 10.3390/polym14214569
- [197] B. Van de Voorde, A. Katalagarianakis, S. Huysman, A. Toncheva, J.-M. Raquez, I. Duretek, C. Holzer, L. Cardon, K.V. Bernaerts, D. Van Hemelrijck, L. Pyl, S. Van Vlierberghe, Effect of extrusion and fused filament fabrication processing parameters of recycled poly(ethylene terephthalate) on the crystallinity and mechanical properties, Addit. Manuf. 50 (2022) 102518. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102518
- [198] C. Hopmann, S. Schippers, C. Höfs, Influence of recycling of poly(lactic acid) on packaging relevant properties, J. Appl. Polym. Sci. (2014) n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.41532

- [199] M. Nofar, Polylactide (PLA): molecular structure and properties, in: M. Nofar (Ed.), Multiphase Polylactide Blends, Elsevier2021, pp. 97-143.
- [200] G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, F. Sun, Y. Li, Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid, Molecules 25(21) (2020). DOI: 10.3390/molecules25215023
- [201] A. Alexandre, F.A. Cruz Sanchez, H. Boudaoud, M. Camargo, J.M. Pearce, Mechanical Properties of Direct Waste Printing of Polylactic Acid with Universal Pellets Extruder: Comparison to Fused Filament Fabrication on Open-Source Desktop Three-Dimensional Printers, 3D Printing and Additive Manufacturing 7(5) (2020) 237-247. DOI: 10.1089/3dp.2019.0195
- [202] L. Sun, Y. Wang, G. Hua, T.C.E. Cheng, J. Dong, Virgin or recycled? Optimal pricing of 3D printing platform and material suppliers in a closed-loop competitive circular supply chain, Resources, Conservation and Recycling 162 (2020). DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105035
- [203] I. Anderson, Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid, 3D Printing and Additive Manufacturing 4(2) (2017) 110-115. DOI: 10.1089/3dp.2016.0054
- [204] E. Moreno, F.R. Beltrán, M.P. Arrieta, G. Gaspar, L.M. Muneta, R. Carrasco-Gallego, S. Yáñez, D. Hidalgo-Carvajal, M.U.d.l. Orden, J.M. Urreaga, Technical Evaluation of Mechanical Recycling of PLA 3D Printing Wastes, The First International Conference on "Green" Polymer Materials 2020, 2020.
- [205] S. Zhong, P. Rakhe, J. Pearce, Energy Payback Time of a Solar Photovoltaic Powered Waste Plastic Recyclebot System, Recycling 2(2) (2017). DOI: 10.3390/recycling2020010
- [206] A. Carné Sánchez, S.R. Collinson, The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions, Eur. Polym. J. 47(10) (2011) 1970-1976. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013
- [207] A. Lanzotti, M. Martorelli, S. Maietta, S. Gerbino, F. Penta, A. Gloria, A comparison between mechanical properties of specimens 3D printed with virgin and recycled PLA, Procedia CIRP 79 (2019) 143-146. DOI: 10.1016/j.procir.2019.02.030
- [208] M.J. Reich, A.L. Woern, N.G. Tanikella, J.M. Pearce, Mechanical Properties and Applications of Recycled Polycarbonate Particle Material Extrusion-Based Additive Manufacturing, Materials (Basel) 12(10) (2019). DOI: 10.3390/ma12101642
- [209] C. Aumnate, A. Pongwisuthiruchte, P. Pattananuwat, P. Potiyaraj, Fabrication of ABS/Graphene Oxide Composite Filament for Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing, Advances in Materials Science and Engineering 2018 (2018) 1-9. DOI: 10.1155/2018/2830437
- [210] C.D.B. Comprado, J.A. Dino, F.R.P. Mateo, P.M.H. Salazar, M.C.E. Manuel, J.C.D. Cruz, M.S. Verdadero, Fabrication, Testing and Statistical Analysis of a Project-Based Single-Screw Filament Extruder, 2021 IEEE International Conference on Automatic Control & Intelligent Systems (I2CACIS), 2021, pp. 247-252.
- [211] S.P. Regalla, S.S. Karwa, S. Rajesh, P.V. Shyam, P.N. Shrivastava, Strength and fracture behaviour of polymer matrix composite layered structures made by additive manufacturing, Materials Today: Proceedings 28 (2020) 1030-1038. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.347

- [212] N. Vidakis, M. Petousis, E. Velidakis, N. Mountakis, S. Grammatikos, L. Tzounis, Multifunctional medical grade Polyamide12/Carbon black nanocomposites in material extrusion 3D printing, Composite Structures 311 (2023). DOI: 10.1016/j.compstruct.2023.116788
- [213] M.d.O. Filho, M.C.d. Jesus, A.Z. Nakazato, M.Y. Kondo, L.R. de Oliveira Hein, Instrumented open-source filament extruder for research and education, HardwareX 12 (2022) e00362. DOI: 10.1016/j.ohx.2022.e00362
- [214] J. Quodbach, M. Bogdahn, J. Breitkreutz, R. Chamberlain, K. Eggenreich, A.G. Elia, N. Gottschalk, G. Gunkel-Grabole, L. Hoffmann, D. Kapote, T. Kipping, S. Klinken, F. Loose, T. Marquetant, H. Windolf, S. Geissler, T. Spitz, Quality of FDM 3D Printed Medicines for Pediatrics: Considerations for Formulation Development, Filament Extrusion, Printing Process and Printer Design, Ther Innov Regul Sci 56(6) (2022) 910-928. DOI: 10.1007/s43441-021-00354-0
- [215] M.Z. Shiferaw, H.S. Gebremedhen, A.K. Mengistie, Developing Filament Extruder and Characterization of Recycled High-Density Polyethylene for 3D Printing Filament Material, Engineering: Open Access (2023).
- [216] A. Pages-Llobet, F.X. Espinach, F. Julian, H. Oliver-Ortega, J.A. Mendez, Effect of Extruder Type in the Interface of PLA Layers in FDM Printers: Filament Extruder Versus Direct Pellet Extruder, Polymers (Basel) 15(9) (2023). DOI: 10.3390/polym15092019
- [217] DIN EN ISO 20753, Kunststoffe Probekörper, Beuth Verlag GmbH, 2022.
- [218] DIN EN ISO 178, Kunststoffe Bestimmung der Biegeeigenschaften, Beuth Verlag GmbH, 2019, p. 36.
- [219] DIN EN ISO 899-2, Kunststoffe Bestimmung des Kriechverhaltens Teil 2: Zeitstand-Biegeversuch bei Dreipunkt-Belastung, Beuth Verlag GmbH, 2023.
- [220] DIN EN ISO 4287, Geometrische Produktspezifikation (GPS) Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit, Beuth Verlag GmbH, 2009.
- [221] N. Vidakis, M. Petousis, A. Maniadi, Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of High-Density Polyethylene over Multiple Recycling Processes, Recycling 6(1) (2021). DOI: 10.3390/recycling6010004
- [222] N. Vidakis, M. Petousis, L. Tzounis, A. Maniadi, E. Velidakis, N. Mountakis, D. Papageorgiou, M. Liebscher, V. Mechtcherine, Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polypropylene over Multiple Recycling Processes, Sustainability 13(1) (2020). DOI: 10.3390/su13010159
- [223] N. Vidakis, M. Petousis, L. Tzounis, A. Maniadi, E. Velidakis, N. Mountakis, J.D. Kechagias, Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polyamide 12 over Multiple Recycling Processes, Materials (Basel) 14(2) (2021). DOI: 10.3390/ma14020466
- [224] M. Samykano, N.Z. Khalil, M.F.F.A. Hamidi, W.S.W. Harun, Microstructural comparison and mechanical properties of stainless steel 316L fabricated by selective laser melting and metal injection moulding processes, International Journal of Manufacturing Technology and Management 33(1/2) (2019). DOI: 10.1504/ijmtm.2019.100160
- [225] D.-p. Zhao, Y.-k. Chen, K.-k. Chang, T. Ebel, B.J.C. Luthrigner-Feyerabend, R. Willumeit-RÖMer, F. Pyczak, Surface topography and cytocompatibility of metal injection molded Ti-

- 22Nb alloy as biomaterial, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 28(7) (2018) 1342-1350. DOI: 10.1016/s1003-6326(18)64772-7
- [226] N. Vidakis, C. David, M. Petousis, D. Sagris, N. Mountakis, A. Moutsopoulou, The effect of six key process control parameters on the surface roughness, dimensional accuracy, and porosity in material extrusion 3D printing of polylactic acid: Prediction models and optimization supported by robust design analysis, Advances in Industrial and Manufacturing Engineering 5 (2022). DOI: 10.1016/j.aime.2022.100104
- [227] N. Vidakis, M. Petousis, A. Maniadi, E. Koudoumas, A. Vairis, J. Kechagias, Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene over Multiple Recycling Processes, Sustainability 12(9) (2020). DOI: 10.3390/su12093568
- [228] N. Vidakis, M. Petousis, L. Tzounis, S.A. Grammatikos, E. Porfyrakis, A. Maniadi, N. Mountakis, Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polyethylene Terephthalate Glycol over Multiple Recycling Processes, Materials (Basel) 14(5) (2021). DOI: 10.3390/ma14051162
- [229] J.-H. Hong, T. Yu, S.-J. Park, Y.-H. Kim, Repetitive recycling of 3D printing PLA filament as renewable resources on mechanical and thermal loads, International Journal of Modern Physics B 34(22n24) (2020). DOI: 10.1142/s0217979220401475
- [230] R.T. Mushtaq, A. Iqbal, Y. Wang, Q. Cheok, S. Abbas, Parametric Effects of Fused Filament Fabrication Approach on Surface Roughness of Acrylonitrile Butadiene Styrene and Nylon-6 Polymer, Materials (Basel) 15(15) (2022). DOI: 10.3390/ma15155206
- [231] N. Stachowiak, J. Kowalonek, J. Kozlowska, Effect of plasticizer and surfactant on the properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan films, Int. J. Biol. Macromol. 164 (2020) 2100-2107. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.001
- [232] L. Gorjan, C. Galusca, M. Sami, T. Sebastian, F. Clemens, Effect of stearic acid on rheological properties and printability of ethylene vinyl acetate based feedstocks for fused filament fabrication of alumina, Addit. Manuf. 36 (2020). DOI: 10.1016/j.addma.2020.101391
- [233] X. Li, D. Sukhomlinov, Z. Que, Microstructure and thermal properties of dissimilar M300-CuCr1Zr alloys by multi-material laser-based powder bed fusion, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 31(1) (2024) 118-128. DOI: 10.1007/s12613-023-2747-x
- [234] T. Murray, S. Thomas, Y. Wu, W. Neil, C. Hutchinson, Selective laser melting of nickel aluminium bronze, Addit. Manuf. 33 (2020). DOI: 10.1016/j.addma.2020.101122
- [235] S. Slamet, S. Khoeron, R. Rahmawati, Suyitno, I. Kusumaningtyas, Effect of Composition and Pouring Temperature of Cu-Sn on Fluidity and Mechanical Properties of Investment Casting, Archives of Foundry Engineering (2024). DOI: 10.24425/afe.2024.151290
- [236] S. Slamet, S. Suyitno, I. Kusumaningtyas, Effect of Composition and Pouring Temperatur of Cu- Sn on Fluidity, Density and Mechanical Properties by Investment Casting, Proceedings of the The 1st International Conference on Computer Science and Engineering Technology Universitas Muria Kudus, 2018.
- [237] S. Scudino, C. Unterdörfer, K.G. Prashanth, H. Attar, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, J. Eckert, Additive manufacturing of Cu–10Sn bronze, Mater. Lett. 156 (2015) 202-204. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.05.076
- [238] J.M. Contreras, A. Jiménez-Morales, J.M. Torralba, Fabrication of bronze components by metal injection moulding using powders with different particle characteristics, Journal of

Materials Processing Technology 209(15-16) (2009) 5618-5625. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.05.021

[239] The CuSn10 Continuously Cast Bronze Custom Machined Parts. https://www.bronzelube.com/cusn10/.

[240] M.N. Top, S. Ozbey, B. SoruŞBay, H. GÜLsoy, Investigation of Microstructural, Mechanical and Corrosion Properties of Cu-10Sn Bronze Parts Produced by Selective Laser Melting, Türk Doğa ve Fen Dergisi 11(2) (2022) 76-81. DOI: 10.46810/tdfd.1106743

[241] X. Zhang, L. Chen, T. Mulholland, T.A. Osswald, Effects of raster angle on the mechanical properties of PLA and Al/PLA composite part produced by fused deposition modeling, Polym. Adv. Technol. 30(8) (2019) 2122-2135. DOI: 10.1002/pat.4645

Abbildungsverzeichnis

Abbild	ung 1-1: Weltweite Kupfernachfrage in den Jahren von 2006 bis 2023 [26]	. 3
Abbild	ung 2-1: Ablaufplan des Pulverspritzgießens [32].	. 6
Abbild	ung 2-2: Eine Skizze einer Spritzgießmaschine mit oszillierender Schnecke [31]	. 7
Abbild	ung 2-3: Schematische Darstellung der Bauteilherstellung durch Lösungsmittelentbindung [36]	. 8
Abbild	ung 2-4: Entwicklung des Sinterkörpers während des Sinterns	11
Abbild	ung 2-5: Unterschied zwischen Festphasensintern und Flüssigphasensintern. (a) Festphasensintern: Drei Diffusionen von zwei Partikel [76]. (b) Flüssigphasensintern Benetzung der flüssigen Brücke zwischen zwei Partikel [75]	
Abbild	ung 2-6: Schematische Zeichnung einer Heißisostatisches Pressen (HIP)-Anlage [80]	-
Abbild	ung 2-7: Definition der additiven Fertigung (AM) nach DIN 8580: 2022-12	15
Abbild	ung 2-8: Aufbau und Verfahren der filament-basierten Materialextrusion (MEX) [86].	16
Abbild	ung 2-9: (a) Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahme des Ti-6Al-4V-Pulver das für Verbundfilamente verwendet wird [97]. (b) REM-Aufnahme des Querschnitts eines Ni-Cu-Polymer-Verbundfilaments [17].	
Abbild	ung 2-10: (a) Verformungen an gesinterten Bauteilen aus 316L und SiC durch zu hoh Aufheizraten während der thermischen Entbinderung [60, 99].(b) Mikrostruktur von 316L-Metallteilen bei unterschiedlichen Entbinderungsaufheizraten: 1,0 °C/min, 0,7 °C/min und 0,2 °C/min [98].(c) Mikrostruktur und Porosität von gesinterten Metallbauteilen, die mittels MEX hergestellt wurden [17, 89, 91]. Die Farbe dient lediglich zur Darstellung der Helligkeit. Helle Bereiche repräsentieren Metall, währen dunkle Bereiche Porosität anzeigen.	nd
Abbild	ung 2-11: Einfluss unterschiedlicher Druckorientierungen (flach, hochkantig und aufrecht) auf die Zugfestigkeit von PLA, hergestellt mittels FDM-3-D-Druckverfahren [109].	
Abbild	ung 2-12: (a) Äußere Weichmachung Scharniereffekt. (b) Äußere Weichmachung Abscharniereffekt. (c) Einfluss weichelastischer Teilchen auf das Spannung-Dehnung-Verhalten. a: spröde Matrix ohne Teilchen. b: durch Teilchen schlägzäh	20
ا. ا! ما ما ۸ ا	modifiziert [88].	
ADDIID	ung 3-1: Aufbau der Dissertation2	1

Verbundfilament. (a) Querschnitt des Filaments. (b) Nahaufnahme der CuSn10- Partikel. (c) Chemische Analyseergebnisse für CuSn10
Abbildung 4-2: Experimenteller Prozessablauf. (a) 3-D-Druck unter Verwendung von Bronze-PLA-Verbundfilamenten. (b) Thermische Entbindung. (c) Thermisches Sintern. d) Ausgewertete Prozessparameter
Abbildung 4-3: Entbinderungs- und Sintertemperaturplan. Die Prozesse des Entbinderung und Sinterns werden nacheinander durchgeführt, mit zwischengeschalteter Abkühlung auf Raumtemperatur
Abbildung 4-4: Virtuelle Darstellung von Druckschichten mit einem Druckwinkel von 45/135 und 0/90 Grad
Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen von Grüneilen mit verschiedenen Druckparametern: (a) Überlappung von 0 %, 25 % und 50 %. (b) Schichthöhe von 0,2, 0,3 und 0,4 mm. (c) Extrusionsmultiplikator von 100 %, 110 % und 120 %
Abbildung 4-6: Einfluss der Überlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Dichte der Grünteile
Abbildung 4-7: Einfluss der Überlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Dichte der Metallteile
Abbildung 4-8: Einfluss von Überlappung, Schichthöhe und Extrusionsmultiplikator auf die Zugfestigkeit der Metallteile
Abbildung 4-9: Querschnittsmikrostruktur der Metallteile unter Verwendung optimierter Druckparameter. (a) Mikrostruktur der Probe, gedruckt mit den Parametern: 0 % Überlappung, Schichthöhe von 0,3 mm und Extrusionsmultiplikator von 100 %. (b) Mikrostruktur der Probe, gedruckt mit den Parametern: 25 % Überlappung, Schichthöhe von 0,3 mm und Extrusionsmultiplikator von 120 %. (c) Porenverteilung der beiden Mikroschliffbilder
Abbildung 4-10: (a) Maßabweichungen von Grünteilen mit unterschiedlichen Schichthöhen. (b) Schrumpfung von Metallteilen mit unterschiedlichen Schichthöhen
Abbildung 4-11: Skalierung des Zugprüfkörpers zur Kompensation der Schrumpfung der Metallteile
Abbildung 4-12: Entstehen einer Verformung wegen schneller Entbinderungsaufheizrate39

Abbildung 4-13: Oberflächenverformungen der Metallteile bei unterschiedlichen
Entbinderungsaufheizraten. Die roten Kreise markieren die Verformungen, die durch eine zu hohe Entbinderungsaufheizrate verursacht wurden
Abbildung 4-14: Einfluss der Entbinderungsaufheizrate auf die Merkmale der Proben. (a) Dichte der Metallteile. (b) Zugfestigkeit. (c) Zusammenhang zwischen Verarbeitungsdauer und Dichte der Metallteile
Abbildung 4-15: Einfluss der Sinterbedingungen auf die Eigenschaften der Metallteile. (a) Dichte der Metallteile. (b) Zugfestigkeit. (c) Zusammenhang zwischen der Dichte der Metallteile und der Zugfestigkeit
Abbildung 4-16: Ein Probenstück nach dem Sintern und Sandstrahlen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeitskoeffizient
Abbildung 5-1: Experimenteller Prozessablauf. (a) 3-D-Druck unter Verwendung von Bronze-PLA-Verbundfilament. (b) 3 Druckorientierungen. (c) 3 Sinterorientierungen. d) Thermische Entbinderung und Sintern
Abbildung 5-2:Druckorientierung von Würfeln mit einer Kantenlänge von 10 mm 45
Abbildung 5-3: Schematische Zeichnung des Druckprozesses der untersuchten Proben. (a) Tatsächliche Abmessungen der Zugproben gemäß Norm DIN EN ISO 527-2: 2012-06,1BB. (b) Druckorientierungen der Zugproben
Abbildung 5-4: Sinterorientierungen der Würfel und ihre Darstellungen. (a) Auf der XY- Oberfläche. (b) Auf der XZ-Oberfläche. (c) Auf der YZ-Oberfläche. (d) Auf einer Kante. (e) Auf einem Punkt
Abbildung 5-5: Gesinterte Würfel nach fünf Sinterorientierungen vor und nach dem Sintern. (a) Würfel nach fünf Sinterorientierungen wurden in Sand eingebettet. (b und c): Würfel nach dem Sintern (von links nach rechts: Sintern auf der XY-Oberfläche, auf der XZ-Oberfläche, auf der YZ-Oberfläche, auf einer Kante und auf einem Punkt) 48
Abbildung 5-6: Das anisotrope Verhalten der Schrumpfung wurde durch die Veränderung der Porenstruktur während des Sinterprozesses verursacht
Abbildung 5-7: Ergebnisse der Porenposition auf metallischen Zugproben aus neun Kombinationen zwischen Druckorientierungen und Sinterorientierungen (die roten Kreise repräsentieren die Poren auf den Oberflächen, bzw. Verformung, der Metallteile)
Abbildung 5-8: Diagramm des Bruchmechanismus von vertikal gesinterten Teilen. (a) Grünteil. Der Bereich im Kreis wird in (b) und (c) analysiert. (b) Braunteil. PLA verdampfte, und es blieben nur Bronzepartikel im Teil zurück. (c) Metallteil.

Schwerkraft und den Effekt der Sandsupport	Materialbruch verursacht durch ungleichmäßige Verteilung der Sinterkonzentration,
Tabelle 5-2	Schwerkraft und den Effekt der Sandsupport50
roten Kreise zeigten Poren/Lücken auf den Oberflächen oder im Inneren der Proben	
Abbildung 5-11: Diagramm der PLA-Verdampfung und Porenbildung während des Entbinderungsprozesses. (a) Draufsicht auf ein Grünteil. (b) Querschnitt eines Grünteils und die Austrittsrichtungen des gasförmigen PLA während des Entbinderungsprozesses	
Entbinderungsprozesses. (a) Draufsicht auf ein Grünteil. (b) Querschnitt eines Grünteils und die Austrittsrichtungen des gasförmigen PLA während des Entbinderungsprozesses	52
Kombinationen von Druck- und Sinterorientierungen gemäß Abbildung 5-7 (die roten Kreise repräsentierten die Formen, die aus den Poren gebildet wurden)	Entbinderungsprozesses. (a) Draufsicht auf ein Grünteil. (b) Querschnitt eines Grünteils und die Austrittsrichtungen des gasförmigen PLA während des
(b) Thermische Entbinderung. (c) Zugabe von Kohlenstoff zum thermischen Sinterprozess. (d) Herstellung des Metallteils. (e) Analyse und Optimierung unter Verwendung von numerischer Strömungsmechanik (CFD)	Kombinationen von Druck- und Sinterorientierungen gemäß Abbildung 5-7 (die roten
Abbildung 6-3: Vergleich der Simulationsergebnisse unter Verwendung von Netzen mit unterschiedlichen Elementanzahlen: 0,9 Millionen (schwarze Kurve), 1,2 Millionen (rote Kurve) und 3,5 Millionen (blaue Kurve). Die blauen und roten Kurven fallen fast zusammen	(b) Thermische Entbinderung. (c) Zugabe von Kohlenstoff zum thermischen Sinterprozess. (d) Herstellung des Metallteils. (e) Analyse und Optimierung unter
unterschiedlichen Elementanzahlen: 0,9 Millionen (schwarze Kurve), 1,2 Millionen (rote Kurve) und 3,5 Millionen (blaue Kurve). Die blauen und roten Kurven fallen fast zusammen	
Energieübertragungsprozess im Ofen veranschaulicht. (b) Das ursprüngliche Wärmebehandlungsprogramm, das in den Experimenten zum thermischen Entbinderungsprozess verwendet wurde. Nach $t3$ repräsentiert die simulierte Temperatur im Ofen. (c) Verhältnis von Tiegel-2,7; Tiegel-1,4; und Tiegel-0,4 zu Ofen. 60 Abbildung 6-5: Die zeitabhängige Temperaturverteilung von drei verschieden großen Tiegel	unterschiedlichen Elementanzahlen: 0,9 Millionen (schwarze Kurve), 1,2 Millionen (rote Kurve) und 3,5 Millionen (blaue Kurve). Die blauen und roten Kurven fallen fast
	Energieübertragungsprozess im Ofen veranschaulicht. (b) Das ursprüngliche Wärmebehandlungsprogramm, das in den Experimenten zum thermischen Entbinderungsprozess verwendet wurde. Nach $t3$ repräsentiert die simulierte Temperatur im Ofen. (c) Verhältnis von Tiegel-2,7; Tiegel-1,4; und Tiegel-0,4 zu
	Abbildung 6-5: Die zeitabhängige Temperaturverteilung von drei verschieden großen Tiegel im Brennofen während des Aufheizprozesses64

Abbildung 6-6: Analyse der Aufheizrate in der Mitte von drei unterschiedlich großen Tiegel. (a) Anfängliche Aufheizrate für die drei Tiegel von 500 s bis 1000 s. (b) Aufheizrate
für die drei Tiegel zwischen 300 °C und 400 °C6
Abbildung 6-7: Die zeitabhängige Temperaturverteilung von drei verschieden großen Tiegelr im Ofen während des Abkühlprozesses
Abbildung 6-8: Die Analyse der Abkühlrate am Mittelpunkt von drei Tiegeln unterschiedlicher Größe wird präsentiert. (a) die Abkühlrate der drei Tigel während des anfänglichen Abkühlprozesses von 500 s bis 700 s. (b) Die Abkühlrate der drei Tigel zwischen 400 °C und 350 °C. Die Daten werden gemäß den üblichen wissenschaftlichen Notations und Konventionsstandards berichtet
Abbildung 6-9: Temperaturübertragung an verschiedenen Positionen innerhalb des Tiegel- 2,7 während der Heiz- und Ankühlprozesse. (a) Positionen der drei Messpunkte. (b) Temperatur-Zeit-Verlauf an den drei Messpunkten
Abbildung 6-10: Analyse der Porosität und Mikrostruktur. (a1-f1) Oberflächenporen in gesinterten Metallproben von Experimenten 1 bis 6 (in Tabelle 6-2). (a2-f2) Mikrostruktur der sechs Proben von Experimenten 1 bis 6. Die roten Kreise repräsentieren die Poren auf den Oberflächen, bzw. Verformung, der Metallteile 6
Abbildung 6-11: Analyse der Zugfestigkeit. (a) Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Metallteile aus den Experimenten Nr. 1 bis 6. (b) Vergleich zwischen der Zugfestigke und der Verarbeitungszeit der Entbinderung
Abbildung 7-1: Partielgrößenanalyse der Ausgangsmaterialien. (a) Neue PLA-Granulate. (b) Geschredderte recyceltes PLA. (c) Partikelgrößenverteilung von neuem Granulat und recyceltem PLA.
Abbildung 7-2: Konzeptionierung des Filaextruders und der nachgeschalteten Einheiten. Der Prozess verläuft von rechts nach links
Abbildung 7-3: Aufbau des Filaextruders und der nachgeschalteten Einheiten. Der Prozess verläuft von rechts nach links. Die Details des Aufbaus sind in den farblich entsprechend markierten Quadraten oben dargestellt
Abbildung 7-4: Herstellungsprozess des 3-D-Drucks unter Verwendung von recyceltem PLA (a) Materialvorbereitung. (b) Filamentextrusion. (c) 3-D-Drucken
Abbildung 7-5: Extrudierbarkeit und Transportfähigkeit unter verschiedenen Extrusionstemperaturen und -geschwindigkeiten. Die Punkte zeigen, dass unter den entsprechenden Bedingungen das Filament extrudierbar ist

(b) ihren Drucktemperaturen80
Abbildung 7-7: Oberfläche von Filamenten und gedruckten Proben. (a) Oberfläche des Filaments. (b) REM-Bilder der Filamentoberfläche. (c) Oberfläche der gedruckten Teile.
Abbildung 7-8: Oberflächenrauheit von Filamenten und gedruckten Teilen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien
Abbildung 7-9: Gedruckte Würfel unter Verwendung von Filamenten aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. Von links nach rechts: Würfel aus dem originalen Filament, extrudierten Filamenten aus neuen Granulaten, einer Mischung aus neuen Granulaten und recyceltem PLA sowie rein recyceltem PLA
Abbildung 7-10: Gedruckte Proben und ihre mechanischen Eigenschaften. (a) und b) Zug- und Biegeproben aus neuen und recycelten PLA. (c) Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zugfestigkeitsprüfung. (d) Spannungs-Dehnungs-Kurven der Biegefestigkeitsprüfung.
Abbildung 7-11: Einfluss der Heizzyklen auf die mechanischen Eigenschaften der gedruckter Teile. (a) Gemessene Zugfestigkeit und Biegefestigkeit der gedruckten Proben in Abhängigkeit von der Anzahl der Heizzyklen. (b) Reduktionsverhältnis von Zugfestigkeit und Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Heizzyklen 86
Abbildung 7-12: Thermische Charakterisierung des Filaments aus neuem und recyceltem PLA. (a) TGA. (b) DSC.
Abbildung 8-1: Eigenschaften der Rohmaterialien. (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung des CuSn10-Pulvers. (b) Chemische Formel und Partikelgrößenverteilung von PLA-Granulaten. (c) Chemische Formel von BVOH, verwendet als Feststoff. (d) Chemische Formel von ATBC, verwendet als Flüssigkeit.
Abbildung 8-2: Experimenteller Prozessablauf für die extrusionsbasierte Produktion von CuSn10. (a) Vorbereitung des Ausgangsmaterials. (b) Filamentherstellung. (c) Herstellung von Metallteilen durch MEX, thermische Entbinderung und Sintern 91
Abbildung 8-3: (a) Abmessungen der Zugproben gemäß Norm DIN EN ISO 527-2 1BB. (b) Wärmebehandlungsschema für thermische Entbinderung und Sintern. Hinweis: Die Prozesse des Entbinderung und Sinterns werden nacheinander durchgeführt, mit zwischengeschalteter Abkühlung auf Raumtemperatur.

Abbildung 8-4: Methode zur Analyse der Flexibilität von Filamenten. (a) Ein Teil des CAD- Modells einer Pyramide mit variierenden Radien von 2,5 bis 125 mm. (b) Beispiel für einen Flexibilitätstest von Filamenten unter Verwendung eines Pyramidenteils mit Radien von 50 bis 65 mm: Jedes Filament wurde an den Schichten vom größten bis zum kleinsten Radius befestigt. Die Radien sind in mm angegeben
Abbildung 8-5: REM-Aufnahmen im Sekundärelektronenkontrast einer Bruchfläche des BrzPA0-Ausgangsmaterials. Metallpartikel sind im reinen PLA eingebettet. Die geschichtete und lamellenartige Struktur des Bindemittels ist erkennbar, wobei die Kanten der Lamellen durch Pfeile hervorgehoben sind
Abbildung 8-6: Eigenschaften des Filaments. (a) Oberflächenrauheit. (b) Durchmesser mit dem akzeptablen Bereich der Durchmesservariation in Grau und dem angestrebten Durchmesser als gestrichelte Linie. (c) Flexibilität der Filamente. (d) Viskosität der Filamente. Die Balken stellen den Standardfehler dar. Hinweis: Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Orientierungshilfe
Abbildung 8-7: Thermische Analyse unter Anwendung der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der Differenziellen Scanning-Kalorimetrie (DSC). (a) TGA für PLA und BVOH. (b) TGA für CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente aus fünf Ausgangsmaterialien. (c) DSC für PLA und BVOH. (d) DSC für CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente aus fünf Ausgangsmaterialien. 103
Abbildung 8-8: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Filamentquerschnitten, die durch eine Bruch- und Homogenitätsanalyse der Metalldispersionen erzielt wurden. (a) Querschnitte von Filamenten aus 5 Ausgangsmaterialien. (b) Vergleich der Verteilung der mittleren Nachbarabstände. (c) Partikelgrößenverteilung von fünf Verbundfilamenten.
Abbildung 8-9: REM-Aufnahme von Verbundfilamenten aus den 5 Ausgangsmaterialien im SE-Kontrast, die die Oberflächen- und Volumenmorphologie, das Einbetten der Partikel in die Matrizen an einer Bruchfläche und die äußere Oberflächenstruktur der Filamente zeigen. Die vergrößerten Bilder in den Kästen aus der äußeren Oberfläche heben das Erscheinungsbild der Oberflächenqualität der Filamente hervor
Abbildung 8-10: Grünteil nach dem MEX-Druck (oben) und Metallteil nach dem Sintern (unten)
Abbildung 8-11: Analyse der Massendichte. (a) Dichte von fünf CuSn10-Biopolymer- Verbundfilamenten. (b) Dichte der Metallteile, die aus vier CuSn10-Biopolymer- Verbundfilamenten hergestellt wurden. Die gestrichelten Linien zeigen die ideale Filamentdichte und die ideale Dichte des Metallteils aus CuSn10 unter der Annahme,

dass keine Porosität vorhanden ist. Die Balken repräsentieren den Standardfehler.
109
Abbildung 8-12: Technische Spannungs-Dehnungs-Kurven von gesinterten CuSn10-Proben
aus verschiedenen CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamenten. Hinweis: Die
dargestellten Kurven sind Beispiele für die getestete Zugfestigkeit. Als einzelner
Datensatz stimmen sie nicht unbedingt mit den Mittelwerten überein
Abbildung 8-13: Mikrostrukturanalyse und Porositätsanalyse der gesinterten Metallteile.
(a) Mikrostrukturaufnahme von Querschnitten der Proben aus verschiedenen
Ausgangsmaterialien und deren Porosität. (b) Entsprechendes Diagramm der
Porengrößenverteilung im Bereich von 1 bis 100 µm² der Proben aus verschiedenen
Ausgangsmaterialien. (c) Entsprechendes Diagramm der Porengrößenverteilung im
Bereich von 100 bis 500 µm² der Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien.
Hinweis: Die Porenstatistik mit einer Fläche größer als 500 µm² ist in Tabelle 8-6
dargestellt112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht der Publikationen zum Bindemittelsystem der Ausgangsmaterialien für
Bauteilherstellung durch Pulverspritzgießen und Materialextrusion9
Tabelle 2-2: Mechanische Eigenschaften für Edelstahl 316L, verarbeitet durch verschiedene AM-Technologien und traditionelle Technologie MIM [12]
Tabelle 2-3: Kostenmodellvergleich zwischen MEX und SLM für das Probengehäuse, hergestellt aus 316L [12]
Tabelle 2-4: Übersicht der Publikationen über Weichmacher in PLA-basierten Produkten und die Verbesserung der Dehnfähigkeit. Die Zahl nach PEG gibt das Molekulargewicht an
Tabelle 4-1: Bestandteile der CuSn10-PLA-Verbundfilament laut der Firma Filament™29
Tabelle 4-2: FFF-3-D-Druck-Parameter
Tabelle 4-3: Testreihen mit variierenden Druckparametern
Tabelle 4-4: Skalierung und Kompensation der Schrumpfung
Tabelle 5-1: Druckparamerter vom Prusa i3 MK3 3-D-Drucker für Grünteil
Tabelle 5-2: Versuchsplan – Kombinationen der Druck- und Sinterorientierungen von Zugproben
Tabelle 5-3: Schrumpfung für Dimension und Gewicht sowie Dichte von gesinterten Metallwürfeln in fünf Sinterorientierungen
Tabelle 6-1: Physikalische Eigenschaften der Materialkomponenten
Tabelle 6-2: Experimentelle Details mit drei verschiedenen Größen von Tiegel und dem Wärmebehandlungsprogramm
Tabelle 7-1: FFF-3-D-Druckparameter für neues und extrudiertes PLA-Filament76
Tabelle 7-2: Maßabweichungen von gedruckten Würfeln aus neuen und recycelten Filamenten
Tabelle 7-3: Heizzyklen von gedruckten Teilen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien. 86
Tabelle 8-1: Versuchsaufbau: Materialzusammensetzungen für die Herstellung der Verbundfilamente. Eine Nomenklatur als Abkürzung für die Probenzusammensetzung wird verwendet. (CuSn10: Brz, BVOH: B, PLA: P, ATBC: A, Zahlen geben den Vol% von ATBC an)

Tabelle 8-2: 3-D-Druckparameter, die während der MEX-Verarbeitung der CuSn10-Biopolymer-Verbundfilamente verwendet wurden
Tabelle 8-3: Ergebnisse zur Extrudierbarkeit und Druckbarkeit von sechs Ausgangsmaterialien. Extrudierbarkeit – zulässig: Das Ausgangsmaterial kann zu einem Verbundfilament mit einer Mindestlänge von einem Meter extrudiert werden, wobei ein gleichmäßiger Durchmesser von 1,75 ± 0,05 mm erhalten bleibt, ohne Bruch und mit ausreichender Flexibilität. Druckbarkeit – zulässig: Das Filament durchläuft den gesamten Druckprozess, ohne im Druckerhotend zu brechen oder Düsenverstopfungen zu verursachen. Nicht zulässig: Die Kriterien werden nicht erfüllt.
Tabelle 8-4: Thermische Übergänge der Polymerkomponenten und Verbundfilamente aus TGA (<i>Tonset</i> : Temperatur für den Beginn des Masseverlusts, <i>Tendset</i> : Temperatur für das Ende des Masseverlusts) und DSC (<i>T</i> m: Schmelztemperatur, <i>T</i> d1: erste Zersetzungstemperatur, <i>T</i> d2: zweite Zersetzungstemperatur), Einheit in °C
Tabelle 8-5: Durchschnittliche Maßabweichung des Grünteils und Schrumpfung des Metallteils in Bezug auf die Maßparameter gemäß Norm DIN EN ISO 527-2 1BB aus Abbildung 8-3.
Tabelle 8-6: Anzahl der Poren mit einer Fläche größer als 500 µm² und die maximale Porenfläche in CuSn10-Metallteilen, hergestellt aus verschiedenen CuSn10- Biopolymer-Verbundfilamenten
Tabelle 8-7: Vergleich der Dichte, Zugfestigkeit und Porosität, die mit verschiedenen Technologien zur Herstellung von Proben aus Cu-Legierungen und deren Referenzen erzielt wurden. Zum Vergleich der relativen Dichte- und Porositätswerte, die durch andere Fertigungstechnologien erreicht wurden, werden auch verwandte Materialsysteme (CuCr1Zr [233], Cu-9.8Al-5.2Ni-4.6Fe-0.3Mn [234], CuSn20 [235, 236]) herangezogen. Der Vergleich der Zugfestigkeit erfolgt ausschließlich für CuSn10. (MEX: Materialextrusion, PBF-LB: Laser-Pulverbettfusion, MIM: Metallpulverspritzgießen)

Formelzeichenliste

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
A	mm²	Querschnittsfläche
a_0	mm	Probendicke der Zugprobe
$a_{0}^{'}$	mm	Skalierte Probendicke der Zugprobe
В	mm	Kopfbreite der Zugprobe
b_0	mm	Probenbreite der Zugprobe
$B^{'}$	mm	Skalierte Kopfbreite der Zugprobe
$b_{0}^{'}$	mm	Skalierte Probenbreite der Zugprobe
D	%	Maßabweichung
F	%	Skalierungsfaktoren
g	N∙m²/kg²	Erdbeschleunigung
Н	mm	Schichthöhe der nachfolgenden Schichten
h	mm	Kopfhöhe der Zugprobe
h	mm	Skalierte Kopfhöhe der Zugprobe
H_1	mm	Schichthöhe der ersten Schicht
H_g	mm	Höhe des Grünteils
H_{s}	h	Haltezeit des Sinterns
l_0	mm	Soll-Wert des Maßes des Grünteils
l_g	mm	Ist-Wert des Maßes des Grünteils
l_m	mm	Abmessung der Metallteile nach dem Sinterprozess
l_r	mm	Messung der Probendicke
l_s	mm	Gesamtlänge der Zugprobe
L_t	mm	Gesamtlänge der Zugprobe

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
$L_{t}^{'}$	mm	Skalierte Gesamtlänge
m_l	g	Masse der Probe in der Flüssigkeit
m_n	g	Gesamtmasse des Filaments
$m_{\scriptscriptstyle S}$	g	Masse der Probe in der Luft
N_h		Schichtanzahl
nn_i	μm	Die Abstände zwischen jedem Partikel und seinen benach- barten Partikeln Der durchschnittliche Abstand zu den nächstgelegenen
$\overline{n}\overline{n}$	μm	Nachbarn
R	$m\!\cdot\!\Omega$	Elektrischen Widerstands
S	%	Grad der Schrumpfung
S_d	°C/min	Entbinderungsaufheizrate
T_1	°C	Temperaturen am oben im Tiegel-2,7
T_2	°C	Temperaturen in der Mitte im Tiegel-2,7
T_3	°C	Temperaturen am unten im Tiegel-2,7
t_3	h	Entbinderungsbeginn
t_4	h	Entbinderungsende
T_d	°C	Zersetzungstemperatur
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_m	°C	Schmelztemperatur
$T_{\mathcal{S}}$	°C	Sintertemperatur
V_{i}	cm ³	Die Summe der Volumina der einzelnen Komponenten
V_{s}	cm ³	Probenvolumen
x		X-Achese
xy		XY-Fläche

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
XZ		XZ-Fläche
y		Y-Achese
yz		YZ-Fläche
Z		Z-Achese
ρ	g/cm ³	Dichte
$ ho_f$	g/cm ³	Zieldichte der Filamente
$ ho_l$	g/cm ³	Dichte der umgebenden Flüssigkeit
σ	S∙m ⁻¹	Elektrischen Leitfähigkeitskoeffizienten

Liste der Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutschung
3-DP	3-D printing zu Deutsch: 3-D-Druck
AAHDPE	Acrylic Acid-Grafted High Density Polyethylene
ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene zu Deutsch: Acrylnitril-Butadien-Styrol
AM	Additive Manufacturing zu Deutsch: Additive Fertigung
ASA	Acrylonitrile styrene acrylate zu Deutsch: Acrylnitril-Styrol-Acrylat
ATBC	Acetyl Tributyl Citrate zu Deutsch: Acetyltributylcitrat
BJT	Freistahl-Bindemittel-auftrag
ВМІ	N,N-(1,3-phenylene dimaleimide)
BVOH	Butenediol-Vinylalkohol-Copolymer zu Deutsch: Butendiol-Vinylalkohol-Copolymer
CAD	Computer-Aided Design
CFD	Computational Fluid Dynamics zu Deutsch: Numerische Strömungsmechanik
СТ	Computertomographie
CW	Carnauba wax zu Deutsch: Carnaubawachs
DBP	Dibutyl Phthalate zu Deutsch: Dibutylphthalat
DEA	Diethyl Adipate zu Deutsch: Diethyladipat
DED	Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung
DO	Discrete Ordinates zu Deutsch: Diskrete Ordinate
DOP	Dioctyl Phthalate zu Deutsch: Dioctylphthalat

Abkürzung	Bedeutschung
DSC	Differential scanning calorimetry zu Deutsch: dynamische Differenzkalorimetrie
EBM	Electron beam melting zu Deutsch: elektives Elektronenstrahlschmelzen
EVA	Ethylene Vinyl Acetate zu Deutsch: Ethylenvinylacetat
EPO	Epoxidized Palm Oil zu Deutsch: Epoxidiertes Palmöl
EPSO	Epoxidized Palm and Soybean Oil zu Deutsch: Epoxidiertes Palm- und Sojaöl
FDM	Fused Deposition Modeling zu Deutsch: Schmelzschichtverfahren
FFF	Fused Filament Fabrication zu Deutsch: Schmelzschichtverfahren
FLM	Fused Layer Modelling zu Deutsch: Schmelzschichtverfahren
HDPE	High Density Polyethylene zu Deutsch: Polyethylen mit hoher Dichte
HIP	Hot isotalic pressing zu Deutsch: Heißisostatisches Pressen
LDPE	Low Density Polyethylene zu Deutsch: Polyethylen mit niedriger Dichte
MEX	Materials Extrusion zu Deutsch: Materialextrusion
MIM	Metal Injection Molding zu Deutsch: Pulverspritzguss
MJT	Freistahl-Materialauftrag
MSCO	Maleinized Cottonseed Oil zu Deutsch: Maleinisiertes Baumwollsamenöl
PAA	Polyacrylsäure
PAM	Polyacrylamid
PBF-LB	Pulverbettbasiertes Schmelzen
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyethylene zu Deutsch: Polyethylen

Abkürzung	Bedeutschung		
PEG	Polyethylene Glycol zu Deutsch: Polyethylenglykol		
PETG	Polyethylenterephthalat		
PIB	Poly(isobutene) zu Deutsch: Poly(isobuten)		
PLA	Polylactic Acid zu Deutsch: siehe Polylactide		
PMMA	Polymethyl Methacrylate zu Deutsch: Polymethylmethacrylat		
РОМ	Polyoxymethylene zu Deutsch: Polyoxymethylen		
PP	Polypropylene zu Deutsch: Polypropylen		
PTHF	Polytetrahydrofuran		
PVA	Polyvinylalkohole		
PVB	Polyvinylbutyral		
PVP	Polyvinylpyrrolidon		
PW	Paraffin Wax zu Deutsch: Paraffinwachs		
REM	Rasterelektronenmikroskop		
SA	Stearic Acid zu Deutsch: Stearinsäure		
SLS	Selective laser sintering zu Deutsch: Selektives Lasersintern		
STL	Surface Tesselation Language		
TBC	Tributyl Citrate zu Deutsch: Tributylacetylcitrat		
TEC	Triethyl Citrate zu Deutsch: Triethylcitrat		
TGA	Thermogravimetric analysis zu Deutsch: Thermogravimetrische Analyse		
USE	Epoxidized Soybean Oil zu Deutsch: Epoxidiertes Sojaöl		
UTS	Ultimate tensile strength zu Deutsch: ultimative Zugfestigkeit		

Abkürzung	Bedeutschung
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VPP	Badbasierte Photopolymerisation