

**Kritische Bewertung
der mechanischen Prüfung
und Charakterisierung
additiv gefertigter Kunststoffe**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Frieder Lauxmann, MSc.
aus Tübingen

Tübingen
2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	24.02.2022
Dekan:	Prof. Dr. Thilo Stehle
1. Berichterstatter:	Dr. Christoph Berthold
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Marcus Nowak

Inhaltsverzeichnis

Danksagungen	III
Zusammenfassung	V
Abstract	VIII
1 Einleitung	1
2 Druckmethoden	5
2.1 Selektives Lasersintern (SLS)	5
2.2 Multi Jet Fusion (MJF)	7
2.3 Stereolithographie (SLA)	9
2.4 Scan-LED-Technology (SLT)	11
2.5 Poly Jet (PJ).....	12
3 Photopolymerisation	15
4 Analytische Methoden	19
4.1 Mechanische Eigenschaften.....	19
4.1.1 Biegeversuche	19
4.1.2 Zugversuche	20
4.1.3 Härtebestimmung	22
4.1.5 Berstdruckprüfung	23
4.2 Mikroskopie.....	24
4.2.1. Optische Mikroskopie	24
4.2.2 3D Video Mikroskopie	24
4.2.3 Laser Scanning Mikroskopie (LSM).....	24
4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	25
4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	25
4.4 Ramanspektroskopie.....	25
4.5 IR-Spektroskopie	26
5 Experimentelle Methoden	28
5.1 Wasseraufnahme	28
5.2 Druckparameteränderung #1 - Orientierung.....	28
5.3 Druckparameteränderung #2 – Geschwindigkeit	29
5.4 Druckparameteränderung #3 – Supportmaterial	30
5.5 Druckparameteränderung #4 – (Farb-)Additive.....	30
5.6 UV Alterung	31

5.7 Mechanische Eigenschaften unter erhöhter Temperatur	32
6 Ergebnisse	35
6.1 Voruntersuchungen - PA12	35
6.2 Suche eines geeigneten transparenten Materials	39
6.2.1 FotoMed®LED.A.....	39
6.2.2 Accura® ClearVue™	42
6.2.3 VeroClear™	42
6.3 VeroClear™ – Detaillierte Materialcharakterisierung	46
6.3.1 Einfluss von Orientierung, Druckmodus & Geschwindigkeit	46
6.3.2 Charakterisierung des Effekts von (Farb-)Additiven	55
6.3.3 Materialveränderungen durch UV Alterung	66
6.3.4 Mechanische Eigenschaften unter erhöhten Temperaturen.....	87
6.3.5 Wasseraufnahme	90
6.3.6 Gewindeversagen in Berstversuchen.....	95
7 Diskussion	96
7.1 Kritische Betrachtungen zur Anwendung bestehender Normen.....	96
7.2 Charakterisierung 3D-gedruckter Körper.....	100
7.3 VeroClear™	101
7.3.1 VeroClear™ nach UV-Einwirkung	104
7.3.2 VeroClear™ unter Wärmeeinfluss.....	105
7.3.3 VeroClear™ unter Wassereinfluss	107
7.4 Graphische Darstellung der Ergebnisse	110
8 Schlussfolgerungen	111
9 Ausblick.....	115
10 Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis.....	117
11 Literaturverzeichnis	119
12 Normenverzeichnis	131
13 Auflistung der an dieser Arbeit mitwirkenden Personen.....	132

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2018 bis August 2021 im Arbeitsbereich Mineralogie und Geodynamik am Competence Center Archaeometry Baden-Württemberg (CCA-BW) des Fachbereichs Geowissenschaften an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen durchgeführt.

Bei Prof. Klaus Nickel möchte ich mich zunächst für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe „Angewandte Mineralogie“ und das langjährige gute Arbeitsklima bedanken. Dieses ermöglichte erst die stets offenen Diskussionen und Besprechungen, sowohl fachlicher als auch anderer Natur. Für die stets konstruktiven Anregungen zu möglichen Vorgehensweisen und Problemlösungen möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Dr. Christoph Berthold gilt mein besonderer Dank für das Übernehmen der Betreuung der Arbeit, für die stets konstruktiven Gespräche und Diskussionen, die Hilfe bei technischen und analytischen Herausforderungen sowie ganz allgemein für die langjährige Unterstützung, sowohl in fachlicher als auch privater Hinsicht.

Prof. Marcus Nowak gilt mein Dank, da er bei fachlichen Fragen ebenfalls stets mit gutem Rat zur Seite stand und sich dazu bereiterklärt hat, die Dissertation als Gutachter zu bewerten.

Zudem möchte ich Barbara Maier für ihre Unterstützung bei der Anfertigung verschiedenster Halterungen und Vorrichtungen, Simone Schafflick für die Probenpräparation und Annette Flicker für die Unterstützung am IR-Spektrometer danken. Auch die vielen Gespräche zu Themen außerhalb des reinen Universitätsbetriebes dürfen hier nicht unerwähnt bleiben, trugen sie doch maßgeblich zu dem guten Arbeitsklima im Lothar-Mayer-Bau bei.

Mein weiterer Dank gilt unseren Sekretärinnen Beate Fritz sowie Claudia Jahn, welche mich stets mühelos durch die zum Teil sehr verwirrenden Untiefen der Universitäts-Bürokratie geführt haben.

Den (zum Teil ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppe – namentlich Klaus Nickel, Christoph Berthold, Annette Flicker, Silvia Amicone, Melanie Keuper, Yannick Hemberger, Christoph Lauer, Tobias Kiemle, Nadja Wichtner und Gerald Buck – sowie den Mitgliedern anderer Arbeitsgruppen am Lothar-Mayer-Bau – Sebastian Staude, Tatjana Epp, Manuel Scharrer, Simon Braunger, Anja Allabar, Rebekka Reich, Patricia Petri und vielen weiteren – möchte ich darüber hinaus für die gute Zeit und die stets unterhaltsamen Arbeitspausen danken.

Dr. Melanie Keuper danke ich für die Koordination des Projektes bei unserem Projektpartner Meister Strömungstechnik GmbH, für häufige konstruktive

Diskussionen sowie die Möglichkeit, das Kooperationsprojekt in dieser Art durchzuführen.

Weiterer Dank gebührt dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Förderung dieses Kooperationsprojektes und damit der Finanzierung meiner Stelle im Rahmen des Projektes „Untersuchung, Charakterisierung und Optimierung von 3D-Druckmaterialien für Schwebekörperdurchflussmesser, Ableitung und Empfehlungen für die betreffende(n) Drucknorm(en) und Entwicklung eines dazu geeigneten Prüfverfahrens“ (AiF-Projektnummer ZF4387402CM8).

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Sie alle haben mich stets unterstützt und immer an mich geglaubt.

Zusammenfassung

Dank der im Vergleich zu konventionellen Herstellungsmethoden einzigartigen Möglichkeit, komplexe dreidimensionale Objekte an einem Stück zu fertigen, erfuhr der 3D-Druck in den letzten Jahren einen regelrechten Hype und viele Produktdesigns wurden neu durchdacht, um die dazugekommenen Designfreiheiten nutzen zu können. Dieser Trend findet dabei in nahezu allen Bereichen statt, von Modellbau über Prototypenanfertigung bis hin zur Luftfahrt und betrifft alle Materialgruppen, von Kunststoffen über Metalle, Keramiken und Gläser. Bei der Herstellung von Funktionsbauteilen, welche nicht nur optischen Ansprüchen genügen, sondern tatsächlichen mechanischen Belastungen standhalten müssen, zeigen sich aufgrund der Herstellungsebene um Ebene schnell gravierende Nachteile der additiven Fertigung, beispielsweise die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften.

Im Rahmen dieser, durch das BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) im Zuge eines ZIM-Kooperationsprojektes zusammen mit der Meister Strömungstechnik GmbH geförderten Arbeit, sollte daher überprüft werden, inwieweit sich die Prüfnormen, welche zur Prüfung konventionell hergestellter Kunststoffe entwickelt wurden, sich auch auf additiv gefertigte Proben übertragen lassen. Dies war nötig, da es zum Zeitpunkt der Arbeit keine Prüfnormen gab, welche sich explizit auf additiv gefertigte Materialien beziehen. Dabei zeigte sich, dass eine Charakterisierung 3D-gedruckter Bauteile auf der Basis vorhandener Prüfnormen für konventionell hergestellte Materialien nur unter zusätzlicher Berücksichtigung der herstellungsbedingten anisotropen Materialeigenschaften als Folge der Prozessparameter während des Druckvorganges sinnvoll ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Begriffe, welche zur Definition von Materialeigenschaften in den Datenblättern verwendet werden, zum Teil missverständlich formuliert sind und sich erst durch eine genaue Analyse der zugrundeliegenden Norm erklären. Zudem konnte gezeigt werden, dass gewisse Normen zur Bestimmung von Materialeigenschaften keine Werte für eine an Realbedingungen orientierte Materialcharakterisierung ergaben und es möglich ist, auf einfachem Wege mittels mechanischer Prüfung hierzu geeignetere Werte zu erhalten.

Für die konkret getesteten Materialien wurden dabei die herstellungsabhängigen Einflussprozesse auf die mechanischen Eigenschaften sowie der Einfluss von Umwelteinwirkungen wie beispielsweise UV-Strahlung oder Wasser auf das fertige Bauteil untersucht. Hiermit sollte festgestellt werden, ob additiv gefertigte Bauteile sich für den Kooperationspartner Meister Strömungstechnik GmbH dafür eignen, ein für und von den Kunden individualisierbares und transparentes Durchflussmessgerät herzustellen. Die bisher fertigungs- und montagetechnisch aufwendig hergestellten Messsysteme aus Glas sollten hierdurch ergänzt beziehungsweise ersetzt werden.

Für die Materialauswahl zur Herstellung des Durchflussmesssystems wurden dabei additiv gefertigte Proben unterschiedlichster 3D-Druckverfahren mit den im Rahmen der Arbeit angepassten Prüfverfahren auf ihre Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen.

Dabei erwiesen sich zwei der ausgewählten Photopolymere (FotoMed®LED.A, Accura® ClearVue™) als nicht geeignet, da sich während der Evaluierungsphase zeigte, dass diese Materialien zum einen die im Datenblatt angegebenen mechanischen Kenndaten um bis zu 50 % unterschritten, zum anderen eine vorher nicht bekannte Löslichkeit in Wasser aufwiesen. Mit VeroClear™, dem dritten getesteten Polymer, wurde anschließend ein Material gewählt, welches alle Anforderungen zu erfüllen schien.

Bei den folgenden Charakterisierungen der mechanischen Eigenschaften gedruckter VeroClear™-Versuchskörper über Biege- und Zugversuchen zeigte sich die erwartete Abhängigkeit von der Orientierung des Bauteiles zur Druckrichtung auf die mechanischen Eigenschaften. Den Folgen des anisotropen Verhaltens auf die Belastbarkeit eines fertigen Bauteils konnte durch eine belastungsorientierte und damit spezifische Ausrichtung während dem Druckvorgang entgegengewirkt werden. Im Rahmen der umfangreichen Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Versuchskörper zeigte sich auch, dass die verwendeten Normen für die unterschiedlichen Prüfverfahren für additiv gefertigte Bauteile keine vollumfängliche Information über deren mechanische Eigenschaften liefern. Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Anpassungen und Ergänzungen der Prüfnormen erarbeitet, welche die Komplexität der 3D-gedruckten Werkstoffe berücksichtigen.

Ergänzende Untersuchungen des Einflusses eines Multimaterial-Drucks, also des Drucks eines Körpers aus zwei unterschiedlich gefärbten Polymeren der gleichen Materialgruppe mit theoretisch vergleichbaren mechanischen Eigenschaften, zeigte, dass auch hierdurch die mechanischen Eigenschaften des Probenkörpers beeinflusst wurden. Dieses Verhalten konnte in klassischen mechanischen Testverfahren, wie Biege- und Zugversuchen, sowie über ein polarisationsoptisches Verfahren zur Sichtbarmachung der internen Spannungen direkt während des Zugversuchs im Detail untersucht und visualisiert werden. So konnten Lösungsansätze entwickelt werden, um reale Bauteile zu konzipieren.

Im weiteren Verlauf zeigte sich, dass Versuchskörper aus VeroClear™, das als sogenanntes Duroplast beworben wurde, bereits bei Temperaturen unterhalb der im Datenblatt angegebenen Wärmeformbeständigkeit von 50 °C anfangen zu kriechen. Daher wurde eine Modifikation der DIN-ISO-Norm zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit erarbeitet, die für den realen Einsatz verlässliche Werte und Parameter liefert.

Über weiterführende Langzeitexperimente ließ sich belegen, dass auch bei diesem Material der Kontakt mit Wasser die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechterte. Zukünftige Prüfnormen sollten daher unbedingt darauf hinweisen, dass ein solcher Effekt zu berücksichtigen ist.

Damit ergab sich letztendlich eine vollständige Abkehr von der ursprünglichen Idee, aus einem transparenten Kunststoff ein additiv gefertigtes Durchflussmessgerät herzustellen. Diese konnte zum einen mit den Ergebnissen der konkreten Materialcharakterisierungen begründet werden, zum anderen zeigte sich, dass die für den 3D-Druck postulierte Reproduzierbarkeit der mechanischen Eigenschaften zur Zeit nicht zu gewährleisten ist. So zeigten gleiche Probengeometrien aus identischen Materialien bei der Herstellung mit gleichen Prozessparametern durch unterschiedliche Druckdienstleister teilweise signifikante Unterschiede in ihren Eigenschaften.

Abstract

Thanks to the unique possibility of producing complex three-dimensional objects in one piece, which is not possible using conventional manufacturing methods, 3D printing has experienced a downright hype in recent years and many product designs have been rethought in order to take advantage of the new freedoms. This trend is taking place in almost all areas, from model making to prototyping to aerospace, and affects all material groups, from plastics to metals, ceramics and glasses. In the production of functional components, which not only have to meet optical requirements but also have to withstand actual mechanical stresses, the disadvantages of additive manufacturing, i.e. the anisotropy of the mechanical properties due to the layer-by-layer manufacturing process, quickly became apparent.

In the context of this work, which was funded by the BMWi (Federal Ministry for Economic Affairs and Energy) in the course of a ZIM cooperation project together with Meister Strömungstechnik GmbH, it was necessary to examine the extent to which the test standards, which were developed for testing conventionally manufactured plastics, can also be transferred to additively manufactured specimens. This was necessary because at the time of the work there were no test standards that explicitly referred to additively manufactured materials. It was shown that a characterization of 3D-printed components on the basis of existing test standards for conventionally manufactured materials only makes sense with additional consideration of the production-related anisotropic material properties as a result of the process parameters during the printing process. It was also shown that some of the terms used to define material properties in the data sheets are ambiguously formulated and can only be explained by a precise analysis of the underlying standard. It could also be shown that certain standards for determining material properties do not provide values for material characterization based on real conditions, and that it is possible to obtain more suitable values in a simple way by means of mechanical testing.

For the specific materials tested, the production-dependent processes influencing the mechanical properties and the influence of environmental effects such as UV radiation or water on the finished component were investigated. The aim was to determine whether additively manufactured components are suitable for the cooperation partner Meister Strömungstechnik GmbH to produce a transparent flow meter that can be customized for or by the customer. This was intended to supplement or replace the glass measuring systems, which have so far been difficult to manufacture and assemble.

For the selection of materials for the production of the flow measurement system, additively manufactured samples from a wide range of 3D printing processes were examined for their properties using the testing methods adapted within the scope of the work and compared with each other. In the course of these investigations, two of the

selected photopolymers (FotoMed®LED.A, Accura® ClearVue™) proved to be unsuitable, as it became apparent during the evaluation phase that these materials, on the one hand, fell short of the mechanical characteristics specified in the data sheet by up to 50 % and, on the other hand, exhibited a previously unknown solubility in water. Finally, with VeroClear™, a material that seemed to meet all requirements was found.

The following characterizations of the mechanical properties of printed test specimens via bending and tensile tests showed the expected dependence of the orientation of the component to the printing direction on the mechanical properties. This anisotropic behavior could be counteracted by a load-oriented and thus specific orientation of the component during the printing process. In the course of the comprehensive characterization of the mechanical properties of the test specimens, it also became apparent that the standards used for the different test methods for additively manufactured components do not provide comprehensive information about their mechanical properties. Therefore, the testing standards were partially adapted and supplemented within the scope of the present work.

Supplementary investigations of the influence of a multi-material print, i.e. the print of a body made of two differently colored polymers of the same material group with theoretically comparable mechanical properties, showed that the mechanical properties of the material were in fact influenced by this. This behavior could be investigated and visualized in detail in classical mechanical test procedures, such as bending and tensile tests, but also using a polarization-optical procedure to visualize the internal stresses directly during the tensile test. This made it possible to develop initial approaches for designing real components.

In the further course of the investigations, it became apparent that test specimens of the material, which was advertised as a so-called thermoset, already began to creep at temperatures below the heat resistance temperature (HDT) of 50 °C specified in the data sheet. This observation led to a modification of the DIN-ISO standard for determining the HDT in order to obtain reliable values for this parameter for real applications.

Additional long-term experiments showed that contact with water also significantly deteriorated the mechanical properties of this material.

This ultimately resulted in a complete rejection of the original idea of producing an additively manufactured flow meter from a transparent plastic. On the one hand, this could be justified with the results of the specific material characterizations; on the other hand, it became apparent that the reproducibility of the mechanical properties postulated for 3D printing cannot be guaranteed without further ado. For example, the same sample geometries made of identical materials sometimes showed significant differences in their properties when produced with the same process parameters by different printing service providers.

1 Einleitung

Die Herstellung von Bauteilen für die unterschiedlichsten Anwendungen erfolgte in der Vergangenheit, und auch heute noch, zumeist mit den klassischen Fertigungsverfahren, welche sich in sechs Gruppen unterteilen lassen: *Urformen, Umformen, Trennen, Fügen, Beschichten* und *Stoffeigenschaften ändern* [N1]. Typische Beispiele für jede dieser Gruppe wären *Spritzgießen, Walzen, Fräsen, Kleben, Lackieren* oder *Härten*. Bei der Herstellung eines konkreten Bauteils haben die konventionellen Methoden jedoch allesamt gewisse Nachteile. So sind sie, aufgrund der für die Herstellung nötigen Werkzeuge, meist erst ab einer relativ hohen Stückzahl wirtschaftlich profitabel und bestimmte Bauteilformen und Geometrien, zum Beispiel innenliegende Hohlräume oder Leichtbaustrukturen, sind nur durch das Verbinden mehrerer einzelnen Bauteile miteinander technisch möglich. Bereits in den 1980er Jahren wurden deshalb erste Möglichkeiten vorgestellt, welche den additiven Aufbau eines dreidimensionalen Körpers im Raum ermöglichen sollten [1]. Aufgrund der vielfältigen neuen Möglichkeiten dieser Herstellungsverfahren ist heutzutage der 3D-Druck als Teil der Gruppe *Urformen* nicht mehr aus der industriellen Denkweise wegzudenken. Unterschieden werden muss dabei das Rapid Prototyping (RP), also der Bau von Prototypen zur optischen Darstellung von Abmessungen und Design, vom Direct Manufacturing (DM), der Herstellung von Funktionsbauteilen, welche nicht nur optische Anforderungen erfüllen, sondern auch definierten mechanischen Belastungen standhalten müssen [2]. Im Jahr 2018 lag der Anteil von gedruckten Bauteilen für den Prototypeneinsatz dabei bei etwa 44.4 %, der von Funktionsbauteilen bei 37.1 % [3]. Der grundsätzliche Verfahrensweg ist im 3D-Druck unabhängig vom späteren Einsatz als Prototyp oder Funktionsbauteil derselbe. Zum Ansteuern des Druckers wird zunächst eine 3D-Datei des zu druckenden Bauteils benötigt. Diese kann entweder über frei verfügbare oder kostenpflichtige Datenbanken aus dem Internet heruntergeladen, aus dem Scan eines vorhandenen Objekts erstellt oder, wenn ein individuelles und gegebenenfalls komplexes Bauteil benötigt wird, mittels entsprechender CAD-Software modelliert werden. Anschließend ist die Auswahl der entsprechenden Druckmethode notwendig, welche Faktoren wie Herstellungszeit, Kosten, Materialverfügbarkeit und mechanische Belastbarkeit des späteren Bauteils berücksichtigen muss. Ist das 3D-Modell vorhanden und wurde sich auf ein Druckverfahren festgelegt, kann die Datei an den Drucker übertragen und das Bauteil hergestellt werden. Je nach Druckverfahren folgen nach Beendigung des Druckvorgangs unterschiedlich komplexe Nachbearbeitungsschritte. Hierbei kann es sich zum Beispiel um eine simple Reinigung des Bauteils von Restpulver handeln, zum Teil sind jedoch auch komplexere Nachbehandlungen wie das Entfernen von Stützstrukturen, nachträgliches Aushärten unter UV-Licht oder heißisostatisches Pressen nötig. Veröffentlicht wurden die terminologischen Grundlagen der Additiven Fertigung zur einheitlichen

Kommunikation auf Deutsch und Englisch in der DIN EN ISO 52900 [N2]. Abbildung 1 zeigt den Workflow im 3D-Druck mit einigen der möglichen zu verwendenden Optionen von der Idee bis zum fertigen Produkt.

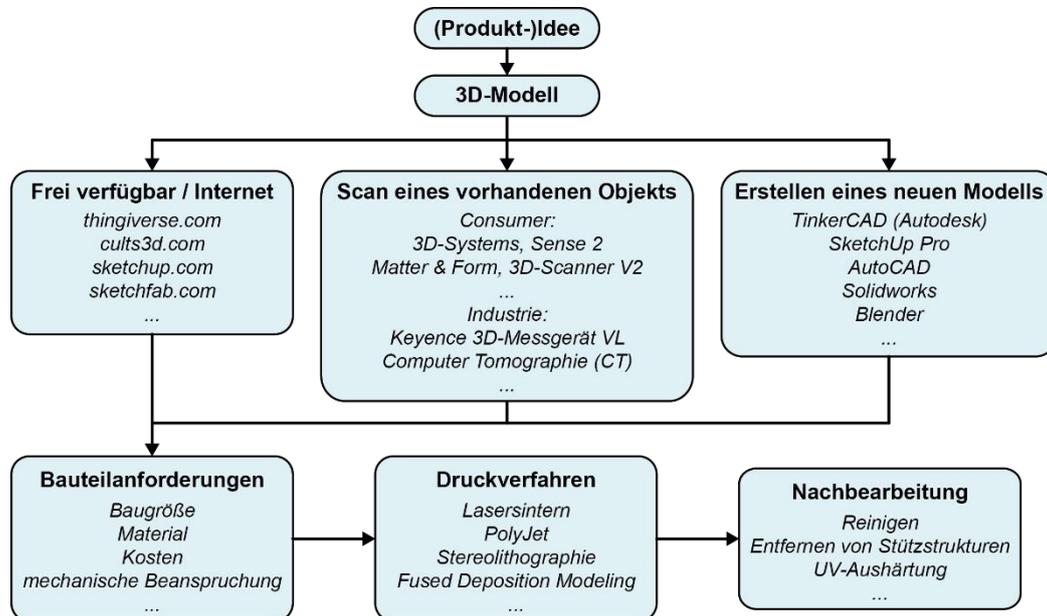


Abbildung 1 Workflow des additiven Fertigungsverfahrens von der Idee bis zum fertigen Produkt

Der heutige Markt des 3D-Drucks setzt sich zusammen aus den Bereichen der sogenannten „Maker“, dem privaten Absatzmarkt der Endverbraucher, in welchem der 3D-Druck im Hobbybereich eine große Rolle spielt und dem Bereich der Industrie, der den 3D-Druck für Prototypen und Funktionsbauteile nutzt. Dabei wird mit 84 % aller verkauften 3D-Drucker der Großteil der Geräte im privaten Markt abgesetzt (Stand 2019 [4]). So verfügten 2018 bereits 14 % der Privathaushalte in Deutschland über einen 3D-Drucker [5]. Dennoch ist der private Bereich mit etwa 32 % Anteil am Gesamtumsatz der Druckerverkäufe wirtschaftlich kleiner als der Bereich der Industrie [4], was vor allem an den Preisen industrieller Drucker und Produkte liegt.

Auch die unterschiedlichen Druckmethoden sind klar auf die zwei Bereiche aufgeteilt. Im Maker-Bereich wird zum großen Teil auf Fused Deposition Modeling (FDM) gesetzt [6], ein Verfahren, dass ein Filament ähnlich einer Heißklebepistole aufschmilzt und dann Ebene für Ebene das Bauteil aufbaut. Die hiermit hergestellten Objekte können anschließend durch Schleifen oder Anlösen der Oberfläche mittels Aceton noch nachbearbeitet werden, um eine bessere Oberflächenqualität zu erhalten. Aufgrund der hohen Anisotropie der mechanischen Belastbarkeit spielt FDM im industriellen Anwendungsbereich eine eher untergeordnete Rolle und wird hauptsächlich für Anschauungsobjekte genutzt. Im Gegensatz zum Consumer Bereich wird hier zum großen Teil auf Stereolithographie beziehungsweise pulverbettbasierte Methoden wie Lasersintern, Laserschmelzen oder Multi Jet Fusion gesetzt [7]. Diese industriellen Systeme sind aufgrund ihrer Größe und Kosten (durchschnittlich 94'252 \$

pro System [7]) für den Heimanwender derzeit kaum relevant. Da sich selbst für Firmen die Anschaffung eines 3D-Druckers mit der damit verbundenen Limitierung auf eine bestimmte Methode beziehungsweise ein bestimmtes Material nicht immer lohnt, gibt es einen großen Markt an Druckdienstleistern, welche den 3D-Druck als Auftragsarbeit erledigen. Diese Dienstleistungsunternehmen machten 2017 einen Gesamtumsatz von über 2.69 Mrd. \$ [7], und damit über 20 % des globalen Gesamtumsatzes in der 3D-Druckbranche von etwa 12,1 Mrd. \$ [8]. Seit 2014 ist dabei ein Branchenwachstum von 25 % zu beobachten, ein Trend, der für die kommenden Jahre weiter erwartet wird [8]. Das zeigt, dass es sich bei der additiven Fertigung nicht nur um einen kurzzeitigen Hype, sondern um eine langfristig relevante Fertigungstechnik handelt.

Zu den offensichtlichen Vorteilen des 3D-Drucks gegenüber konventionellen Fertigungsverfahren wie größere Designfreiheit, zum Beispiel bezogen auf innenliegende Hohlräume und Leichtbauweise [9], oder die Möglichkeit, individuelle Bauteile ab einer Stückzahl 1 kosteneffizienter herzustellen, kommen weitere positive Aspekte wie die Reduzierung des Materialverbrauchs [10] hinzu. Dem gegenüber stehen jedoch die Nachteile dieses Herstellungsverfahrens, welche ebenso beachtet werden müssen. Zunächst ist es nicht möglich jedes beliebige Material mit einer (oder mehreren) Druckmethoden zu verarbeiten. Es gibt also eine gewisse Materiallimitierung, welche bei der Planung eines Bauteils mit Hinblick auf den zukünftigen Einsatzort zu beachten ist. Hinzu kommt, dass 3D-Drucker je nach Methode zurzeit nur relativ kleine Bauplattformen haben. Die bereits angesprochenen Nachbearbeitungsschritte sowie mögliche Copyright-Verletzungen beim Verwenden nicht selbst erstellter CAD-files zählen ebenfalls zu den Nachteilen des 3D-Drucks [11, 12]. Als vermutlich einer der gravierendsten Nachteile muss die durch den ebenenweisen Aufbau erzeugte Anisotropie der Bauteile genannt werden, welche in allen Druckverfahren, zum Teil mehr oder weniger stark ausgeprägt, zu beobachten ist [13, 14].

Im Rahmen des durch das BMWi geförderten ZIM-Kooperationsprojektes mit der Meister Strömungstechnik GmbH (AiF-Projekt Nummer ZF4387402CM8) „Untersuchung, Charakterisierung und Optimierung von 3D-Druckmaterialien für Schwebekörperdurchflussmesser, Ableitung und Empfehlungen für die betreffende(n) Drucknorm(en) und Entwicklung eines dazu geeigneten Prüfverfahrens“, soll diese Arbeit dazu beitragen, unterschiedliche Druckparameter der 3D-Druckverfahren und deren Einflüsse auf mechanische Eigenschaften zu charakterisieren und besser zu verstehen. Hierzu sollen bereits vorhandene Prüfnormen für Kunststoffe, welche bis heute nicht für 3D-gedruckte Proben zugelassen sind, auf ihre Anwendbarkeit auch auf diesen Herstellprozess hin überprüft, angepasst und dann zur Materialcharakterisierung verwendet werden. Damit ist ein Teil der Arbeit die Evaluierung bestehender Prüfnormen und deren Anpassung an diesen Herstellungsprozess, um so verlässliche Kenndaten für die Beurteilung der gedruckten Bauteile zu erhalten. Besonderes Augenmerk wird dabei unter anderem auf der Orientierung der Bauteile

während des Druckvorgangs, der Druckgeschwindigkeit oder der Verwendung von Stützmaterial und dessen anschließender Entfernung liegen.

Ziel des Kooperationsprojektes soll es zudem sein, ein konkretes Material zu finden, welches den Ansprüchen des Kooperationspartners zur Herstellung eines transparenten Schwebekörperdurchflussmessers für den Alltagseinsatz im industriellen Umfeld gerecht wird. Dieses Material soll dabei in Abhängigkeit aller zuvor festgelegten Prozessparameter vollständig mechanisch charakterisiert werden, um die notwendige Betriebssicherheit langfristig zu gewährleisten. Darüber hinaus soll ein tieferer Einblick in Faktoren und Prozesse des 3D-Drucks, unabhängig des transparenten Materials, gewonnen werden, welcher nötig ist, um die gewonnenen Ergebnisse auf andere Materialien für weitere mögliche Bauteile zu übertragen.

2 Druckmethoden

Da eine detaillierte Erläuterung der Vielzahl von Druckmethoden auf dem Markt (siehe Abbildung 2, nach [15]) den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sollen im Folgenden nur die während dieser Arbeit betrachteten Druckmethoden mit ihrer Funktionsweise und den jeweiligen Vor- und Nachteilen näher beleuchtet werden.

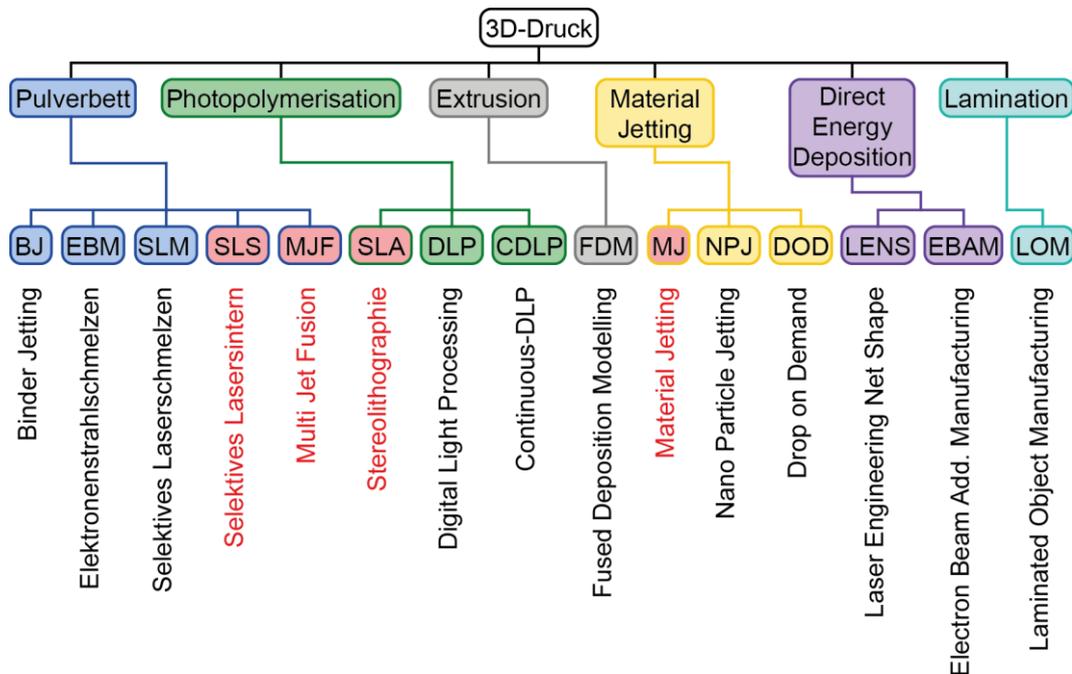


Abbildung 2 Überblick über die derzeit gängigen Methoden im 3D-Druck (nach [15]); rot hervorgehoben: die in dieser Arbeit verwendeten Druckmethoden

2.1 Selektives Lasersintern (SLS)

Das Grundprinzip des selektiven Sinterns von Pulvern zur Herstellung dreidimensionaler Bauteile wurde 1988 von C. Deckard zum Patent angemeldet und hat sich seitdem nicht verändert [1]. Eine Energiequelle, im Falle von SLS ein Laser, wird über ein Scannersystem, bestehend aus ansteuerbaren Spiegeln, auf ein Pulverbett umgeleitet und sintert hier die einzelnen Körner zusammen. Dabei rastert der Laser die Kontur und Fläche des durch ein CAD-File definierten Bauteils ab. Ist eine Lage Pulver gesintert wird die Bauplattform nach unten verfahren, aus dem Pulvervorrat eine definierte Menge neues Pulver hinzugefügt und dieses mittels eines Rollers in einer gleichmäßigen Schicht auf der Plattform verteilt. Die neue Schicht wird anschließend wieder durch den Laser abgerastert, wodurch Lage für Lage das zukünftige Bauteil entsteht. Durch das auf der Bauplattform vorhandene Pulver wird im SLS-Verfahren kein weiteres Stützmaterial beziehungsweise zusätzliche Stützstrukturen benötigt, da das Pulver überhängende Bereiche selbst abstützt. Um eine Oxidation im Falle von Metallpulvern beziehungsweise eine durch Sauerstoff induzierte Degradation von Polymeren zu vermeiden, muss der gesamte Druckraum während des Fertigungs-

prozesses mit einem inerten Gas gefüllt sein. Dargestellt ist das SLS-Verfahren schematisch in Abbildung 3.

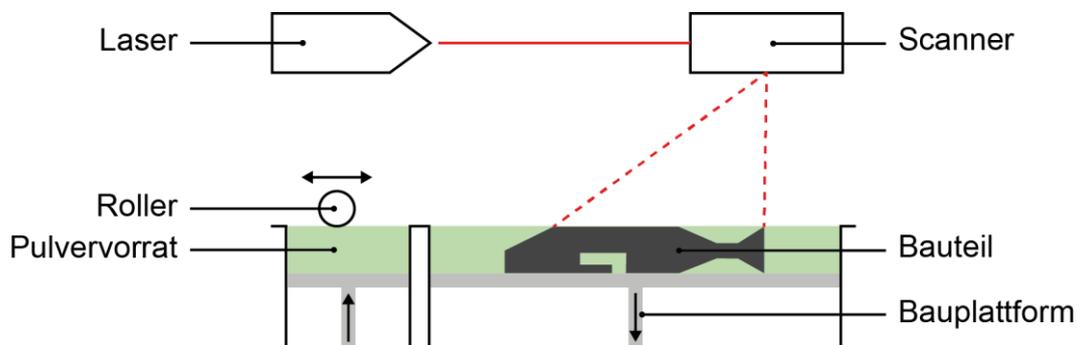


Abbildung 3 schematische Darstellung des pulverbasierten Selektiven Lasersinterns

Über Lasersintern kann grundsätzlich jedes Material verarbeitet werden, welches sich aufschmelzen lässt ohne sich dabei zu zersetzen. Beispiele hierfür wären thermoplastische Kunststoffe wie PA12, Metalle, aber auch Keramiken [16, 17] oder Glas [18, 19]. Unterscheiden muss man dabei, gerade beim Druck von Metallen und Keramiken, den direkten Druck vom indirekten Druck. Von einem direkten Druckprozess spricht man, wenn das Material, aus welchem das spätere Bauteil bestehen soll, direkt unter der Einwirkung des Lasers lokal gesintert wird und so das Bauteil entsteht. Im Gegensatz dazu benötigt der indirekte Druck einen zweiten Prozessschritt. Im ersten Schritt wird zunächst eine Mischung von Polymerpulver mit Metall- oder Keramikpulver partiell gesintert. Das Polymerpulver dient dabei als Bindemittel für die bei höheren Temperaturen schmelzenden Metalle beziehungsweise Keramiken. Der so hergestellte Grünkörper muss dann mit einem Ofenprozess einen zweiten Schritt durchlaufen. Hierbei wird der Binder aus dem Grünkörper entfernt und das eigentliche Bauteilmaterial gesintert. Anschließend kann der Körper, falls keine Restporosität gewünscht ist, zusätzlich mit einem weiteren Metall infiltriert werden. Beide Herstellungsmöglichkeiten haben hierbei ihre Vor- und Nachteile. Während beim direkten Lasersintern ein sehr hoher Energiebetrag vom Pulver absorbiert wird, was zu größeren internen Spannungen im Bauteil führt, muss beim indirekten Druck nur der bei niedrigen Temperaturen schmelzende Kunststoff angeregt werden. Durch den geringeren Temperaturgradienten und die niedrigeren inneren Spannungen neigen indirekt gedruckte Bauteile daher weniger dazu, sich zu Verziehen [20]. Der Vorteil beim direkten Drucken ist, dass ein unter Umständen aufwändiger und damit kostspieliger zweiter Prozessschritt nicht notwendig ist.

Das Selektive Lasersintern hat mehrere Druckparameter, welche variiert werden können und zu unterschiedlichen Druckqualitäten beziehungsweise unterschiedlicher mechanischer Belastbarkeit des hergestellten Bauteils führen können.

Bereits wenige Jahre nach der Veröffentlichung der Druckmethode erkannte man, dass sowohl laserabhängige Eigenschaften wie Laserleistung, Rastergeschwindigkeit und -muster als auch pulverabhängige Eigenschaften wie die Packungsdichte wichtige Parameter bei der additiven Fertigung von Bauteilen sind. So stellten Deng et al. bereits 1992 [21] fest, dass eine langsamere Lasergeschwindigkeit sowie eine höhere Laserleistung oder ein größerer Overlap der Laserbahnen die Sintertiefe vergrößern kann. Dieser Effekt ist dadurch limitiert, dass sich das Pulver ab einer gewissen Energiezufuhr zu zersetzen beginnt und somit keine weitere Steigerung möglich ist. Zudem stellten sie fest, dass eine höhere Packungsdichte des Pulvers zu einer insgesamt höheren relativen Dichte des Bauteils führt. Die laserabhängigen Parameter werden heute oft unter dem Begriff Energiedichte zusammengefasst und definieren, welche Energie das Pulver während dem Sinterprozess in einem definierten Volumen erfährt. Neuere Studien zeigen, dass nicht nur die Bauteildichte von der Energiedichte während des Drucks abhängt, sondern auch die mechanischen Eigenschaften wie zum Beispiel Härte, Druckfestigkeit oder Zugfestigkeit [22, 23, 24] und dass diese Effekte nicht nur bei Kunststoffen, sondern auch bei Metallen [25, 26] oder Keramiken zu beobachten sind.

Da das Recycling von Restpulver, welches sich auf der Bauplattform befand und nicht gesintert wurde, einer der großen Vorteile gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden ist, kam schnell die Frage auf, ob Bauteile aus (teilweise) recyceltem Pulver die gleichen Eigenschaften aufweisen wie Bauteile aus neuem Pulver. Zarringhalam et al. untersuchten 2006, wie sich der Einfluss von Pulvertyp und -alter auf Eigenschaften wie das molekulare Gewicht auswirken und stellte dabei deutliche Alterungseffekte fest [27]. In neueren Studien wurde an künstlich gealtertem Pulver belegt, dass die Alterung eine Folge von Temperatur und Zeit ist und die Zunahme des molekularen Gewichts des Pulvers als Folge des Recyclings einen negativen Einfluss auf das Sinterverhalten [28, 29] und die mechanische Belastbarkeit hat [30].

Zu den bereits genannten SLS-spezifischen Prozessparametern kommt, wie bei allen 3D-Fertigungsverfahren, der Faktor der Bauteilorientierung während des Drucks hinzu. So konnten Gibson und Shi [31] bereits 1997 zeigen, dass ein maßgeblicher Unterschied der mechanischen Eigenschaften zwischen stehend und liegend gedruckten Zugprüfkörpern besteht. Dieser Einfluss der Orientierung konnte seitdem in vielen Studien wiederholt gezeigt werden, wobei sich senkrecht gedruckte Proben immer als am schwächsten erwiesen haben (z.B. [32, 33]).

2.2 Multi Jet Fusion (MJF)

Ähnlich dem SLS handelt es sich beim von HP Inc. (Palo Alto, Kalifornien) 2016 vorgestellten Multi Jet Fusion-Verfahren [34] um ein pulverbasiertes Druckverfahren, das ebenfalls auf dem Zusammenbacken der einzelnen Körner basiert. Dies geschieht im MJF jedoch nicht mittels eines Lasers, sondern durch eine Infrarot-Quelle. Hierbei macht man sich die unterschiedliche Energieabsorption als Folge der Materialfärbung zur

Nutze. Das Pulver, im Fall von MJF PA11, PA12 oder TPU, wird, wie in allen pulverbettbasierten Verfahren, zunächst durch einen Roller als dünne Schicht auf der Bauplattform verteilt. An den durch die CAD-Datei definierten Bauteilpositionen bringt der Druckkopf anschließend eine stärker absorbierende, schwarze Flüssigkeit auf, den sogenannten Fusing Agent, welcher durch graphitischen Kohlenstoff gefärbt ist. Um das Bauteil herum wird zusätzlich eine weitere Flüssigkeit, der Detailing Agent [35], in das Pulver eingebracht. Dieser sorgt für klare definierte Bauteilkonturen, indem er verhindert, dass der Fusing Agents in die umliegenden Bereiche gerät. Direkt nach dem Einbringen der Flüssigkeiten wird über seitlich am Druckkopf angebrachte Infrarotlampen eine definierte Energie auf die Bauplattform abgegeben. Die durch den Fusing Agent benetzten, jetzt schwarzen, Bereiche absorbieren mehr von der eingebrachten Energie als das umliegende Material, was zu einem Zusammenbacken des Pulvers an diesen Stellen führt. Anschließend wird über den Roller eine neue Ebene Pulver aufgetragen und der Vorgang wiederholt sich. Wie beim SLS werden überhängende Bereiche durch das Pulver selbst getragen. Zusätzliche Stützstrukturen oder Stützmaterial sind also nicht notwendig. Abbildung 4 verdeutlicht das MJF Prinzip schematisch.

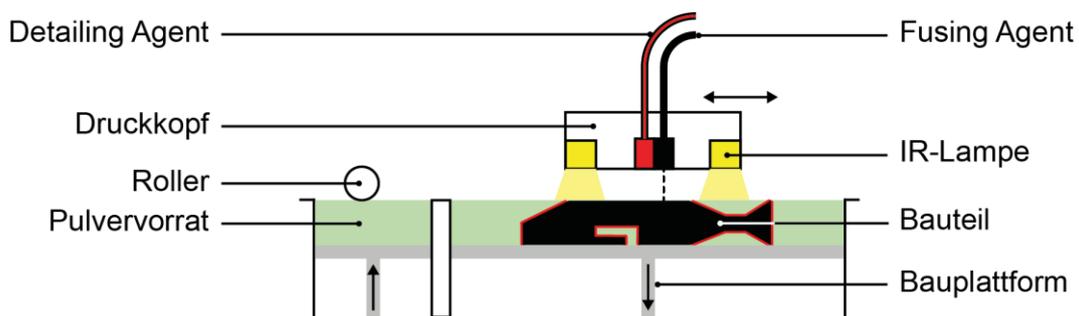


Abbildung 4 Schematische Darstellung des pulverbasierten Multi Jet Fusion Verfahrens

Das MJF-Verfahren ist dabei ein vergleichsweise geschlossenes Verfahren, welches dem Endanwender nur wenige Einstellungsmöglichkeiten erlaubt.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität und die mechanischen Eigenschaften der Bauteile hat auch im Multi Jet Fusion die Orientierung während des Drucks. Einige Studien, zum Beispiel von Cai et al. (2021) [32] oder Lee et al. (2020) [36] zeigten dabei, dass wie bei anderen 3D-Druck-Verfahren senkrecht gedruckte Körper tendenziell schwächer zu sein scheinen als waagrecht gedruckte Körper. O'Conner et al. [37] hingegen zeigte 2018, dass die vertikale Orientierung möglicherweise höheren Belastungen standhalten kann als ihr horizontales Gegenstück. Diese gegensätzlichen Beobachtungen konnten in eigenen Experimenten ebenfalls gemacht werden [vgl. Kapitel 6.1].

Wie bei anderen pulverbettbasierten Verfahren hat auch im Multi Jet Fusion der Anteil des recycelten Pulvers einen Einfluss auf die Materialeigenschaften. So konnten Sillani et al. [38] zeigen, dass sich die Schmelztemperatur von recyceltem PA12-Pulver

von der eines neuen PA12-Pulvers unterscheidet. Weitere Studien konnten die von Sillani gemachten Beobachtungen bestätigen [39]. Für Pulver, welches für den Multi Jet Fusion Druck zertifiziert ist, sind diese Erkenntnisse noch relativ neu. Sie bestätigen jedoch im Wesentlichen die in den 80er-Jahren von Gogolewski et al. [40] untersuchten Eigenschaftsänderungen von PA12 durch thermische Alterung. Übertragen auf den 3D-Druck könnten diese Ergebnisse vermuten lassen, dass man für gleichbleibende Materialeigenschaften die Druckparameter in Abhängigkeit des Anteils an recyceltem Pulver ändern müsste, um gleichbleibende Eigenschaften zu erhalten. Riedelbauch et al. [41] konnten jedoch zeigen, dass trotz der sich ändernden thermischen Eigenschaften, beobachtbar sowohl im Ausgangsmaterials als auch im gedruckten Körper, die mechanischen Eigenschaften von im MJF-Verfahren hergestellten (Zug-)Prüfkörpern nicht maßgeblich durch den Anteil des recycelten Materials beeinflusst werden.

Neuere Untersuchungen legen nahe, dass auch die Abkühlrate im Multi Jet Fusion einen Einfluss auf mechanischen Eigenschaften haben kann. So haben Mele et al. [42] gezeigt, dass mit zunehmender Abkühldauer des Bauteils die maximale Dehnung bis zum Bruch abnimmt, wobei die maximale Spannung und das E-Modul zunehmen. Hieraus wird gefolgert, dass dieses Verhalten von der Kristallinität des Materials abhängt, welche mit längeren Abkühlzeiten ebenfalls zunimmt. Somit folgt aus einer langsamen Abkühlrate eine höhere Kristallinität, welche wiederum eine erhöhte Steifigkeit des Prüfkörpers zur Folge hat.

Aufgrund der relativen Geschlossenheit des Systems und der mangelnden Parametereinstellungen durch den Endverbraucher gibt es darüber hinaus kaum weitere Einflussfaktoren.

2.3 Stereolithographie (SLA)

1986 wurde die Stereolithographie von Charles Hull zum Patent angemeldet [43] und ist damit, dicht gefolgt von der SLS, das älteste patentierte Verfahren zur additiven Bauteilfertigung. Anders als die pulverbettbasierten Verfahren zuvor wird bei der SLA ein lichtaushärtendes Polymer, hauptsächlich Acryl-, oder Epoxidharze [44], durch einen Laser ausgehärtet. Durch Zugabe von weiteren Bestandteilen, wie zum Beispiel Keramik- [45] oder Metallpulver [46], in ein UV-aushärtendes Harz können jedoch auch nicht polymerbasierte Bauteile indirekt hergestellt werden. Ähnlich dem indirekten Druck von Keramiken oder Metallen im SLS-Verfahren dient hier das flüssige Photopolymer lediglich als Bindemittel für die hinzugefügten Partikel. In einem zweiten Prozessschritt wird der Binder in einem Ofen ausgebrannt und das fertige Bauteil gesintert. Die Aushärtung eines Polymer-Bauteils im SLA-Druck findet dabei in einem Bad aus flüssigem Harz statt, dessen Basismonomere durch die Laserenergie polymerisieren. Dies bedingt, dass im SLA-Verfahren nur homogene Bauteile aus einem Material hergestellt werden können. Unterschiedliche Farben oder Härten des Materials können nicht innerhalb eines Druckprozesses generiert werden. Während des Druckens

wird nach jeder Lage die Bauplattform um einen definierten Weg in das Bad hinabgelassen und durch eine Rakel eine dünne Schicht neues Material auf der Oberfläche verteilt. Da überhängende Bereiche der gedruckten Bauteile nicht durch ein Pulver abgestützt werden, sind in der Stereolithographie Stützstrukturen notwendig, welche aus demselben Material wie das Bauteil bestehen. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise der Stereolithographie ist in Abbildung 5 gegeben.

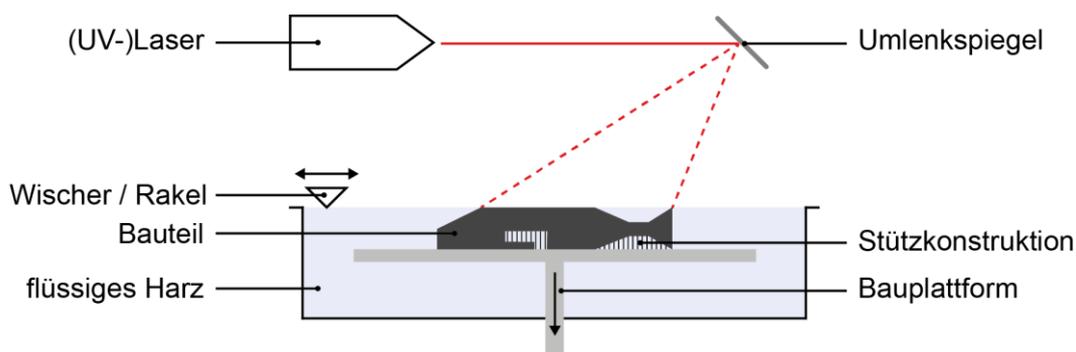


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Funktionsweise der Stereolithographie

Nach Beendigung des Druckprozesses wird das Bauteil aus dem Flüssigbad genommen und von Stützstrukturen sowie überschüssigem, an der Oberfläche haftendem, Restharz durch Waschen in einem Lösungsmittelbad befreit. Das eigentliche Bauteil ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht vollständig ausgehärtet und relativ empfindlich. Erst durch das anschließende Nachhärten in einem UV-Schrank erhält das Bauteil seine finalen mechanischen Eigenschaften. Jayanthi et al. [47] zeigten bereits 1995, dass die mechanischen Eigenschaften von SLA-Photopolymeren je nach Art der Nachbehandlung variieren können. Neuere Studien wie von Kazemi et al. [48] belegen, dass die Dauer der UV-Nachbelichtung einen starken Einfluss auf das Material hat. So konnte er zeigen, dass bei einer zunehmenden Nachbelichtungsdauer von 20 auf 80 Minuten die Zugfestigkeit von WaterShed, einem Photopolymer von Somos, kontinuierlich abnimmt. Andere Studien konnten wiederum zeigen, dass eine UV-Nachbelichtung von 4 h die Zugfestigkeit deutlich erhöhen kann und dass weitere Nachbearbeitungsschritte, wie die Anregung durch Mikrowellen oder Wärme, ebenfalls einen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben [49].

Ein weiterer Faktor mit Einfluss auf die späteren mechanischen Eigenschaften ist auch im SLA-Verfahren die Stärke der in einem Schritt polymerisierten Ebene. So beobachteten Schaub et al. [50] 1997, dass sich die Oberflächenbeschaffenheit von Bauteilen durch unterschiedlich gewählte Ebenenstärken verändert. Sie beobachteten dabei, dass dickere Druckebenen zu einer besseren Oberflächenbeschaffenheit führten. Banerjee et al. [51] beschäftigten sich 2002 das erste Mal nicht allein mit der Frage nach den Auswirkungen der Ebenenstärke auf die Oberflächenbeschaffenheit, sondern mit den Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und stellten dabei fest, dass auch hier ein deutlicher Einfluss vorliegt. Chockalingam et al. [52] griffen diesen Ansatz

2006 auf und stellten fest, dass kleinere Ebenenstärken zu verbesserten Bauteilfestigkeit führen. Neuere Studien wie von Kazemi et al. [48] oder Ambrosio et al. [53] bestätigen diese Erkenntnisse.

Abgesehen von diesen SLA-typischen Einflussfaktoren spielt auch in diesem Fertigungsverfahren die Orientierung des Bauteils eine entscheidende Rolle. Hague et al. [54] folgerten in einer frühen Studie noch, dass nur minimale Unterschiede zwischen den Orientierungen auftreten würden und der SLA-Druck damit als annähernd isotrop anzusehen wäre. Neuer Studien, zum Beispiel von Dulieu-Barton et al. [55] oder Quintana et al. [56] zeigten jedoch, dass zwischen den unterschiedlichen Orientierungen statistisch signifikante Unterschiede zu beobachten sind und die Stereolithographie somit nicht als isotrop angesehen werden kann.

2.4 Scan-LED-Technology (SLT)

Die Scan-LED-Technology ist als vergleichsweise neue Druckmethode eine Abwandlung der bereits gängigen Stereolithographie. Im Gegensatz zur Stereolithographie wird bei der Scan-LED-Technologie jedoch kein Laser zur Aushärtung des flüssigen Photopolymers verwendet, sondern wie der Name bereits erkennen lässt eine UV-basierte LED. Der Entwickler, die Dreve ProDiMed GmbH (59423 Unna), sieht die Weiterentwicklung dabei in der Vereinigung der positiven Eigenschaften bereits bekannter Druckmethoden mit dem offenen System ohne RFID-Kodierung, was eine freiere Materialauswahl ermöglichen soll [57]. Zudem soll das System durch den Einsatz von LEDs anstelle eines Lasers geringere Wartungs- und Reparaturkosten verursachen [58]. Neben den klassischen Absatzmärkten spielt hierbei aufgrund der Möglichkeit biokompatibles Material zu verarbeiten auch der Medizinsektor eine Rolle [59]. Wie das SLA-Verfahren ist man hierbei ebenfalls auf ein Material limitiert, da das komplette Bauteil aus einem Flüssigkeitsbad heraus aufgebaut wird. Der schematische Aufbau der Scan-LED-Technologie ist in Abbildung 6 dargestellt.

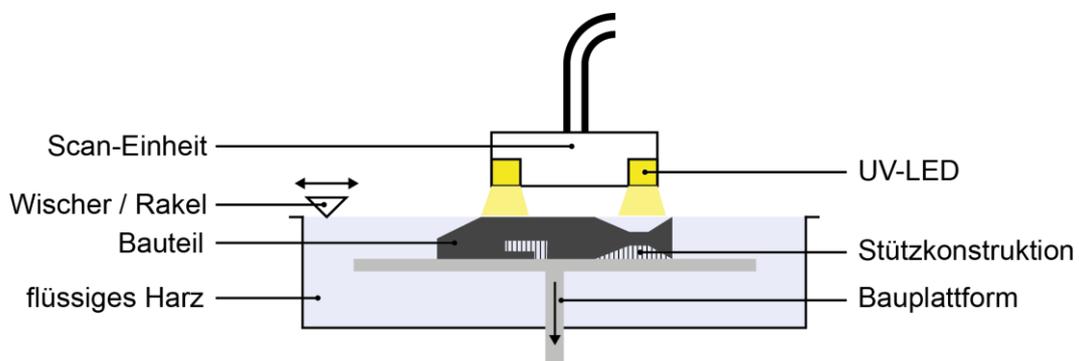


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Scan-LED-Technology

Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften und deren Abhängigkeit von Druckparameter wie der Orientierung und Nachbearbeitung gibt es in der Literatur derzeit (Stand 27.10.2020) keine veröffentlichten Untersuchungen. Über eine Suche nach „Scan LED Technology“ (und Abwandlungen beziehungsweise Abkürzungen hiervon) bei Google Scholar können lediglich Veröffentlichungen gefunden werden, welche als Review die Methode entweder grundlegend beschreiben oder welche das Verfahren für die Anfertigung von Modellen genutzt haben. Eigene Ergebnisse [vgl. Kapitel 6.2.1] legen jedoch Nahe, dass sich die Parameter und deren Einfluss mit denen im SLS-Verfahren vergleichen lassen.

2.5 Poly Jet (PJ)

Material Jetting beschreibt allgemein Druckmethoden, bei welchen das Material mittels kleiner Düsen in einem Druckkopf auf der Bauplattform aufgebracht wird. Hierbei kann es sich um Polymere oder zum Beispiel Wachse handeln. Material Jet Drucker haben dabei mindestens zwei Druckdüsen, eine für das Baumaterial sowie eine weitere für das Supportmaterial, welches nötig ist um überhängende Bereiche oder Hohlräume abzustützen. Wird ein Photopolymer als Druckmaterial verwendet, wird Ebene für Ebene des Bauteils über kleine Tropfen hergestellt. Diese werden direkt nach dem Aufbringen auf der Plattform über UV-Lampen ausgehärtet, welche sich seitlich an dem Druckkopf befinden. Das Supportmaterial muss anschließend, je nach Materialart, über Wärme oder ein Lösungsmittel vom restlichen Bauteil entfernt werden. Eine nachträgliche Aushärtung des gedruckten Körpers ist im Gegensatz zu den anderen UV-Polymer-verarbeitenden Methoden SLA und SLT nicht nötig, da das Photopolymer während dem Druck vollständig polymerisiert wird.

Das PolyJet-Verfahren wurde ursprünglich von Objet (Rehovot, Israel) patentiert und ist eine Variante des Material Jettings. Seit 2012 gehört Objet zum 3D-Drucker- und Produktionssystemhersteller Stratasys (Eden Prairie, Minnesota). Der große Vorteil der Methode liegt darin, dass mehrere Materialien in einem Druckvorgang verwendet werden können. Hierzu muss nur die benötigte Anzahl an Druckdüsen im Druckkopf verbaut sein. Damit ist es möglich, Bauteile mit partiellen Bereichen anderer Farbe oder Härte in einem Prozessschritt herzustellen. Abbildung 7 zeigt schematisch den Aufbau eines PolyJet-Druckers.

Ein entscheidender Nachteil dieser Methode besteht im linienweise Abfahren von Bahnen zum Erstellen des Bauteils. Keszy et al. [60] zeigten 2010 zum ersten Mal die Anisotropie der Methode anhand von stehend und liegend gedruckten Proben. Sie beobachteten, dass stehend gedruckte Proben einer deutlich größeren maximalen Dehnung standhalten als liegende Proben, wobei sie die liegenden Proben in *auf der langen Kante stehend* und *flach liegend* unterteilten. Die Orientierung in XY-Richtung war jedoch bei beiden dieser Reihen dieselbe. Keszy et al. folgerten daraus, dass ein Polyjet Bauteil im Prinzip mit einem gefüllten Körper verglichen werden kann, welcher durch

Stangen in Druckrichtung stabilisiert wird. Cazon et al. [61] erweiterten die Untersuchung der Orientierungseffekte auf eine dritte Richtung und drehten die liegend gedruckten Proben um 90°. Da hierbei auch noch unterschiedliche Druckmodi getestet wurden, war die Statistik dementsprechend niedrig. Dennoch konnten Unterschiede zwischen den zwei liegenden Orientierungen festgestellt werden, wobei die mit der Druckrichtung orientierte Probe größeren maximalen Dehnungen standhielt als die gegen die Druckrichtung orientierte Probe. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Ergebnisse [vgl. Kapitel 6.3.1 & folgende] bestätigen diese Annahme.

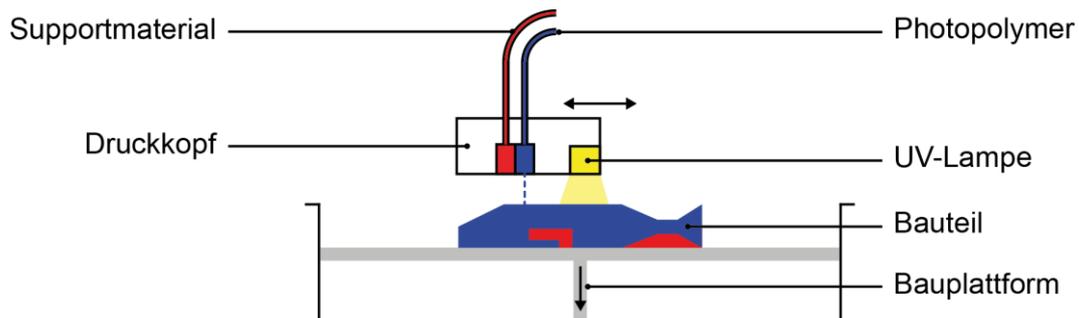


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Poly Jet Verfahrens

Zu den Orientierungseffekten kommen im Poly Jet weitere Parameter hinzu, welche die späteren mechanischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Der Parameter *Ebenenstärke* ist im Poly Jet Druck direkt mit der *Druckgeschwindigkeit* verknüpft, da je nach gewähltem Modus (High Speed, High Quality, Digital Material) beide Variablen geändert werden. Kamptker et al. [62] stellten dabei an dem Photopolymer VeroGray fest, dass eine dünner gewählte Ebenenstärke im High Quality-Modus zu einer deutlichen Verbesserung von Oberflächenrauigkeit und Abmessungsgenauigkeit führen und dass sowohl die Härte als auch die Zugfestigkeit leicht verbessert werden. Pugalendhi et al. [63] untersuchten ebenfalls den Einfluss der beiden Parameter Ebenenstärke und Druckgeschwindigkeit, kamen aber mit dem Photopolymer VeroBlue™ zu der Schlussfolgerung, dass der schnellere Druck mit größerer Ebenenstärke unter Betrachtung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses zu favorisieren wäre.

Die Wahl des Druckmodus mit den zwei Möglichkeiten *matte* und *glossy* ist als weiterer Punkt zu nennen, welcher die Eigenschaften des gedruckten Bauteils beeinflusst. Wie zuvor erwähnt müssen im Poly Jet überhängende Bereiche durch Stützmaterial abgefangen werden. Im *matten* Modus wird die komplette Probe von dem Supportmaterial umgeben. Ergeben sich aus der Bauteilgeometrie keine überhängenden Bereiche kann sie ohne umgebendes Supportmaterial im *glossy* Modus gedruckt werden. Udroi & Mihail [64] zeigten 2009, dass man durch Verwendung des glossy Modus verbesserte Oberflächenqualitäten herstellen konnte. Moore et al. [65] folgerten aus ihren Charakterisierung von Proben aus TangoBlackPlus™ und VeroWhitePlus™, welche unter anderem den Einfluss von unterschiedlichen Härtegraden innerhalb eines

Bauteils untersuchten, dass man durch die Verwendung des *glossy* Modus widerstandsfähigere Bauteile erhält. Zu demselben Ergebnis kamen auch Pugalendhi et al. [66] für die Materialien VeroClear™ und VeroWhitePlus™. Diese Erkenntnisse sind jedoch insofern rein theoretischer Natur, dass sie nicht für jede Bauteilgeometrie angewandt werden können. So kann mit realen und zum Teil komplexen Bauteilen häufig nur der *matte* Modus mit Supportmaterial verwendet werden, da es häufig überhängende Bereiche zum Abstützen gibt.

Hinzu kommen im Poly Jet, aufgrund der Möglichkeit verschiedene Materialien mit potentiell unterschiedlichen Eigenschaften zu drucken, Effekte an den Kontaktflächen zwischen diesen Materialien. In der Literatur gibt es hierzu mehrere Studien mit teils widersprüchlichen Ergebnissen. Moore et al. [65] untersuchten Proben, welche aus einem steifen, acrylartigen Material (VeroWhitePlus™) mit partiellen Bereichen aus einem weicheren Elastomer (TangoBlackPlus™) bestanden. Sie beobachteten dabei, dass die multimaterial-Proben zwar im Durchschnitt keine schlechteren Ermüdungsbeständigkeiten zeigten, jedoch teilweise willkürlich früher versagten als ihre Gegenstücke aus einem Material. Vu et al. [67] untersuchten ebenfalls das Verhalten von Proben aus VeroWhitePlus™ und TangoBlackPlus™ und kamen zu dem Ergebnis, dass das Versagen, welches häufig direkt an oder in der Nähe der Übergangflächen zu beobachten war, auf Effekte der nicht idealen Materialanbindung zurückzuführen sein könnte. Lumpe et al. [68] beschäftigten sich ebenfalls mit diesen zwei sehr unterschiedlichen Materialien. Im Gegensatz zu Moore et al. und Vu et al. wurden hierbei jedoch nicht nur die beiden Materialendglieder verwendet, sondern auch Mischungen daraus mit resultierenden intermediären Festigkeitseigenschaften. Lumpe et al. beobachten dabei, dass bei der Verwendung der Endglieder die Grenzflächenfestigkeit nicht geringer war als die Festigkeit des jeweils weicheren Materials. Bei der Verwendung von zwei Materialien mit vergleichbarer Steifigkeit trat das Versagen jedoch ausschließlich an der Grenzfläche auf. Untersuchungen von Versagenserscheinungen an transparent/gefärbten multimaterial-Proben wurden bislang nicht durchgeführt.

3 Photopolymerisation

Polymerisationsreaktionen basieren darauf, dass viele Basiseinheiten miteinander verknüpft werden, um so ein Makromolekül zu erstellen. Hierzu wird ein Initiator benötigt, welcher die eigentliche Reaktion auslöst. Dieser Initiator wird üblicherweise durch einen thermischen Prozess aktiviert und triggert anschließend die einzelnen Basiseinheiten. Abgesehen von einem thermischer Einfluss kann der Initiator jedoch auch durch Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen, Mikrowellen, Druck oder eben Licht angeregt werden [69].

Um UV-basierte-Druckmethoden wie SLA, SLT und Poly Jet besser verstehen zu können muss man sich zunächst der grundlegenden Schritte bei der Photopolymerisation bewusst sein. In der Regel besteht eine über Licht härtbare Polymerzusammensetzung immer aus vier Grundbestandteilen [70]. Diese sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1 Grundkomponenten einer beliebigen (Photo-)Polymerzusammensetzung

Monomere	<ul style="list-style-type: none">- niedermolekulare Moleküle, welche sehr reaktionsfähig sind- stellen den reaktiven Teil der Zusammensetzung dar- typische Beispiele: Ethen, Propen oder Acrylamid- machen i.d.R. maximal 50 % der Zusammensetzung aus
Oligomere	<ul style="list-style-type: none">- Moleküle, die aus mehreren strukturell gleichen Einheiten (Monomeren) aufgebaut sind- stellen das Grundgerüst, auf welchem das Polymernetzwerk gebildet wird- typische Beispiele: Epoxy- oder Urethanacrylate- verschiedenen Oligomere machen i.d.R. 50 – 80 % der Zusammensetzung aus
Photoinitiatoren	<ul style="list-style-type: none">- chemische Verbindungen, welche die Polymerisation einleiten und vorantreiben- zwei Haupttypen:<ul style="list-style-type: none">- <i>Radikalische Photoinitiatoren</i> erzeugen entweder Radikale, welche eine Kettenpolymerisation auslösen, durch Photofragmentation oder abstrahieren ein Wasserstoffatom von einem benachbarten Molekül um die Polymerisation zu starten- <i>Kationische Photoinitiatoren</i> bestehen entweder aus starken Brönsted-Säuren, welche ein Proton abspalten können oder aus einer Lewis-Säure- machen i.d.R. bis zu 3 % der Zusammensetzung aus
Additive	<ul style="list-style-type: none">- weitere Verbindungen wie zum Beispiel Pigmente

3 Photopolymerisation

Polymerisationen lassen sich dabei im Wesentlichen in drei Phasen unterteilen. In der durch einen Initiator ausgelösten *Startphase* wird ein Monomermolekül aktiviert. Dieses primär gebildete Radikal kann dann eine weiterlaufende Kettenreaktion auslösen. In der *Wachstumsphase* bilden sich aus den initialen Radikalen lange Polymerketten. Schließlich kommt die gesamte Polymerisation in der *Abbruchphase* zu einem Ende. Unterschieden werden muss dabei nach der Art des Kettenstartes. Dieser kann entweder radikalisch, anionisch, kationisch oder durch eine Komplexbildung erfolgen [71].

Ein typisches Beispiel für die Wirkweise der Photopolymerisation mit einem Kettenstart durch einen radikalischen Photoinitiator ist in Abbildung 8 dargestellt.

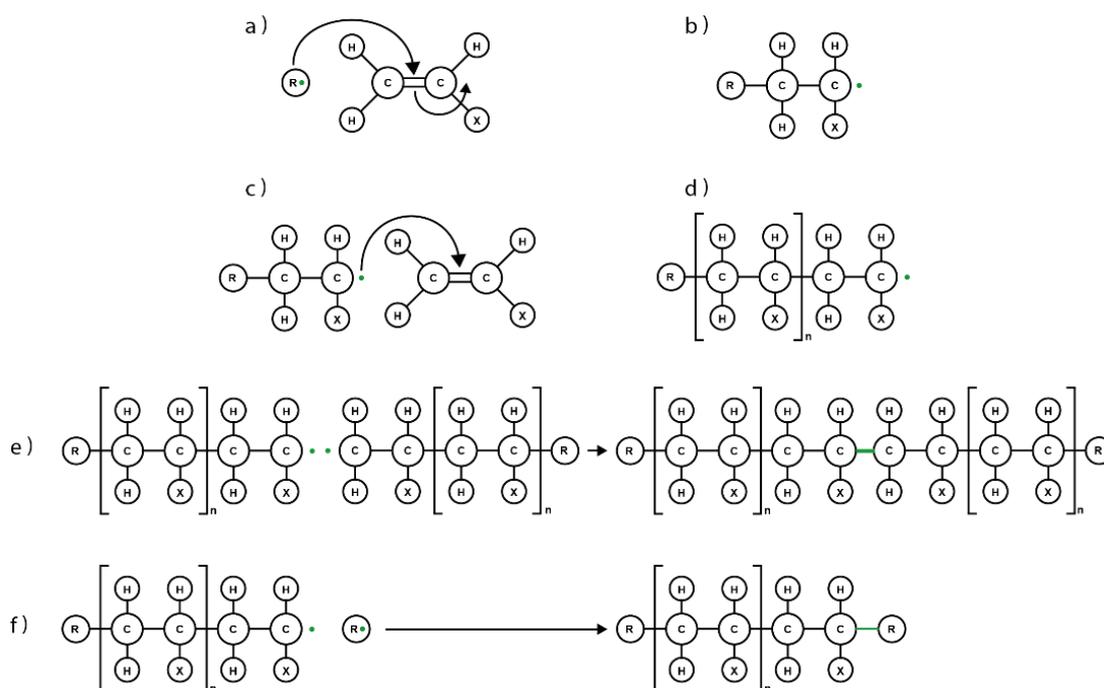


Abbildung 8 Schematische Darstellung der Radikalen Photopolymerisation, **a)** Aufspaltung der $C=C$ -Verbindung durch das Starterradikal und Erzeugung zweier Verbindungsstellen, **b)** freie Verbindungsstelle (grüner Punkt) am neuen Makroradikal, **c)** Aufspaltung der nächsten $C=C$ -Bindung durch das neue Makroradikal, **d)** Aufbau einer Polymerkette mit einer Anzahl n von Basiseinheiten, **e)** Abbruchreaktion durch Rekombination, **f)** Abbruchreaktion durch Disproportionierung

Das zu Beginn des Prozesses in einer lichthärtbaren Polymerzusammensetzung vorliegende Monomer besitzt eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ($C=C$). Ohne dass diese Doppelbindung geknackt wird ist keine Polymerisation möglich und die Zusammensetzung bleibt in ihrer flüssigen, nicht polymerisierten Form. Zur Polymerisation wird nun zunächst der Photoinitiator durch UV-Licht aktiviert. Durch das dabei entstehende Starterradikal wird anschließend die erste $C=C$ -Verbindung gespalten. Damit werden an dem Monomer zwei neue offene Verbindungen erzeugt, wovon eine direkt durch das Starterradikal belegt wird. Durch das übrigbleibende Elektron am Ende des Monomers wird dieses zu einem neuen Makroradikal, welches die nächste Doppelbindung spalten und somit die Kette verlängern kann [70].

Abgebrochen wird die Reaktion, wenn die Radikale ihre ungepaarten Elektronen verlieren. Dies kann zum Beispiel durch Rekombination oder Disproportionierung geschehen. Bei der Rekombination reagiert das Makroradikal mit einem weiteren Makroradikal. Das hierbei neu gebildete Molekül ist kein Radikal mehr und damit inaktiv. Bei der Disproportionierung reagiert das Makroradikal mit einem weiteren Starterradikal und nimmt diesem den Substituenten, wodurch ein neu entstandenes, stabiles Biradikal entsteht [71].

Bei einer kationisch gestarteten Photopolymerisation verbindet sich ein Starterkation mit der negativen Ladung der Doppelbindung und bricht diese damit auf. Durch das so entstehende Makrokation schreitet die Polymerisation durch Hinzufügen weiterer Monomere analog zur Radikalpolymerisation voran. Aufgrund der hohen Reaktivität der aktiven Spezies sind die möglichen Abbruchreaktionen sehr vielfältig. Am häufigsten tritt sie jedoch durch die Verbindung mit Anionen aus Verunreinigungen innerhalb des Materials auf [72]. Ein Abbruch der Polymerisierung durch die Reaktion zweier Ketten ist im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation nicht möglich [72]. Die Polymerisierungsraten sind im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation bei der kationischen Polymerisation deutlich geringer [69], jedoch ist sie weniger anfällig gegenüber potentiell vorhandenem Sauerstoff und Wasser [73]. Eine schematische Darstellung der kationischen Photopolymerisation ist in Abbildung 9 dargestellt.

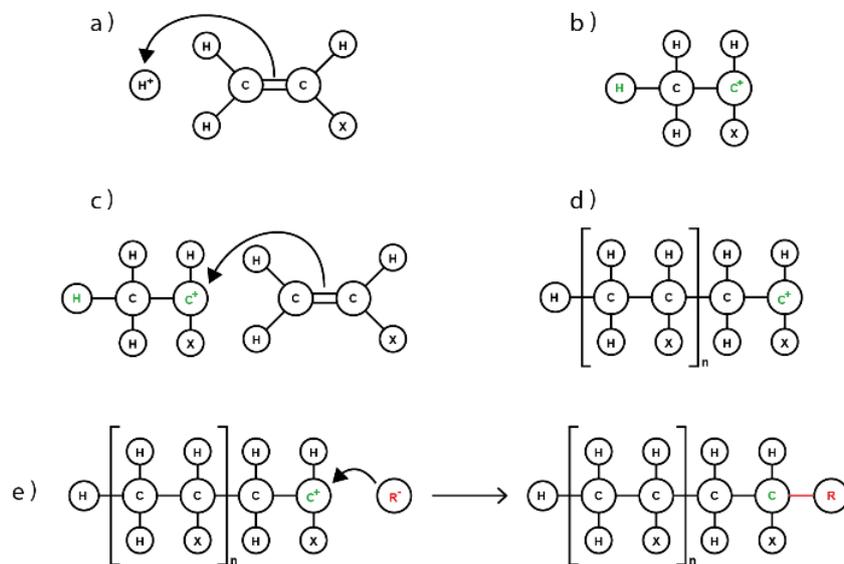


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Kationischen Photopolymerisation, **a)** Aufbrechen der Doppelbindung durch Starterkation, **b)** neu entstandenes Makrokation, **c)** Aufbrechen weiterer Doppelbindungen durch das Makrokation, **d)** Aufbau einer Polymerkette mit einer Anzahl n von Basiseinheiten, **e)** Abbruchreaktion durch Reaktion mit Anion

Unabhängig von der Art des Startprozesses der Polymerisation haben alle Polymere gemeinsam, dass mechanische Eigenschaften wie (Zug-/Biege-) Festigkeit, Dehnungsvermögen, Viskosität oder Erweichungspunkte maßgeblich von dem Grad der Polymerisierung abhängen. Der Polymerisationsgrad bezeichnet dabei die Anzahl der

Monomere, die zu einem Makromolekül verbunden sind. Mit steigendem Molekulargewicht, also steigendem Polymerisationsgrad, nehmen Attribute wie die Festigkeit, bis zu einem materialbedingten Grenzwert, zu [74, 75]. Bestimmt wird der Polymerisationsgrad in der Regel durch das Molekulargewicht der Probe, welches zum Beispiel über Dampfdruckosmose, Lichtstreuung oder, wenn auch eher historisch, über Viskosimetrie bestimmt werden kann [76].

4 Analytische Methoden

4.1 Mechanische Eigenschaften

4.1.1 Biegeversuche

Biegeversuche wurden an einer von DOLI (DOLI GmbH, München) modernisierten Instron 4502 Universalprüfmaschine durchgeführt. Zu Beginn des Projektes wurde hierbei eine im Haus entwickelte 3-Punkt-Biegevorrichtung mit gelagerten Stahlstiften als Auflager sowie Druckfinne benutzt. Diese wurde im Rahmen des Projektes durch eine AD 9302 Biegevorrichtung von Kern & Sohn (KERN & SOHN GmbH, Balingen-Frommern) ersetzt, um die normgerechte Prüfung an Kunststoffen durchführen zu können. Getestet wurden dabei angelehnt an DIN EN ISO 178 [N3] Prüfkörper mit den Abmessungen 50 x 25 x 2.5 mm (lt. ISO 178 Punkt 6.1.3 „Andere Prüfkörper“) sowie der bevorzugte Probenkörpertyp mit 80 x 10 x 4 mm. Die genauen Probenabmessungen von Breite und Höhe wurden mittels einer Mitutoyo ABSOLUTE Messuhr (Mitutoyo Deutschland GmbH, Neuss) an mehreren Stellen im Prüfbereich gemessen. Die Vorlast wurde mit 2 N gewählt und mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min angefahren. Der eigentliche Biegeversuch fand bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min statt. Abbruchkriterium der Prüfung war das Versagen des Probenkörpers (über einen Kraftabfall von mindestens 70 % definiert) oder das Erreichen der maximal möglichen Durchbiegung von 15 mm, wobei die benötigte Kraft bis zum Erreichen des Versuchsendes aufgezeichnet wurde. Die Durchbiegung der Probe wurde über die zurückgelegte Strecke des Querhaupts sowie optisch mittels eines LIMESS RTSS Videoextensometers (LIMESS Messtechnik und Software GmbH, Krefeld) aufgezeichnet. Die während dem Versuch auftretende Biegespannung (σ_f) wurde nach Gleichung 1 berechnet,

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (1)$$

wobei F der aufgezeichneten Kraft, L der Messspanne (Abstand der beiden Auflager, 40 mm), b der Probenbreite und h der Probenhöhe entspricht.

Die Biegedehnung in Prozent wurde berechnet nach Gleichung 2 [N3],

$$\varepsilon_f = \frac{600 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad (2)$$

wobei s die Durchbiegung in Millimeter, h die Probenkörperdicke und L die Messspanne darstellt (siehe Abbildung 10).

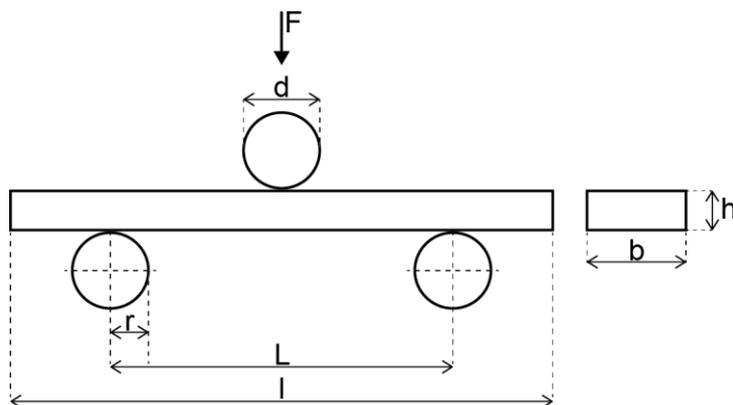


Abbildung 10 Schematische Darstellung einer Probe in der Biegevorrichtung, F: Richtung der Krafteinwirkung, d: Durchmesser der Biegefinne, r: Radius der Auflager, L: Messspanne, l: Probenlänge, b: Probenbreite, h: Probenhöhe

Bestimmt wurde zudem die Biegefestigkeit σ_{fM} , also die maximale Biegespannung, welche während des Versuchs im Probekörper auftritt, sowie das Biege-Elastizitätsmodul E_f über Gleichung 3,

$$E_f = \frac{\sigma_{f1} - \sigma_{f2}}{\varepsilon_{f1} - \varepsilon_{f2}} \quad (3)$$

wobei sich dieses über die Spannungsdifferenz zwischen $\sigma_{f2} - \sigma_{f1}$ zur dazugehörigen Dehnungsdifferenz $\varepsilon_{f2} (=0,0025) - \varepsilon_{f1} (=0,0005)$ ergibt. Zum Vergleich wurde das Biege-Elastizitätsmodul für weitere Spannungs-/Dehnungsdifferenzen ermittelt.

4.1.2 Zugversuche

Alle Zugversuche wurden ebenfalls an der modifizierten Instron 4502 Universalprüfmaschine durchgeführt. Hierbei wurde, soweit möglich, nach DIN EN ISO 527-1 /-2 [N4, N5] vorgegangen. Als Prüfkörper wurde der Typ 1BA (Anhang A) mit verlängerten Einspannbereich verwendet. Gehalten wurden die Prüfkörper mit AC 12 Universal 2-Backen-Klemmen der Firma Kern & Sohn, welche über ein Kettensystem mit dem Maschinenquerhaupt verbunden wurden. Dies sollte eine optimale Ausrichtung während des Zugversuches ermöglichen und Scher- beziehungsweise Torsionskräfte vermeiden. Der Versuch wurde mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min durchgeführt, wobei das Versagen der Probe alleiniges Abbruchkriterium war. Als Wert für die Dehnung der Probe wurde die nominelle Dehnung herangezogen, also die Verlängerung des Abstandes der Klemmen, welche über die Aufzeichnung der Querhauptverschiebung bestimmt wurde. Ein Aufzeichnen mittels LIMESS Videoextensometer war aufgrund der an Ketten gelagerten Aufhängung und den damit verbundenen Bewegungen zu Beginn des Versuchs nicht möglich.

Die während des Versuchs auftretende Zugspannung σ wurde über Gleichung 4 berechnet,

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

wobei F der gemessenen Kraft und A der Anfangsquerschnittsfläche des Probenkörpers im schmalen Bereich entspricht.

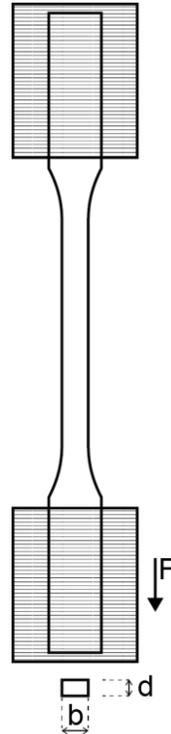


Abbildung 11 Schematische Darstellung einer Typ 1BA Probe in der Zugvorrichtung, F: Richtung der Krafteinwirkung, b: Probenbreite, d: Probendicke, Anfangsquerschnittsfläche (im schmalen Bereich) $A = b \cdot d$

Zudem wurde die Zugfestigkeit σ_m , also die Spannung beim ersten Spannungsmaximum des Versuchs, sowie das Zug-Elastizitätsmodul ermittelt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass das Elastizitätsmodul im linear-elastischen Bereich der Probe ermittelt wurde. Der per Norm definierte Dehnungsbereich zur Feststellung des Zug-Elastizitätsmoduls zwischen $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ und $\varepsilon_2 = 0,25 \%$ wurde teilweise durch Maschineneffekte verfälscht, da sich in diesem niedrigen Dehnungsbereich und bei den entsprechend niedrigen Kräften das Kettensystem noch nicht vollständig gesetzt hatte. Aus diesem Grund wurde ein Bereich zur Feststellung des Zug-Elastizitätsmoduls gewählt, in welchem ein linearer Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve beobachtet werden konnte.

4.1.3 Härtebestimmung

Die Bestimmung der Shore D-Härte wurde mittels eines digitalen HDD 100-1 Shore Hardness Tester der Firma Kern & Sohn durchgeführt. Vorgegangen wurde, soweit möglich, nach DIN EN ISO 868 [N6]. Hierbei wurde die MAX-Methode gewählt, wobei der Prüfer auf das zu prüfende Werkstück gedrückt wird sodass ein voller Kontakt zwischen Prüfling und Presserfuß besteht und der dabei auftretende maximale Wert angezeigt wird. Der Härtetester wurde dabei in das Bohrfutter einer Tischbohrmaschine eingebaut, um eine reproduzierbare Messung durch senkrecht Aufbringen des Testers auf die Probe zu gewährleisten. Getestet wurde das System für unterschiedliche Probendicken von 2,5 mm bis 8 mm, wobei kein Unterschied aufgrund der Probendicke erkennbar war. Zu Beginn der Messungen wurde der Härtetester mittels „NULL-HUNDERT-Kalibration“ kalibriert. Hierzu wurde zunächst die Shore Härte 0 ohne eine Probe unter dem Messgerät definiert und anschließend die Shore Härte 100 durch eine Glasplatte. Um die absolute Messgenauigkeit des Gerätes zu verifizieren wurden anschließend die AHBD-01 Probenstandards (Kern & Sohn) bekannter Härte gemessen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Kalibriermessungen des HDD 100-1 Shore Hardness Testers

Härte [Standard]	Mittelwert (30 Messungen)	Standardabweichung	Tendenz
89	91.7	1.2	+3 %
30	31.2	0.9	+3.9 %
13	15.3	0.5	+17.5 %

Deutlich zu erkennen ist, dass unabhängig der theoretischen Härte ein höherer Wert gemessen wird. Je weicher das Material, desto größer ist die gemessene Abweichung vom theoretischen Wert. Für die zu erwarteten Kunststoffhärten von 70 – 90 Shore D sollte dies bedeutend, dass die realen Werte etwa 3 % unter den gemessenen Werten liegen.



Abbildung 12 Kern & Sohn HDD 100-1 Shore (D) Härtetester eingebaut in Tischbohrmaschine, vorne links AHBD-01 Probenstandards unterschiedlicher Härte (orange: 13, grau: 30, schwarz: 89)

4.1.5 Berstdruckprüfung

Die im Rahmen des Kooperationsprojektes durchgeführten Bestimmungen des maximalen Drucks bis zum Bersten fanden im Auftrag des Kooperationspartner Meister Strömungstechnik GmbH bei der Maximator GmbH (99734 Nordhausen) statt. Dazu wurden aus dem zu prüfenden Material Rohre mit unterschiedlichen Wandstärken (4 – 8 mm) gedruckt und deren Oberflächen zum Teil nachträglich bearbeitet (geschliffen und poliert), um zusätzlich den Einfluss der Nachbearbeitung zu untersuchen. Die Prüfung wurde auf einem Maximator Drucklastwechsel- und Berstprüfstand P17045 mit den in Tabelle 3 genannten Parametern durchgeführt, wobei die Rohre durch das Fluid im Inneren mit einem hydrostatischen Druck beaufschlagt wurden. Dieser Druck wurde anschließend bis zum Versagen der Probe erhöht und dabei kontinuierlich erfasst.

Tabelle 3 Verwendete Parameter der von Maximator durchgeführten Berstdruckversuche

Prüffluid	Wasser-Glykol-Gemisch
Maximaler Druck	100 bar
Druckaufbaugeschwindigkeit	1 bar/s, linear bis zum Bersten
Temperatur	RT

Ein typischer Versuchsaufbau zur Berstdruckbestimmung ist in Abbildung 13 gegeben.



Abbildung 13 Prüfaufbau zur Bestimmung des Berstdruckes; 1 Prüfkammer, 2 Bedieneinheit, 3 Messrechner, 4 Prüfkammer, 5 Druckaufnehmer, 6 Prüfling; Bildquelle: Maximator GmbH

4.2 Mikroskopie

4.2.1. Optische Mikroskopie

Eine schnelle Überprüfung von Bruchflächen sowie Übersichtsaufnahmen von Oberflächenstrukturen bei geringer Vergrößerung erfolgten an einem Olympus BH-2 Mikroskop (Olympus Europa SE & Co. KG, Hamburg) im Auflicht. Die für dieses System vorhandenen Objektive sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Auflistung der zur optischen Mikroskopie verwendeten Objektive

Objektiv	Numerische Apertur (NA)
IC 5 (Olympus NeoSPlan 5)	0,13
IC 10 (Olympus NeoSPlan 10)	0,25
IC 20 (Olympus NeoSPlan 20)	0,40
IC 50 (Olympus NeoSPlan 50)	0,70

4.2.2 3D Video Mikroskopie

Für einen schnellen Überblick über die Bruchflächen der getesteten Proben wurde ein Hirox RH2000 Digitalmikroskop mit MXB-2016Z Zoomobjektiv (HIROX Europe, Limonest, FR) verwendet. Um zu starke Reflexionen auf der Probenoberfläche zu vermeiden wurde zusätzlich ein AD-2016SV Aufsatz verwendet, welcher von innen mit weißem Papier ausgelegt wurde. Hierdurch konnte das Licht gleichmäßig diffus gestreut werden, damit die Topographie der Bruchflächen ohne große Spiegelungen erkennbar war.

4.2.3 Laser Scanning Mikroskopie (LSM)

Die detaillierte topographische Erfassung von Oberflächenstrukturen sowie Bruchflächen erfolgte an einem Keyence VK-X-130 Laser-Scanning-Mikroskop (KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg). Die dabei verwendeten Objektive sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Auflistung der für die Laserscanningmikroskopie verwendeten Objektive

Objektiv	Numerische Apertur (NA)
5x (Nikon CF Plan 5x)	0,13
20x (Nikon CF Plan 20x)	0,40
50x (Nikon CF Plan 50x)	0,80
100x (Nikon CF Plan 100x)	0,73

Zusätzlich zur rein zweidimensionalen Betrachtung der Oberflächen wurden mittels der herstellereigenen Software dreidimensionale Bilder aus den Laserscans erstellt, um die beobachteten Strukturen deutlicher darstellen zu können.

4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Hochvergrößerte Bilder von Bruchflächen und weiteren Strukturen wurden an ein Hitachi TM3030Plus Rasterelektronenmikroskop (Hitachi High-Tech Europe GmbH, Krefeld) mit Wolframfilament erstellt. Die Oberflächen der Kunststoffproben wurden dabei zur Verbesserung der Leitfähigkeit zunächst mit Gold besputtert. Um Informationen über die Topographie der zu untersuchenden Oberflächen zu erhalten wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV Bilder mittels Sekundärelektronendetektor (SE) aufgenommen.

Weitere noch höher aufgelöste Bilder wurden an einem Phenom XL (Thermo Fisher Scientific, 76227 Karlsruhe) mit einer CeB₆-Elektronenquelle erstellt. Verwendet wurde hierzu ebenfalls eine Beschleunigungsspannung von 5kV, ein Hochvakuum von 0.1 Pa, eine Verschlusszeit von 27 Sekunden pro Bild sowie der Gerätemodus „Topo A“ zur besseren Sichtbarmachung der Oberflächentopologie.

4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur röntgenographischen Charakterisierung mittels XRD wurde ein Bruker D8 Discover μ -XRD Mikrodiffraktometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) mit einem VÅNTEC 500 2-D Flächendetektor verwendet [77]. Der Aufbau im primärseitigen Strahlengang beinhaltet neben der bei 30 kV / 30 mA betriebenen Röntgenröhre mit Cobalt-Anode einen HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) Primärmonochromator sowie eine 500 μ m Monokapillaroptik. Daraus ergibt sich eine Wellenlänge des Primärstrahls von 1.789 Å beziehungsweise 1.792 Å ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$). Als Einfallswinkel wurde bei allen Messungen ein Wert von 10° gewählt, wobei durch Positionierung des Flächendetektors bei 15° und 40° ein Winkelbereich von 10 bis 65 °2 θ erfasst wurde. Die Messzeit pro Detektorposition betrug 4 Minuten, was einer Gesamtmesszeit von 8 Minuten für ein vollständiges Diffraktogramm entspricht. Ausgewertet wurden die Diffraktogramme mit der Bruker eigenen Software DIFFRAC^{PLUS} EVA.

4.4 Ramanspektroskopie

Mit der Ramanspektroskopie wurde eine weitere Methode zur Strukturanalyse gewählt. Verwendet wurde hierzu ein Renishaw inVia Reflex Ramanmikroskop (Renishaw plc, Gloucestershire, UK) mit einem NIR Laser (785 nm) als Anregungsquelle. Diese Anregungswellenlänge wurde gewählt, um Fluoreszenzen, welche unter Verwendung kürzerer Wellenlängen auftraten, zu vermeiden. Die Aufzeichnung erfolgte über ein 1800 l/mm Grating und ein gekühlten CCD-Detektor. Tabelle 6 zeigt die Objektive, welche bei der Analyse zur Verfügungen standen.

Tabelle 6 Auflistung der für die Ramanspektroskopie verwendeten Objektive

Objektiv	Numerische Apertur (NA)
4x (Leica HI Plan 4x)	0,10
20x (Leica N Plan EPI 20x)	0,40
50x (Leica N Plan EPI 50x)	0,75
50x (Olympus MSPlan 50x)	0,55

Der Durchmesser D des Laserstrahls, also des direkten Messflecks ohne Berücksichtigung von Tiefeneffekten welche durch das Eindringen des Lasers in das transparente Material entstehen, lässt sich in Abhängigkeit der numerischen Apertur über Formel 5 [78] berechnen und entspricht bei der Verwendung des 20x Objektivs und des 785 nm Lasers etwa $2,4 \mu\text{m}$.

$$D = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (5)$$

Da der angeregte Probenbereich bei der Verwendung dieses Mikroraman-Systems relativ klein ist wurden, um lokale Materialinhomogenitäten zu berücksichtigen, alle Proben mehrfach an unterschiedlichen Stellen gemessen und die Ramanspektren anschließend verglichen.

4.5 IR-Spektroskopie

Als weiteres schwingungsspektroskopisches Verfahren neben der Ramanspektroskopie wurde die Infrarotspektroskopie in Reflexion, die ATR-Infrarotspektroskopie (attenuated total reflection, *abgeschwächte Totalreflexion*), eingesetzt.

Die Messungen dazu wurden an einem Bruker VERTEX 80v FT-IR-Spektrometer mit zusätzlichem Hyperion 3000 Mikroskop durchgeführt. Als ATR-Kristall wurde ein Germanium-Kristall mit einem Durchmesser der Spitze von $100 \mu\text{m}$ bei einer definierten Kraft von 0.8 N auf die Probe gedrückt. Wichtig hierbei ist, dass der Brechungsindex des Kristalls höher ist als der Brechungsindex des Probenmaterials. Der IR-Strahl, welcher mit einem gemittelten Winkel von 29° (min. 21.5° – max. 37°) [79] durch den Kristall auf die Probe fällt, wird an der Grenzfläche totalreflektiert, dringt jedoch zu einem kleinen Teil in die Probe ein. Aus dieser Oberflächenregion der Probe können hierbei Informationen gewonnen werden, welche an dem stickstoffgekühlten MCT-Single Element Detector mit einer spektralen Auflösung von 4 Wellenzahlen ausgelesen werden. Die Probenkammer wurde zur Unterdrückung eines Signals von atmosphärischem CO_2 mit Stickstoff gespült. Zur Bestimmung des Hintergrundes wurde ein Goldspiegel verwendet, welcher bei gleichen Bedingungen gemessen wurde. Abbildung 14 verdeutlicht das Messprinzip der ATR-IR-Spektroskopie.

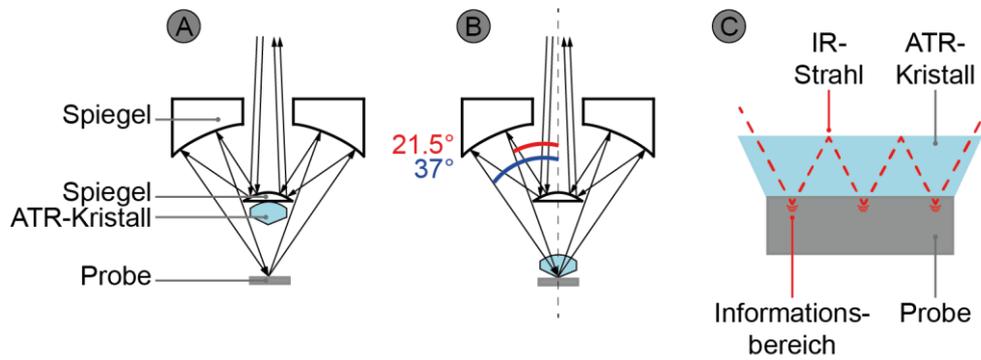


Abbildung 14 Schematische Darstellung des Strahlengangs in dem verwendeten Bruker ATR-Aufbau; **A:** Kristall nicht auf Probe, Betrachtung durch Mikroskop; **B:** Kristall auf Probe, Messmodus; **C:** Totalreflexion an der Grenzfläche Kristall-Probe

Wie bei den Messungen mittels Ramanspektroskopie wurden auch bei der IR-Spektroskopie mehrere Messungen je Probe durchgeführt, um lokale Inhomogenitäten bei dem Vergleich von Spektren ausschließen zu können. Jede Messung wurde dabei über 32 Einzelscans akkumuliert.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme des Materials wurde angelehnt an DIN EN ISO 62 [N7] anhand von drei unterschiedlichen Geometrien bestimmt. Hierbei wurden Würfel mit 10 mm Kantenlänge, Platten mit den Abmessungen 25 x 25 x 2.5 mm sowie die Normgeometrie zur Bestimmung der Wasseraufnahme definiert durch ISO 294-3 von 80 x 80 x 1 mm verwendet. Die Proben wurden in VE-Wasser ausgelagert und in definierten Zeitabständen auf einer Sartorius BP211D Präzisionswaage gewogen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Probekörper mittels fusselfreien KIMTECH® Wischtüchern vollständig von benetzendem Wasser befreit wurden und die Zeit zwischen Entnahme aus dem Wasser und Wiegen möglichst unter einer Minute gehalten wurde, um ein mögliches Austreten von Wasser aus der Probe zu vermeiden. Zur Bestimmung des Nullzustandes wurden alle Proben vor Beginn der Auslagerung bei 50 °C für 48 h im Trockenschrank gehalten. Um mögliche Oberflächeneffekte auf der Probe bzw. chemische Änderungen des Wassers durch austretende Stoffe aus der Probe zu vermeiden wurde das Wasservolumen im Vergleich zum Probenvolumen deutlich größer gewählt und das gesamte Wasser in regelmäßigen Abständen gewechselt.

5.2 Druckparameteränderung #1 - Orientierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Druckorientierung auf die mechanischen Eigenschaften wurden Proben aus dem gleichen Material innerhalb eines Druckprozesses in verschiedenen Orientierungen hergestellt. Hierbei wurden vier Richtungen gewählt, in welchen die Probe orientiert werden konnten (siehe Abbildung 15).

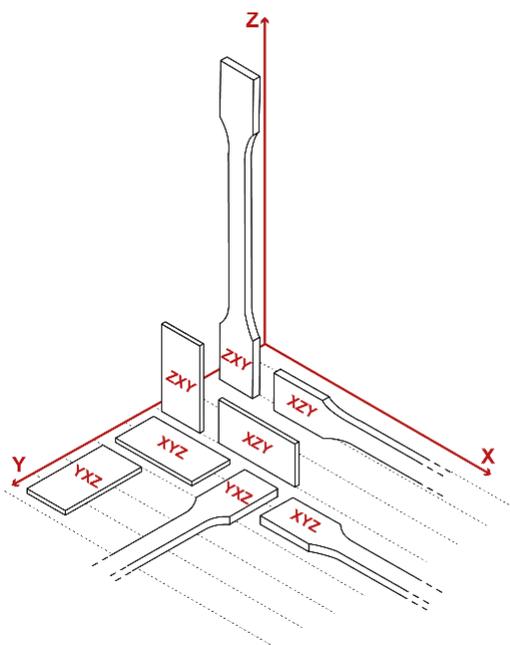


Abbildung 15 Biege- sowie Zugproben in den vier getesteten Druckorientierungen, gestrichelte Linie zeigt primäre Druckrichtung im Poly Jet (X-Richtung), Bezeichnung setzt sich zusammen aus drei Bestandteilen:

XYZ

1. Buchstabe: Ausrichtung der Probenlänge im Koordinatensystem
2. Buchstabe: Ausrichtung der Probenbreite im Koordinatensystem
3. Buchstabe: Ausrichtung der Probendicke im Koordinatensystem

Die Bezeichnung der einzelnen Richtungen (XYZ, YXZ, XZY und ZXY) ergibt sich aus den Achsenbezeichnungen des Koordinatensystems und der Orientierung des Bauteils innerhalb dessen. Der erste Buchstabe gibt dabei an, in welcher Raumrichtung die längste Seite der Probe (also die Probenlänge) orientiert ist. Dementsprechend gibt der zweite Buchstabe die Raumrichtung der Probenbreite und der dritte Buchstabe die Raumrichtung der Probendicke an.

Hierbei spiegelt X die primäre Druckrichtung wider, welche beim Drucken der Probe zuerst abgefahren wird. Y entspricht dem Versatz der Druckbahn in der horizontalen Ebene und Z dem zuletzt folgenden vertikalen Aufbau. So werden in der primären Druckrichtung orientierte, flach liegend gedruckte Proben folglich mit XYZ bezeichnet. Dreht man diese Probe in der Horizontalen um 90° erhält man die Bezeichnung YXZ, da die Probenlänge in Raumrichtung Y orientiert ist. Durch ein Aufstellen der Probe auf der Druckplattform erhält man entweder Orientierung XZY oder ZXY, je nachdem ob die Probenlänge in primärer Druckrichtung X oder entlang der vertikalen Z-Achse orientiert ist.

Die Benennung der Reihen mit den Buchstaben x, y und z ist analog zu den Miller'schen Indizes von Kristallflächen zu verstehen, wobei die Buchstaben der Reihenfolge nach die Orientierung der Probe im Raum angeben.

5.3 Druckparameteränderung #2 – Geschwindigkeit

Bei dem Polyjet Druck auf einem Objet350 Connex 3 Drucker (Stratasys Ltd., Rehovot / Israel) gibt es drei vordefinierte Geschwindigkeits-Modi, mit welchen die Bauteile gedruckt werden können: *High Quality*, *High Speed* und *Digital Material*. Die jeweiligen Parameter sind in Tabelle 7 dargestellt [80].

Tabelle 7 Druckmodi und ihre Parameter im Poly Jet Druck mit einem Objet350 Connex 3

Modus	Aufbaugeschwindigkeit (Höhe)	Ebenenstärke
High Quality	12 mm/h	16 µm
High Speed	20 mm/h	30 µm
Digital Material	12 mm/h	30 µm

Untersucht wurden die Unterschiede zwischen dem im Allgemeinen üblichen Digital Material Modus sowie dem schnelleren High Speed Modus, beide mit der gleichen Ebenenstärke von 30µm. Ein Vergleich mit dem auch noch möglichen High Quality Modus fand aufgrund der abweichenden Ebenenstärke von 16µm, welche eine zusätzliche Variable darstellen würde und damit nicht direkt mit den beiden anderen Modi vergleichbar wäre, im Rahmen der vorgelegten Arbeit nicht statt.

5.4 Druckparameteränderung #3 – Supportmaterial

Im Polyjet-Druck werden überhängende Bereiche von Bauteilen durch ein weiches Supportmaterial gestützt. Um den Einfluss dieses Supportmaterials zu untersuchen wurden Proben sowohl *glossy*, also ohne umgebendes Supportmaterial, als auch *matte*, also mit umgebendem Supportmaterial, gedruckt. Hierbei ist zu beachten, dass ein *glossy* Druck ohne Supportmaterial nur bei Bauteilen ohne überhängende Strukturen erfolgen kann und somit in der Realität, je nach Bauteilgeometrie, häufig nicht in Frage kommt. Im konkreten Fall konnten Biegeproben unabhängig der Orientierung sowohl *matte* als auch *glossy* gedruckt werden. Zugproben konnten aufgrund ihrer überhängenden Bereiche in den Orientierungen XZY sowie ZXY nicht ohne Supportmaterial gedruckt werden. Da somit kein Vergleich aller Orientierungen möglich war wurde auf die Option *glossy* bei Zugproben verzichtet.

5.5 Druckparameteränderung #4 – (Farb-)Additive

Durch die Funktionsweise des Polyjetdrucks und die (optionale) Verwendung mehrerer Druckdüsen ergeben sich Möglichkeiten, die eine Kombination von unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Eigenschaften (zum Beispiel flexibel – steif, transparent – gefärbt) innerhalb eines Bauteils ermöglichen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Einbringen von gefärbtem Material innerhalb des klaren VeroClear™s auf die mechanischen Eigenschaften eines Bauteils hat, wurde in Standard-Biege sowie Zugproben (Typ 1BA) ein 1 mm starker Streifen aus schwarz gefärbtem Material eingebracht. Hierbei handelt es sich um VeroBlackPlus™, ein laut Hersteller mit VeroClear™ chemisch identisches Material mit identischen mechanischen Eigenschaften, welchem ein Farbzusatz zugegeben wurde. Der Streifen wurde sowohl längs als auch quer in der Probe orientiert, wobei die Proben in allen vier Orientierungen (siehe 5.2) gedruckt wurden. Somit ergaben sich für jede Orientierung drei Probenserien: *ohne Streifen*, *mit Querstreifen* und *mit Längsstreifen*.

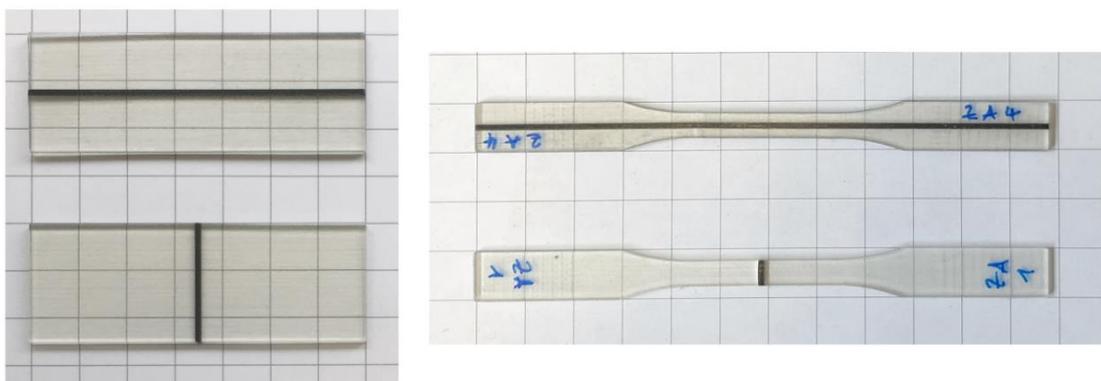


Abbildung 16 Biege- und Zugproben aus VeroClear™ mit einem 1 mm breiten Längs- bzw. Querstreifen aus VeroBlackPlus™

5.6 UV Alterung

Die Möglichkeit, VeroClear™-Bauteilen, welche während des Druckvorgangs laut Hersteller vollständig durch die eingesetzte UV-Strahlung polymerisiert werden, durch zusätzliche UV-Einwirkung verbesserte mechanische Eigenschaften zukommen zu lassen, wurde durch Probenauslagerung in einer FormCure Nachbelichtungseinheit (Formlabs GmbH, 12459 Berlin) am ZeWiS (Zentrum für wissenschaftliche Services und Transfer, Obernburg) untersucht. Hierbei handelt es sich um eine Nachbelichtungseinheit, welche benötigt wird, um Proben aus dem SLA-Verfahren nach der Vorpolymerisierung vollständig zu vernetzen. Für den Einsatz an Polyjet-Bauteilen ist diese ursprünglich nicht konzipiert. Ausgestattet ist die Einheit mit 13 LED's mit einer Wellenlänge von 405 nm sowie einer Temperatursteuerung bis 80 °C. Ein interner Drehtisch soll eine gleichmäßige Bestrahlung der Proben gewährleisten. Belichtet wurden die Proben ohne zusätzliche Temperatur, also bei Raumtemperatur plus dem Temperatureinfluss der LED's. Getestet wurden mit 1 h, 5 h und 10 h drei Auslagerungszeiten, wobei jeweils sieben Proben mit Standardgeometrie (80 x 10 x 4 mm) ausgelagert wurden. Hiervon wurden fünf Proben für die allgemeinen mechanischen Untersuchungen verwendet, die Sechste für das Verhalten bei Wärmeeinfluss und die Siebte als Sicherheit aufgehoben.

Alterungseffekte durch UV-Licht sollten durch die Probenauslagerung angelehnt an DIN EN ISO 4892-2 [N8] erfolgen. Durchgeführt wurde die Auslagerung durch die Analytik Service Obernburg GmbH in einem Xenotest Beta+ (Atlas Material Testing Technology GmbH, Linsengericht-Altenhaßlau). Im Unterschied zur Norm-Prüfung wurde auf den Einsatz einer Sprühwasserphase verzichtet, da diese eine zusätzliche Variable bedeutet hätte. Ausgelagert wurden ebenfalls Probenreihen à sieben Proben für 10 min, 30 min, 1 h, 5 h, 10 h, 50 h und 100 h. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8 Parameter der vom ASO durchgeführten UV-Alterung in einem Xenotest Beta+

Bestrahlungsstärke	60 W/m ² bei 300-400 nm
Filter	Tageslichtfilter (Xenochrome 300)
Schwarzstandardtemperatur	65 ± 3 °C
Probenraumtemperatur	38 ± 3 °C
Relative Luftfeuchte	50 ± 10 % rel. F.

Bei 100 h Auslagerung ergibt dies eine Bestrahlungsdosis von 21,6 MJ/m², was bei einer jährlichen Strahlendosis von 277 MJ/m² [81] in etwa 28 Durchschnittstagen in Deutschland entspricht.

5.7 Mechanische Eigenschaften unter erhöhter Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften wurde ein eigens konstruierter Probenraum aus Edelstahlblechen gefertigt, welcher um den Prüfraum für Biege- bzw. Zugproben in der Universalprüfmaschine eingebaut werden konnte (siehe Abbildung 17). Da die Verwendung von Öl, das übliche Wärmemedium zur Übertragung der Temperatur auf die Probe in Wärmeprüfungen, einen beträchtlichen Mehraufwand bei der Konstruktion des Probenraumes unter anderem im Hinblick auf Dichtigkeit bedeutet hätte, wurde entschieden, Luft als Wärmemedium einzusetzen. Als Heißluftquelle diente eine DeWALT D26411-QS Heißluftpistole (DeWALT, Towson USA), welche über eine Pohltechnik RT5-15 Temperatursteuerung (Pohltechnik.com GbR, Essingen) als ON/OFF-Regelung gesteuert wurde und die heiße Luft über einen Hochtemperaturschlauch in die Probenkammer leitete. Die Thermoelemente zur Steuerung sowie zur Aufzeichnung der Temperatur wurden über Bohrungen in der Probe angebracht.

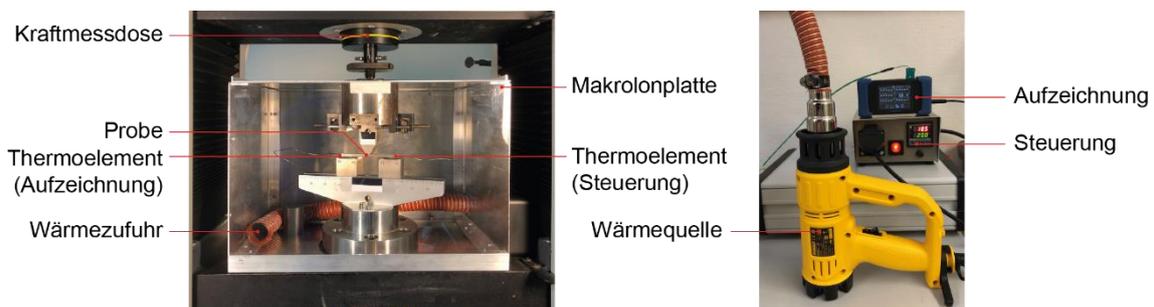


Abbildung 17 links: Foto der selbst konstruierten Probenkammer zum Testen von Biegeproben unter Wärmeeinfluss; **rechts:** Wärmequelle (DeWalt Heißluftfön), Steuerungseinheit und Logger zum Aufzeichnen der Temperatur

Vor den eigentlichen Versuchen wurde initial die Temperaturverteilung innerhalb der Kammer bestimmt, wobei je nach Position der Thermoelemente im Raum eine Abweichung von maximal 1 °C beobachtet wurde. Der Unterschied zwischen der gemessenen Temperatur der Luft und der gemessenen Temperatur innerhalb der Probe betrug maximal 2.3 °C. Innerhalb einer Probe wurde an unterschiedlichen Positionen ein maximaler Temperaturunterschied von 0.5 °C gemessen. Eine beispielhafte Aufzeichnung der Temperatur in der Probe und in der umgebenden Luft ist in Abbildung 18 gegeben.

Bei einem typischen Wärmeversuch wurde die Probe zunächst bei konstanter Kraft von 5 N für 2 h bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend wurde auf 30 °C geheizt und die Probe erneut für 2 h mit 5 N belastet. Hierauf folgten weitere 2 h bei 5 N und einer Temperatur von 40 °C. Durch die Verwendung einer Makrolon®-Platte als vordere Probenraumwand konnte der gesamte Versuch mittels LIMESS RTSS Videoextensometer aufgezeichnet werden, um die Durchbiegung der Probe exakt zu bestimmen.

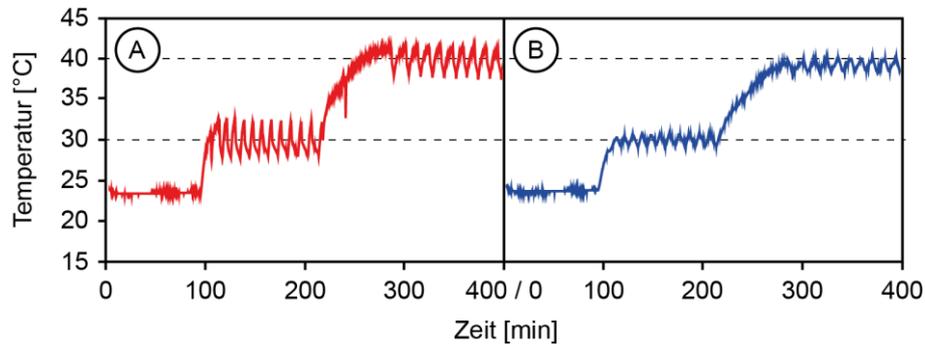


Abbildung 18 Temperaturmessung in der Wärmekammer, 100 min bei Raumtemperatur, 120 min bei 30 °C, 120 min bei 40 °C; **A:** Temperatur der Luft, **B:** Temperatur im Inneren der Probe

Da eine Kraft von 5 N unter Berücksichtigung der maximal möglichen Kraft von 10'000 N, welche von der Kraftmessdose bestimmt werden kann, relativ gering ist, wurde überprüft, wie genau die Kraftmessdose auch in diesem Bereich noch auflöst und verlässliche Werte liefert. Hierzu wurde innerhalb des Temperaturaufbaus ein Gewicht von 500 g an der Kraftmessdose befestigt und dann der gemessene Kraftwert (bei unterschiedlichen Temperaturen) aufgezeichnet. Die Ergebnisse hiervon sind in Abbildung 19 dargestellt und belegen, dass die Kraftmessdose auch in diesem Bereich zuverlässig arbeitet.

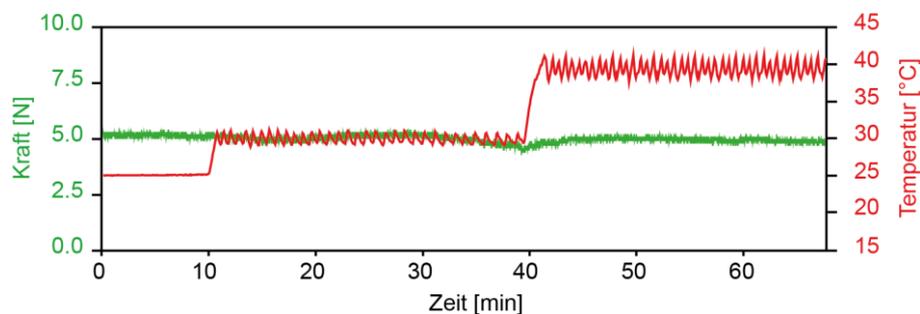


Abbildung 19 Kraft-/Temperaturverlauf gegen die Zeit der mit 500 g auf Zug belasteten 10 kN-Kraftmessdose; 10 min bei RT, 30 min bei 30 °C, 30 min bei 40 °C

Bei einer mittleren aufgezeichneten Kraft von 5.09 N beträgt die Standardabweichung mit 0.15 N etwa 3 %, die maximale kurzzeitige Abweichung zum Zeitpunkt des Aufheizens von 30 auf 40 °C etwa 8 %. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass ein Teil der warmen Luft aus der nicht vollständig abgedichteten Probenkammer nach oben austreten kann und die darüberliegende Kraftmessdose somit kurzzeitigen Wärmeänderungen ausgesetzt wird. Nach der kurzzeitigen Schwankung während der Temperaturerhöhung pendelt sich die aufgezeichnete Kraft wieder um einen konstanten Wert ein.

Zusätzlich zum Einfluss von Wärme unter direkter Belastung wurde eine Probenreihe bei 40 °C für 10 min in einem Wärmeschrank (Memmert GmbH + Co. KG, 91126 Schwabach) vor der eigentlichen mechanischen Prüfung ausgelagert. Damit sollten die Temperaturerhöhungen bei nach UV-Norm ausgelagerten Proben simuliert

werden, um so den möglichen Einfluss einer Temperaturerhöhung während des Zeitraumes der UV-Auslagerung auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen.

6 Ergebnisse

6.1 Voruntersuchungen - PA12

Um einen ersten Einblick in die Effekte des 3D-Drucks auf ein jeweiliges Material zu gewinnen, wurde ein Kunststoff gesucht, welcher sowohl konventionell (z.B. über Spritzguss oder Extrusion) als auch im 3D-Druck, hier vorzugsweise sogar mit verschiedenen Druckmethoden, verarbeitet werden kann. Die Wahl fiel auf PA12, ein Polyamid, welches sich vor allem durch seine geringe Feuchtigkeitsaufnahme sowie chemische Resistenz auszeichnet und in einem breiten Anwendungsspektrum Verwendung findet. Aus diesem Material wurden Proben mit den Abmessungen 50 x 25 x 2.5 mm aus einer extrudierten Platte hergestellt sowie mittels Multi Jet Fusion (MJF) und Selektivem Lasersintern (SLS) in verschiedenen Orientierungen gedruckt. Diese Proben wurden anschließend wie in Kapitel 4.1 dargestellt im 3-Punkt-Biegeversuch kontinuierlich belastet.

Abbildung 20 zeigt links die maximale Spannung, welche während des gesamten Biegeversuchs innerhalb der Probe auftrat, mittig die Dehnung bis zum Bruch und rechts das daraus errechnete E-Modul. Proben, deren Dehnung bei 0.14 liegt, sind während des Versuchs nicht gebrochen. Zu erkennen ist, dass sich die verschiedenen hergestellten Proben trotz desselben Materials unterschiedlich verhalten.

Während extrudiertes PA12 nur eine geringe Streuung bei allen drei Parametern aufweist und keine der Proben während der 15 mm Durchbiegung versagt sieht man bei gedruckten Proben ein teilweise anderes Verhalten. Abgesehen von der deutlich größeren Streuung der Ergebnisse, welche für eine geringe Homogenität der Probe spricht, beobachtet man zudem Unterschiede zwischen den zwei gewählten Orientierungen XYZ (flach liegend, in Druckrichtung) und ZXY (auf der langen Kante stehend, in Druckrichtung).

Vergleicht man die zwei unterschiedlichen Dienstleister innerhalb einer Druckmethode sieht man auch hier Unterschiede. Im Multi Jet Fusion zeigen Proben von Druckdienstleister 1 (kurz: D1) niedrigere Streuungen bei der maximalen Spannung und größere Dehnungen (bzw. kein Versagen während des Biegeversuchs) als Proben von Druckdienstleister 2 (kurz: D2). Die Werte von ~ 60 MPa in liegender und ~ 70 MPa in stehender Orientierung sind dabei nur wenig unter den im Datenblatt gegebenen Werten von 65 – 70 MPa [82]. Auch die errechneten E-Moduln von D1 Proben streuen weniger als jene von D2, liegen jedoch mit ~ 1300 N/mm² in liegender Orientierung XYZ deutlich unter den im Datenblatt angegebenen 1730 N/mm² [82]. Zu erwähnen ist hierbei, dass sowohl für die maximale Spannung als auch für die Dehnung Anisotropien als Folge der Druckorientierung auch im Datenblatt vermerkt sind. Das laut Datenblatt isotrope E-Modul konnte bei uns im Versuch nicht beobachtet werden.

Im Selektiven Lasersintern kann man ebenfalls Unterschiede zwischen den zwei Druckdienstleistern erkennen. Proben von Druckdienstleister 3 (D3)

weisen niedrigere Streuungen bei der maximalen Spannung und höhere maximale Durchbiegungen (kein Versagen) auf als Proben von Druckdienstleister 4 (D4). Betrachtet man hingegen das E-Modul scheinen Proben von D4 ein deutlich homogeneres Bild mit einer minimalen Streuung abzugeben, welche sich perfekt mit extrudiertem PA12 überschneidet. Für lasergesintertes PA12 sind in den Datenblättern [83] [84] keine Werte für die Biegefestigkeit oder Biegedehnung gegeben. Das berechnete (Biege-)E-Modul von D3-Proben liegt dabei mit $\sim 1600 \text{ N/mm}^2$ über dem Datenblattwert von 1500 N/mm^2 , das von D4-Proben mit $\sim 1200 \text{ N/mm}^2$ deutlich darunter.

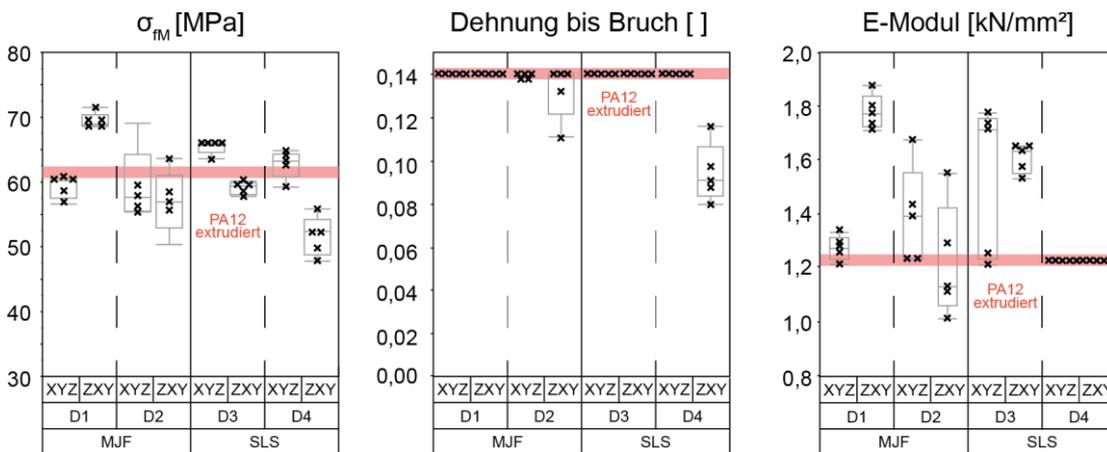


Abbildung 20 maximale Spannung (σ_{fM}), Dehnung bis Bruch und E-Modul der getesteten PA12 Proben unterteilt nach Druckmethode (MJF/SLS), Druckdienstleister (D1/D2, D3/D4) und Druckorientierung (XYZ/ZXY)

Zur Untersuchung der Gründe des unterschiedlichen Verhaltens wurden sowohl Schiffe als auch Bruchflächen der entsprechenden Proben analysiert. Für Schiffe wurden dazu eingebettete Proben bis K4000 geschliffen und anschließend lichtoptisch untersucht. Da nicht von allen Probenserien nach dem Biegeversuch Bruchflächen vorhanden waren (z.B. D1, D3) wurde von allen Herstellern eine Probe in flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend im spröden Zustand belastet, um eine zwischen den Proben vergleichbare Bruchfläche durch Sprödebruch zu erhalten.

In Abbildung 21 links dargestellt sind Schiffe der MJF Proben von D1 und D2. Deutlich zu sehen sind Unterschiede in der Homogenität der durch den Fusing Agent schwarz gefärbten Bereiche. Bei D1 ist die gesamte Probe gleichmäßig schwarz, bei D2 sind deutlich einzelne Lagen des weißen PA12-Pulvers zu erkennen. Rechts dargestellt sind REM-Aufnahmen der Bruchflächen von durch Stickstoff heruntergekühlten Proben. Auf der Bruchfläche der D1-Proben erkennt man hierbei eine erratisch verteilte Porosität und, analog zu den weißen Ebenen im Schliffbild, eine deutlich gerichtete Porosität bei Proben des Dienstleisters D2.

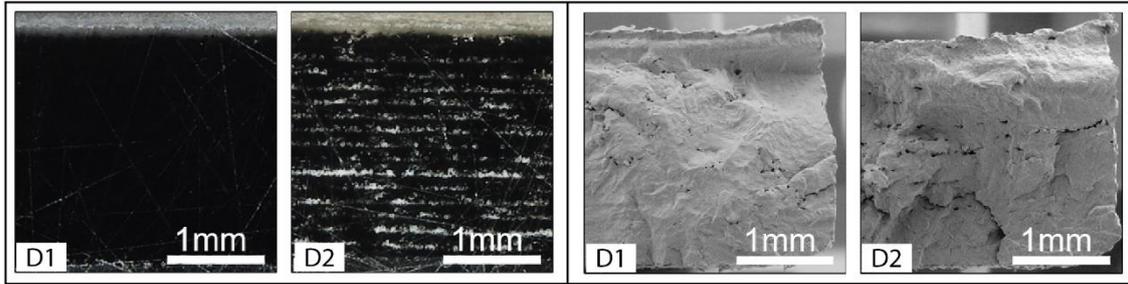


Abbildung 21 links: Mikroskopiebild der MJF Proben (D1, D2), deutlich zu erkennen sind weiße Bahnen innerhalb der D2-Probe; **rechts:** REM-Aufnahmen an Spröbruchflächen, deutlich zu erkennen die orientierte Porosität in D2-Proben

Die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften der beiden MJF Proben scheinen sich also durch Analyse der Mikrostruktur erklären zu lassen. D1 hat ein Material, welches gleichmäßig von Fusing Agent durchsetzt wurde und höheren Belastungen standhält. Im Material von D2 ist eine gerichtete Porosität vorhanden, welche, je nach Orientierung, interne Schwachstellen im Material darstellt und somit die mechanischen Eigenschaften herabsetzt.

Abbildung 22 zeigt links Schiffe der SLS Proben von D3 und D4. Obwohl bei einem durchgehend weißen Material der hohe Kontrast fehlt kann bei Proben von D4 eine farbliche Inhomogenität entlang der einzelnen Druckebenen beobachtet werden. Die Probe von D3 sieht hingegen in sich homogen aus. Auch in diesem Fall lassen sich an den in Abbildung 22 rechts dargestellten Bruchflächen unter dem REM wieder eine erratisch verteilte Porosität bei den mechanisch höher belastbaren Proben von D3 erkennen, sowie größere Bereiche mit nicht gesintertem PA12-Pulver bei den nicht so hoch belastbaren Proben von D4.

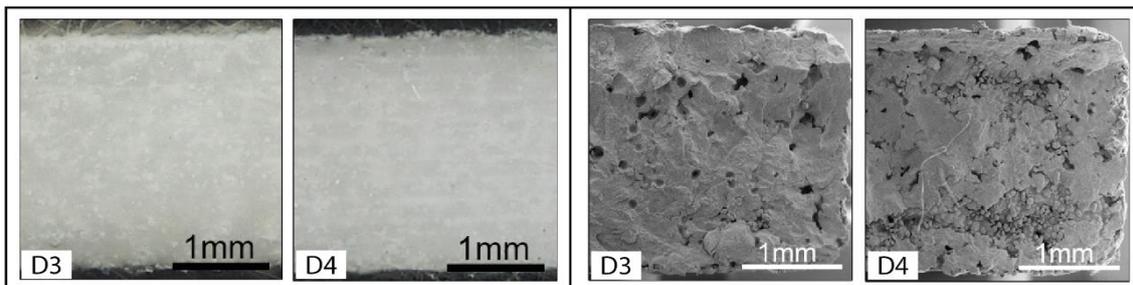


Abbildung 22 links: Mikroskopiebilder der SLS Proben (D3, D4), leichte Schichten innerhalb der D4-Probe; **rechts:** REM-Aufnahmen an Spröbruchflächen, deutlich zu erkennen ist eine größere, flächig deutlich begrenzte Porosität in der D4-Probe

Wie bei den gedruckten MJF-Proben lassen sich also auch bei SLS-Proben die mechanischen Eigenschaften mit Unterschieden in der Mikrostruktur korrelieren.

Die Ergebnisse dieser ersten Untersuchung lassen sich im Wesentlichen in 4 Punkten zusammenfassen:

Bei pulverbettbasierten Verfahren lassen sich Unterschiede in mechanischen Eigenschaften mit prozessabhängigen Unterschieden in der Mikrostruktur korrelieren.

Zudem kann festgestellt werden, dass 3D-gedruckte Bauteile, je nach Druckmethode und Druckparameter wie Orientierung, mechanische Eigenschaften des konventionellen Materials erreichen und sogar übersteigen können, jedoch die Schwankungen der Ergebnisse aufgrund von Inhomogenitäten innerhalb des Materials deutlich größer sind. Dies führt dazu, dass man im Zweifelsfall mit größeren Sicherheiten bei der Bauteilplanung rechnen muss. Entscheidend hierbei ist nicht, welcher Maximalwert erreicht werden kann, sondern welcher Minimalwert garantiert werden kann, da dies der Belastung entspricht, bei dem das Material im ungünstigsten Fall versagt.

Hieraus kann gefolgert werden, dass die gewählten Druckparameter je nach Bauteilgeometrie evaluiert werden müssen, um ein möglichst stabiles Bauteil zu erhalten. Im Falle dieser Pulverbettmethoden betrifft dies hauptsächlich die Orientierung, die Durchsetzung mit Fusing Agent (wenn Proben im MJF-Verfahren gedruckt werden) sowie die Energiedichte beim Sintern der Probe (wenn Proben im Selektiven Lasersintern gedruckt werden), also die Kombination aus Laserintensität, Laserfokus, Geschwindigkeit des Abrasterns des Bauteils und Overlap der Laserbahnen.

Um die Druckparameter zu evaluieren und gegebenenfalls an die Bedürfnisse der eigenen Bauteile anzupassen müssen sie jedoch zuerst bekannt sein, also vom Druckdienstleister an den Verbraucher weitergeleitet werden. Zudem muss der Druckdienstleister sich dazu bereit erklären diese Parameter, im Rahmen der durch die Maschine und Software eventuell eingeschränkten Möglichkeiten, zu verändern, um eine Optimierung des Bauteils zu ermöglichen.

Im konkreten Fall wurde auf Rückfrage bei D4 zwar bestätigt, dass Areale von nicht gesintertem Pulver innerhalb der Probe bekannt sind, jedoch wurde im Hinblick auf die Druckparameter keine Information weitergegeben.

Beim Vergleich von gedrucktem PA12 mit spritzgegossenem PA12 ist zu beachten, dass es sich zwar um das gleiche Grundmaterial handelt, diesem jedoch unterschiedliche Additive hinzugefügt werden können. PA12, welches speziell für Spritzguss oder Extrusion hergestellt wurde, werden zum Beispiel Nukleationsadditive hinzugefügt, die das Kristallwachstum des semikristallinen Materials während des schnellen Abkühlens beschleunigen und somit zu verbesserten mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit oder Moduln führen [85]. Diese Additive sind aufgrund der langsamen Abkühlraten im MJF-Druck und der daraus resultierend längeren Kristallwachstumszeit bei für 3D-Druck optimiertem Material nicht nötig. Ein Bauteil aus für den 3D-Druck optimiertem PA12 sollte jedoch, laut Materialhersteller, in seinen Eigenschaften mit einem Bauteil aus für Spritzguss beziehungsweise Extrusion optimiertem PA12 zu vergleichen sein.

Obwohl sich das eigentliche Projekt mit dem Finden, Evaluieren und Optimieren eines transparenten Werkstoffes befasst lieferten diese ersten Untersuchungen bereits gute Anhaltspunkte, auf welche Aspekte beim weiteren Vorgehen besonderes Augenmerk zu richten war. Unter anderem konnte gezeigt werden, dass es nicht ausreicht sich auf eine einzige Eigenschaft zu beschränken. Hätte man lediglich das

Biege-Modul von D4-Proben bestimmt, hätte man diese für perfekt isotrope Körper halten können. Erst durch die Betrachtung aller Eigenschaften ist man in der Lage, die Methode beziehungsweise das Material in vollem Umfang zu charakterisieren.

6.2 Suche eines geeigneten transparenten Materials

6.2.1 FotoMed®LED.A

Mit FotoMed®LED.A, einem auf Methacrylatharz basierendem Material für den SLT-Druck des Herstellers Innovation MediTech GmbH (Unna), wurde ein transparentes Material gewählt, welches laut Datenblättern den relativ hohen mechanischen Anforderungen eines mit Druck beaufschlagten Rohres, nichts anderes ist ein Durchflussmessgerät aus Sicht der Bauteilgeometrie, standhalten konnte. Hergestellt wurden Proben aus diesem Material bei dem Druckdienstleister 5 (D5). Um einen möglichen Geometrie-Effekt während des 3-Punkt-Biegeversuches zu untersuchen wurden sowohl Balken, welche mit ihren Abmessungen von 50 x 4 x 3 mm der Geometrie von bei Biegeversuch bislang verwendeten Keramikproben [86] entsprachen, als auch Platten mit normgerechter [N3] Abmessung von 50 x 25 x 2.5 mm hergestellt und anschließend verglichen. Aufgrund eines Fehlers seitens des Druckdienstleisters wurden liegende Proben zunächst 0.5 mm dünner gedruckt als durch die CAD-Datei vorgegeben. Diese Proben mit unbeabsichtigter Geometrie wurden zu Vergleichszwecken ebenfalls im Biegeversuch untersucht. Abbildung 23 zeigt die während des Biegeversuches aufgezeichnete maximale Spannung in den Proben. Karos stehen für die fehlerhafte (0.5 mm zu dünn gedruckte) Probenserie, Kreuze für Proben mit korrekten Abmessungen. Alle in einem blauen Feld markierten Proben wurden innerhalb eines Druckvorgangs hergestellt. Zu erkennen ist, dass die Biegefestigkeit bei der nachträglich korrekt gedruckten Geometrie liegender Proben deutlich höher ist, als die der initial gedruckten dünneren Proben. Die Biegefestigkeit bei Proben aus einem Druckvorgang sind, unabhängig von Balken oder Platten-Geometrie sowie Orientierung beim Drucken, miteinander vergleichbar. Die höheren Werte der nachträglich gedruckten Probenserie sprechen daher für einen Einfluss, welcher nicht auf die Orientierung beim Drucken und die Abmessungen zurückzuführen ist, da diese bei der Berechnung berücksichtigt wird. Hierbei kann es sich entweder um eine Folge der händischen Beseitigung des überflüssigen Photopolymers, welches nach Entnahme des Bauteils von der Plattform an dessen Oberfläche anhaftet und vom noch weichen Bauteil vorsichtig entfernt werden muss, oder um eine unterschiedliche Nachbelichtung in der UV-Kammer handeln. Mit einer Biegefestigkeit von ungefähr 45 bis 60 MPa wurde ein Wert bestimmt, welcher etwa 50 % unter der im Datenblatt [87] angegebenen Biegefestigkeit von 90 bis 115 MPa liegt.

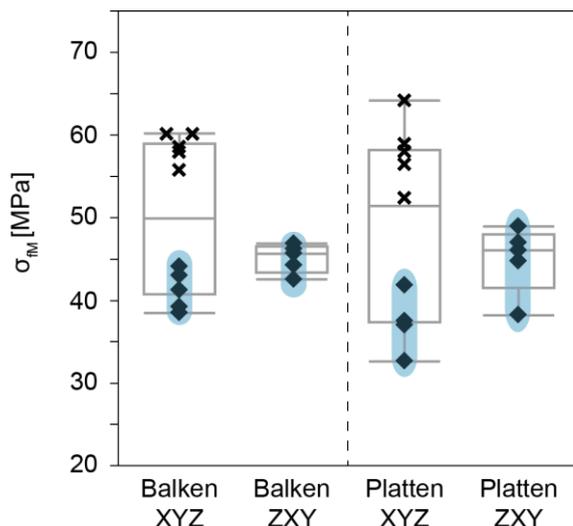


Abbildung 23 Maximale während des Biegeversuchs aufgezeichnete Spannung der FotoMed®LED.A Proben von D5 in Abhängigkeit der gewählten Druckorientierung und Geometrie (Balken, Platten); blau markierte Proben (Karo): zu dünn gedruckte erste Probenserie

Um zu überprüfen, ob dieser geringe Wert an einer einer unzureichenden Nachhärtung der Proben aufgrund einer vermuteten Lampenalterung liegen könnte, wurden erneut Proben angefertigt und in einer anderen Nachbelichtungseinheit mit neuen Lichtquellen nachbehandelt. An den so nachbehandelten Proben konnte tatsächlich eine Verbesserung der Werte beobachtet werden (siehe rote Punkte und Boxplots, Abbildung 24) welche mit etwa 65 MPa immer noch etwa 45 % unter den erwarteten Datenblattwerten lagen. Diese Werte liegen bei liegend gedruckten Platten (XYZ) nur wenig über denen der zuvor gedruckten zweiten Probenserie.

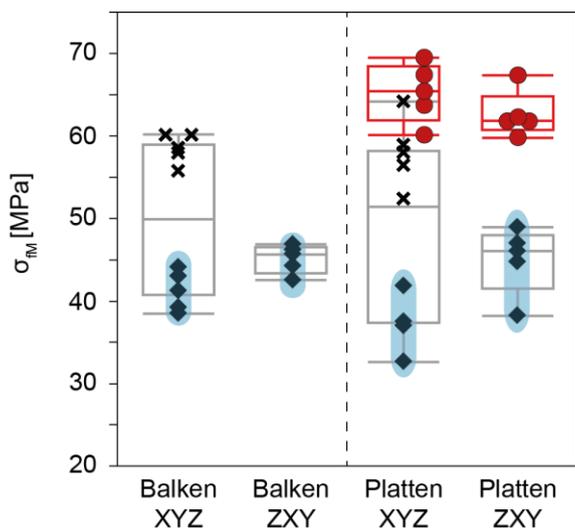


Abbildung 24 Maximale während dem Biegeversuch aufgezeichnete Spannung der FotoMed®LED.A-Proben ergänzt um die "optimiert nachbehandelte" Probenserie in rot

Dies legt nahe, dass die aufgestellte Vermutung, eine unterschiedliche Nachbehandlung in den zwei ersten Probenserien wäre Grund für die Unterschiede, zutreffend sein könnte.

Da die Werte aber immer noch nicht an die durch das Datenblatt angegebenen Werte herankamen wurde ein internes Abnahmeprüfzeugnis herangezogen, welches nicht für den Endverbraucher bestimmt war, sondern nur zur internen Qualitätssicherung vom Materialhersteller an Druckdienstleister weitergegeben wurde. In diesem wurde angegeben, dass die zur Bestimmung der Datenblattwerte untersuchten Proben zwar aus dem richtigen Material bestanden, jedoch nicht im 3D-Druck hergestellt, sondern als flüssiges Vorpolymer in eine Metallform gegossen und hier polymerisiert wurden [88].

Diese Art der Herstellung resultiert in ein – vermutlich – deutlich homogeneres Bauteil, welches auch höhere mechanische Belastungen aushält als ein gedrucktes Bauteil. Somit würde dies die Diskrepanz zwischen Datenblatt und von uns ermittelten Werten erklären.

Da es mit diesem Material nicht möglich schien, die erhofften mechanischen Belastbarkeiten zu erreichen, wurde FotoMed®LED.A letztendlich nicht weiter als ein mögliches Material zur Herstellung von transparenten Bauteilen mit erhöhten mechanischen Anforderungen in Betracht gezogen und keine weiteren Charakterisierungen vorgenommen.

Ergänzend zu den festgestellten Schwächen des Materials ergaben Berstversuche, durchgeführt durch das Unternehmen Maximator GmbH, ebenfalls, dass das Material nicht den gewünschten Anforderungen entsprach. Die Druck-Zeit-Diagramme in Abhängigkeit der Wandstärke sind in Abbildung 25 gegeben. Von 4 auf 6 mm Wandstärke ist eine deutliche Zunahme der Druckfestigkeit von 35.1 bar auf 53.2 bar festzustellen, welche bei einer erneut größeren Wandstärke von 8 mm jedoch mit 54.4 bar stagniert. Im Vergleich zu dem bei internen Vergleichsmessungen an konventionell hergestellten Kunststoffrohren festgestellten Berstdruck (bei einer Wandstärke von 3 mm etwa 100 bar), waren diese Werte deutlich zu niedrig um das Material weiter als für geeignet einzuschätzen.

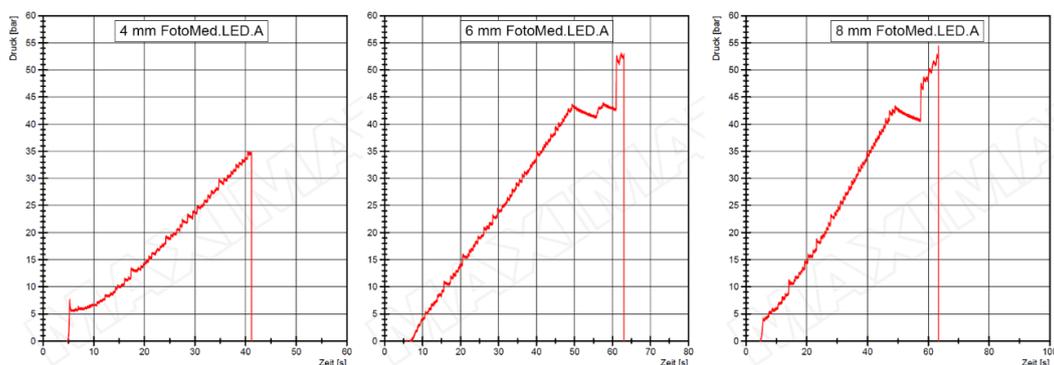


Abbildung 25 Druck/Zeit-Diagramme von Berstversuchen an FotoMed®LED.A Rohren mit 4, 6 und 8 mm Wandstärke; Abbildung: Maximator GmbH

6.2.2 Accura® ClearVue™

Mit Accura® ClearVue™, einem transparenten Stereolithographie-Harz verarbeitet von Druckdienstleister 5 (D5), wurde ein weiteres Material auf seine mögliche Eignung für die Herstellung von Durchflussmessgeräten hin charakterisiert. In Abbildung 26 dargestellt sind die an diesem Material im 3-Punkt-Biegeversuch bestimmten Werte für das Biege-Modul, die während dem Biegeversuch aufgezeichnete maximale Spannung sowie die Dehnung bis zum Bruch. Auch hier sind Unterschiede zwischen den zwei getesteten Druckorientierungen, liegend (XYZ) beziehungsweise stehend (ZXY), zu erkennen, wobei liegend gedruckte Proben tendenziell steifer sind, eine höhere maximale Spannung aufweisen und bei größeren Biegungen versagen als stehend gedruckte Proben. Die ermittelten Werte liegen jedoch allesamt im Rahmen der angegebenen Datenblattwerte oder übersteigen diese sogar (lt. Datenblatt: Biegefestigkeit (max) 72 – 84 MPa, Biegemodul: 1980-2310 N/mm² [89]).

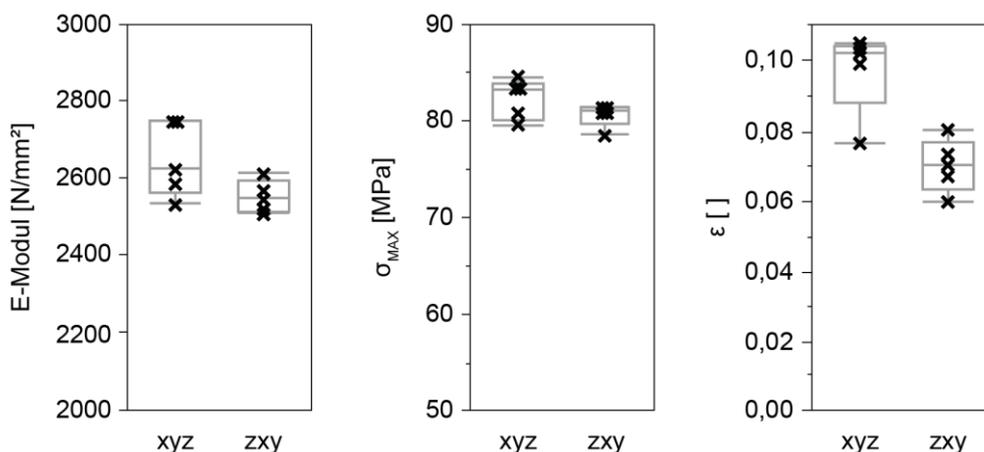


Abbildung 26 E-Modul, maximale Spannung und Dehnung bis zum Bruch der im Biegeversuch getesteten Accura® ClearVue™ Proben in Abhängigkeit der gewählten Orientierung

Trotz der guten mechanischen Werte im Biegeversuch an Standardgeometrien wurde Accura® ClearVue™ für den Einsatz als Durchflussmessgerät nicht weiter in Betracht gezogen, als während der Untersuchungen bekannt wurde, dass das Material eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufwies. Dies führte zum Ausschluss, da Wasser eines der Hauptmedien darstellt, welches durch Einsatz eines Durchflussmessgeräts überwacht werden könnte.

6.2.3 VeroClear™

Nachdem sowohl FotoMed®LED.A als auch Accura® ClearVue™ als transparente Materialien ausgeschieden waren wurde mit VeroClear™, einem Photopolymer von Stratasys (Stratasys GmbH, 77836 Rheinmünster) für den Poly Jet-Druck, ein weiteres Material getestet. Da dieses Material im Gegensatz zu FotoMed®LED.A von vielen Druckdienstleistern verwendet wird, wurden zunächst zu Vergleichszwecken bei drei Druckdienstleistern (D1, D7, D8) Proben angefordert.

Die Ergebnisse der 3-Punkt-Biegeversuche an 50 x 25 x 2.5 mm Proben sind in Abbildung 27 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede der maximalen Spannung für die zwei gewählten Orientierungen flach liegend (XYZ) und auf der langen Kante stehend (XZY). Orientierung XZY wurde aufgrund von zunächst falsch gelieferten Proben seitens D1 gewählt und ersetzt für diesen schnellen ersten Überblick die eigentlich vorgesehene senkrecht stehende Orientierung ZXY. Die Anisotropieeffekte treten sowohl bei D1- als auch bei D8-Proben in etwa gleichem Maß auf. Bei D7 kann hierzu aufgrund fehlender Proben in zweiter Druckorientierung keine Aussage gemacht werden. Auch bei der Durchbiegung bis zum Bruch befinden sich alle Proben in einem ähnlichen Bereich, lediglich in XZY-Richtung orientierte gedruckte Proben von D8 haben alle eine Biegung von 15 mm überstanden ohne zu brechen.

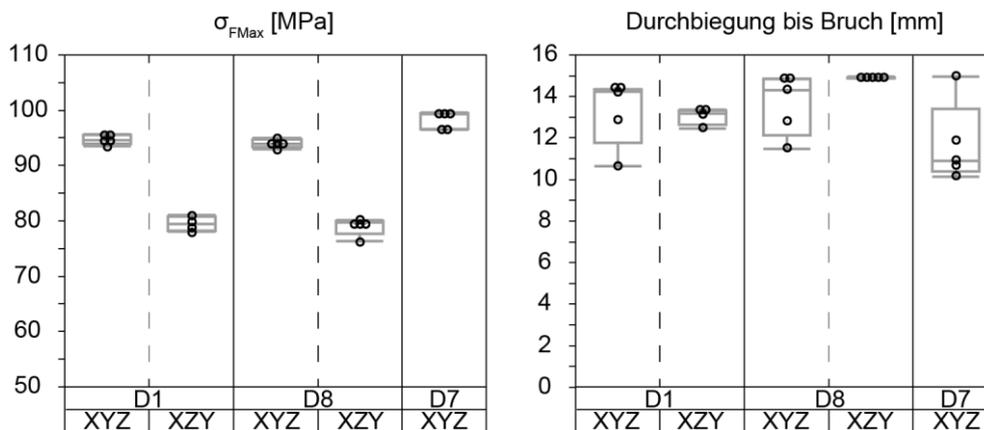


Abbildung 27 Maximale Spannung und Biegung bis zum Bruch der im Vorversuch getesteten VeroClear™-Proben von D1, D7 und D8 in Abhängigkeit der gewählten Orientierung (XYZ bzw. XZY)

Im Rahmen der Voruntersuchungen des VeroClear™ Materials wurden ebenfalls Berstversuche bei der Maximator GmbH durchgeführt. Die Druck-Zeit-Diagramme in Abhängigkeit von Wandstärke und Nachbearbeitung (nicht poliert / poliert) sind in Abbildung 28 dargestellt. Der genaue Grund für teilweise mehrfach durchgeführte Druckbeaufschlagung (zum Beispiel für $D1\ 6\text{ mm}$ oder $D7\ 8\text{ mm}$) ist nicht bekannt.

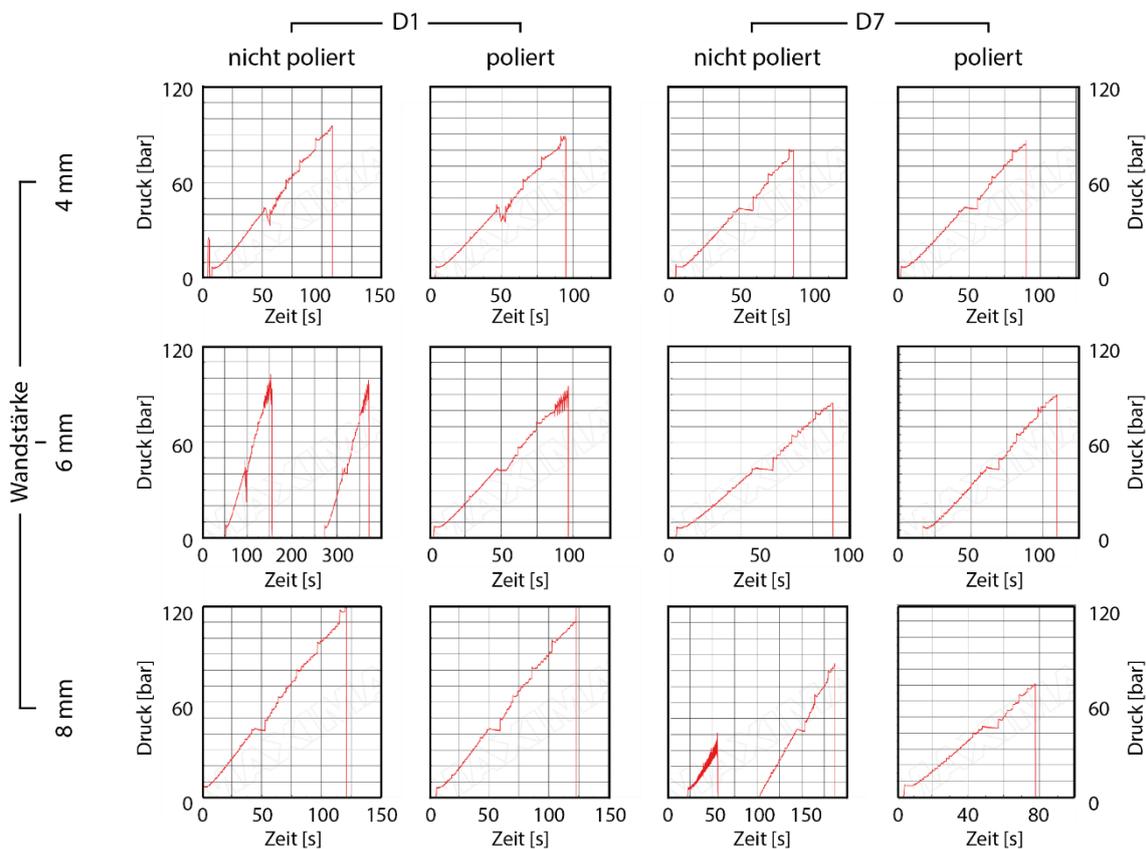


Abbildung 28 Druck/Zeit-Diagramme von Berstversuchen an VeroClear™-Rohren von D1 und D7 in Abhängigkeit der Wandstärke (4, 6 und 8 mm) sowie der Nachbearbeitung (ohne / mit Politur); Abbildungen: Maximator GmbH

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden in Abbildung 29 als Berstdruck gegen Wandstärke geplottet. Für von D1 gedruckte Proben ist ein direkter Zusammenhang zwischen Wandstärke und Berstdruck zu erkennen. Bei Proben des Druckdienstleisters 7 ist kein Anstieg des Maximaldrucks zu erkennen. Im Gegenteil fällt hier die polierte Probe mit 8 mm Wandstärke beim niedrigsten aufgezeichneten Druck aus. Insgesamt lassen sich zwischen polierten und nicht polierten Proben keine einheitlichen Aussagen machen. Während polierte Rohre von D1 im Durchschnitt bei 4.7 % niedrigeren Drücken versagen als ihre nicht polierten Gegenstücke halten polierte Rohre von D7 im Schnitt 6.4 % höhere Drücke aus (ohne Berücksichtigung der Serie mit 8 mm Wandstärke). Die genaue Versagensursache und vor allem das frühe Versagen von D7-Proben konnte anhand von Bruchflächen, Bruchstrukturen und Bruchausgängen nicht erklärt werden. Auch wenn es sich hierbei um Einzelproben handelt und keinerlei Statistik existiert,

welche diese Ergebnisse untermauern würde, ließen diese ersten Berstdruckprüfungen, vor allem jene an Proben von D1, eine erste positive Einschätzung für den späteren Einsatzzweck als Durchflussmessgerät zu.

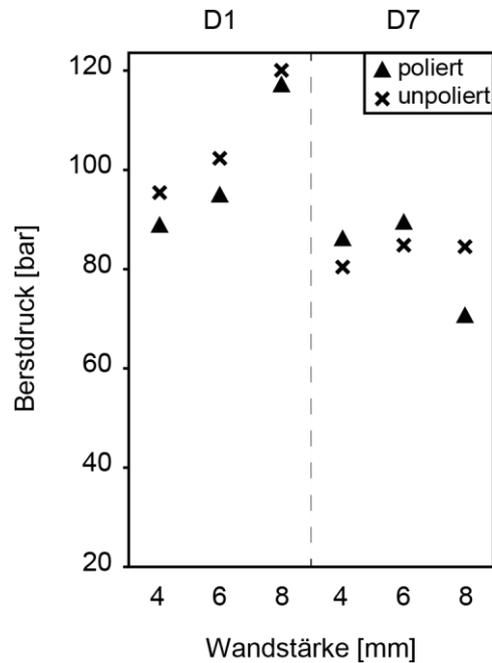


Abbildung 29 Berstdruck der von D1 und D7 gedruckten VeroClear™-Rohre in Abhängigkeit von Wandstärke (4, 6 und 8 mm) und Art der Nachbearbeitung (poliert, nicht poliert)

Auf Grundlage der bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Voruntersuchungen an der Universität Tübingen sowie durch die Meister Strömungstechnik GmbH wurde entschlossen, VeroClear™ einer gründlicheren Charakterisierung zu unterziehen. Da unter den Druckdienstleistern in den ersten Charakterisierungs-Versuchen, mit Ausnahme der Berstversuche, keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten wurde sich auf Dienstleister 8 als weiteren Projektpartner zur Probenherstellung festgelegt. Dies hatte unter anderem den Grund, dass es sich bei D8 um eine Forschungseinrichtung handelte. Seitens des Dienstleisters gab es infolge dessen nicht nur ein rein wirtschaftliches, sondern auch ein wissenschaftliches Interesse an einer Zusammenarbeit und die Möglichkeit, verschiedene Probleme zu diskutieren und Druckparameter nach an die jeweilige Fragestellung angepassten Gesichtspunkten zu ändern, sofern dies maschinell möglich war.

6.3 VeroClear™ – Detaillierte Materialcharakterisierung

6.3.1 Einfluss von Orientierung, Druckmodus & Geschwindigkeit

Biegeversuche

Zur Bestimmung des Einflusses der drei Druckparameter Orientierung, Druckart und Geschwindigkeit wurden zunächst jeweils Serien mit fünf Proben im 3-Punkt-Biegeversuch untersucht. Die dabei aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Diagramme sind in Abbildung 30 dargestellt. Die vier gewählten Orientierungen flach liegend in Druckrichtung (XYZ), flach liegend gegen die Druckrichtung (YZZ), stehend auf der langen Kante (XZY) und senkrecht stehend auf der kurzen Kante (ZXY) sind jeweils in den vier Zeilen dargestellt. In den zwei Spalten sind die unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten *Digital Material* und *High Speed* abgebildet. Innerhalb eines Diagramms wurden zudem die zwei Druckmodi glossy (ohne Supportmaterial, rot) und matte (mit Supportmaterial, schwarz) abgebildet.

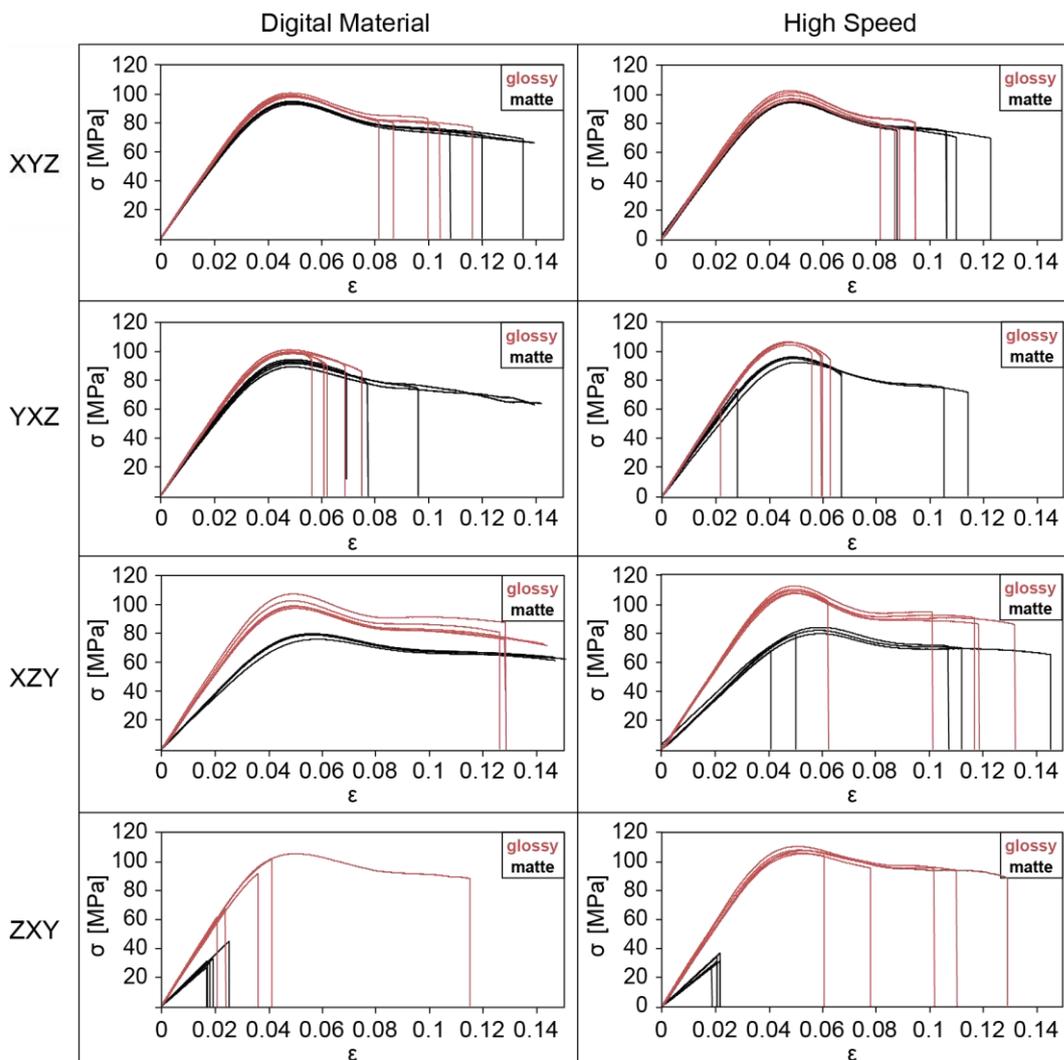


Abbildung 30 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der VeroClear™-Biegeversuche in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YZZ, XZY, ZXY), Druckgeschwindigkeit (Digital Material, High Speed) und Supportmaterial (glossy, matte)

Betrachtet man zunächst die Orientierung ist vor allem ein Unterschied zwischen mit der Hauptdruckrichtung (XYZ / XZY) und gegen die Hauptdruckrichtung (YZZ / ZXY) orientiert gedruckten Proben zu erkennen. Proben, welche in Druckrichtung orientiert sind, halten deutlich größeren Durchbiegungen stand als ihre im 90° -Winkel gedreht gedruckten Gegenstücke. Einzige Ausnahme dieses Verhaltens stellt die im *High Speed* Modus gedruckte senkrechte Orientierung dar, welche vergleichbaren Durchbiegungen standhält. Bezogen auf E-Modul und maximale Spannung sind bei glossy gedruckten Proben nur geringe orientierungsabhängige Unterschiede zu beobachten. Matte gedruckte Proben hingegen zeigen eine deutliche Abnahme der beiden Parameter für Proben, welche in die Höhe gedruckt werden und nicht flach auf der Bauplattform aufliegen.

Vergleicht man die beiden Druckmodi *glossy* und *matte* untereinander lassen sich bei matten Proben in der Regel niedrigere E-Moduln feststellen. Zudem weisen matte Proben niedrigere maximale Spannungen auf. Bezogen auf die maximal mögliche Durchbiegung lassen sich bei matten Proben größere Werte beobachten. Lediglich für die senkrechte Orientierung kann eine größere Durchbiegung hier nicht festgestellt werden. Dies könnte an den erhöhten Oberflächenrauigkeiten liegen, welche bei matten Proben im Vergleich zu glossy Proben generell auftreten und besonders ins Gewicht fallen, wenn die Probe senkrecht gedruckt wird. Die in dieser Richtung besonders starken Oberflächenrauigkeiten könnten hierbei als Oberflächendefekte wirken und somit die maximale Durchbiegung der Probe durch früheres Versagen herabsetzen.

Zwischen den beiden Druckgeschwindigkeiten Digital Material (12 mm/h Aufbaugeschwindigkeit in die Höhe, $30\ \mu\text{m}$ Ebenenstärke) und High Speed (20 mm/h, $30\ \mu\text{m}$) sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Proben, welche im High Speed Modus flach liegend entgegen der Druckrichtung hergestellt wurden (XZY) scheinen früher zu versagen als ihre langsamer gedruckten Gegenstücke. Senkrecht gedruckte Proben (ZXY) zeigen jedoch ein entgegengesetztes Verhalten.

In Abbildung 31 sind die ausgewerteten Parameter maximale Spannung, E-Modul und Durchbiegung bis zum Bruch zusätzlich in Boxplot-Diagrammen mit den einzelnen Messpunkten gegeben. Auch hier wurden die zwei Druckgeschwindigkeiten in den Spalten dargestellt, die Druckmodi glossy (rot) und matte (schwarz) in unterschiedlichen Farben sowie die vier Orientierungen von links nach rechts innerhalb einer Druckgeschwindigkeit.

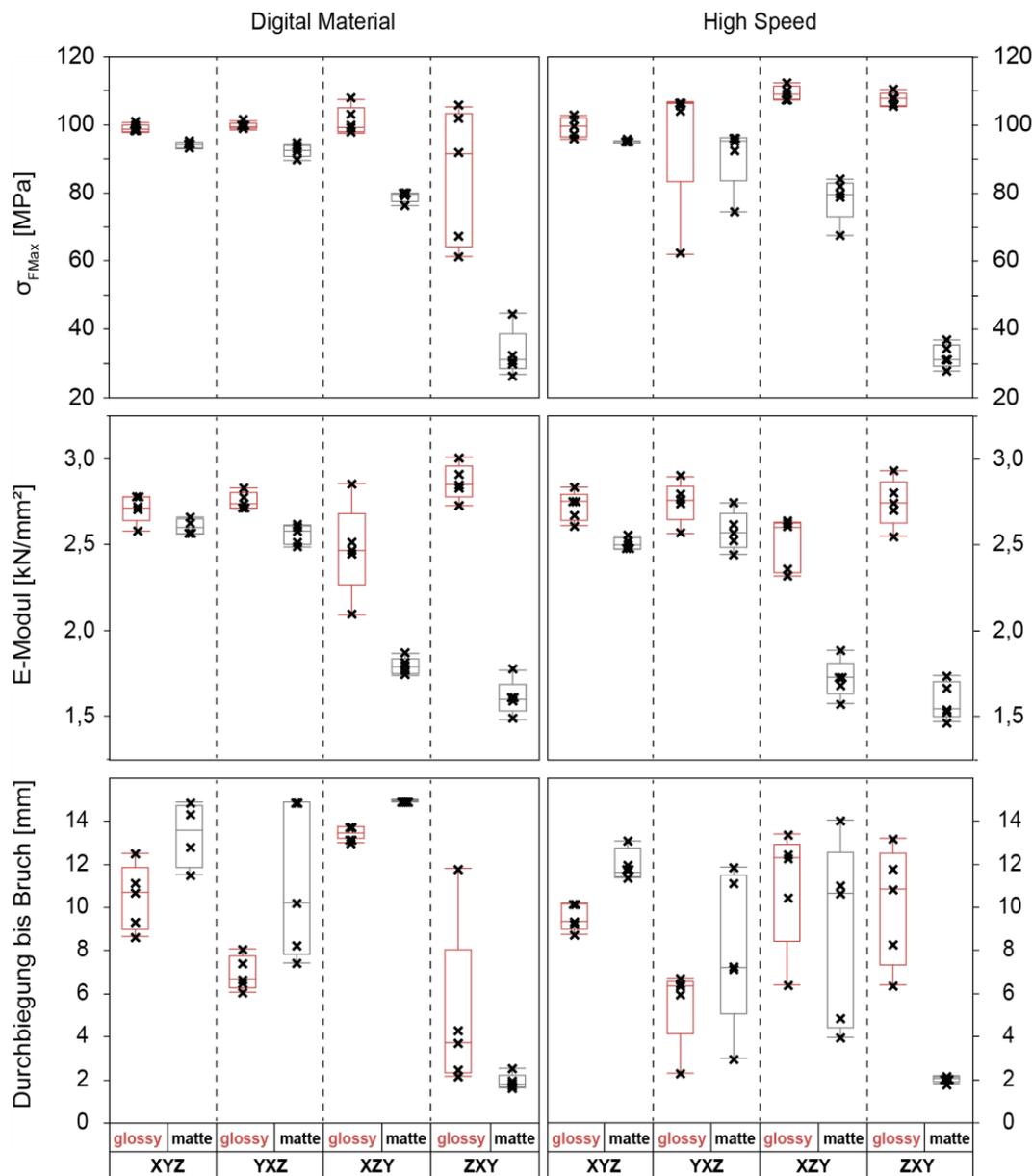


Abbildung 31 Maximale während des Biegeversuchs aufgezeichnete Spannung, E-Modul und Durchbiegung bis zum Bruch der VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YXZ, XZY, ZXY) Druckgeschwindigkeit (Digital Material, High Speed) und Supportmaterial (matte, glossy)

Um zu überprüfen, ob eine reale Abhängigkeit der maximalen Durchbiegung von der Druckorientierung besteht, oder ob es sich nur um Effekte der raueren Oberfläche handelt, wurde eine kleine Serie von jeweils einer glossy gedruckten Probe je Orientierung auf allen vier Seiten bis zu einer Körnung von K4000 geschliffen und anschließend ebenfalls im Biegeversuch belastet. Die dabei aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Diagramme sind in Abbildung 32 links dargestellt. Auch hier ist die Tendenz zu beobachten, dass die Orientierungen XYZ / XZY höheren Durchbiegungen standhalten als die Orientierungen YXZ / ZXY.

Abbildung 32 rechts zeigt die berechneten E-Moduln sowie die Durchbiegung bis zum Bruch der geschliffenen Proben. Wie bei den Versuchen (an glossy gedruckten

Proben) zuvor sind beim E-Modul keine Unterschiede festzustellen, welche eine allgemeine Streuung übertreffen würden. Bei der Durchbiegung ist oben genannter Effekt deutlich zu erkennen.

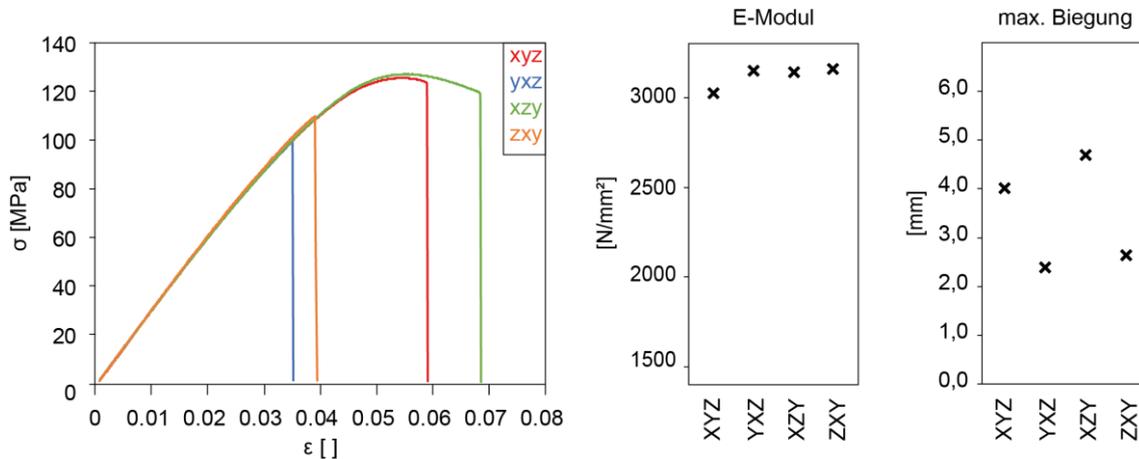


Abbildung 32 Spannungs-Dehnungs-Diagramm, E-Modul und maximale Biegung bis zum Bruch von Biegeversuchen an glossy gedruckten VeroClear™-Proben mit geschliffenen Oberflächen

In Abbildung 33 dargestellt ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines der geschliffenen Probenkörper. Deutlich zu sehen sind interne Defekte, welche an Luftblasen erinnern und in der Druckrichtung (gestrichelte Linie) orientiert sind. Diese Defekte könnten als interne Materialfehler für die niedrigere Belastbarkeit bei entgegen der Druckrichtung orientiert gedruckten Proben verantwortlich sein.

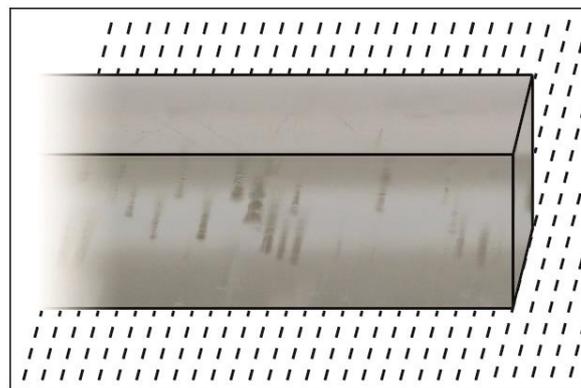


Abbildung 33 Mikroskopiebild einer geschliffenen VeroClear™-Probe mit erkennbaren internen Defekten orientiert in Druckrichtung (gestrichelte Linien)

Zugversuche

Analog zu den durchgeführten Biegeversuchen wurden auch Zugproben des Typs 1BA (ISO 527) in den vier unterschiedlichen Orientierungen und zwei Druckgeschwindigkeiten hergestellt. Aufgrund der überhängenden Bereiche der knochenförmigen Proben konnte der Druckmodus glossy nicht getestet werden, da zum Abstützen Supportmaterial benötigt wurde. Abbildung 34 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven der durchgeführten Zugversuche unterteilt nach Orientierung in den Zeilen und Druckgeschwindigkeit in den Spalten. Wie bei den zuvor durchgeführten Biegeversuchen ist auch hier wieder die Tendenz zu beobachten, dass in Hauptdruckrichtung orientiert gedruckte Proben (XYZ, XZY) einer größeren Dehnung standhalten als Proben, welche 90° gedreht gedruckt wurden (YXZ, ZXY). Senkrecht stehende Proben im High Speed Modus konnten aufgrund ihrer geringen Stärke nicht komplett in die Höhe aufgebaut werden und wurden somit nicht getestet.

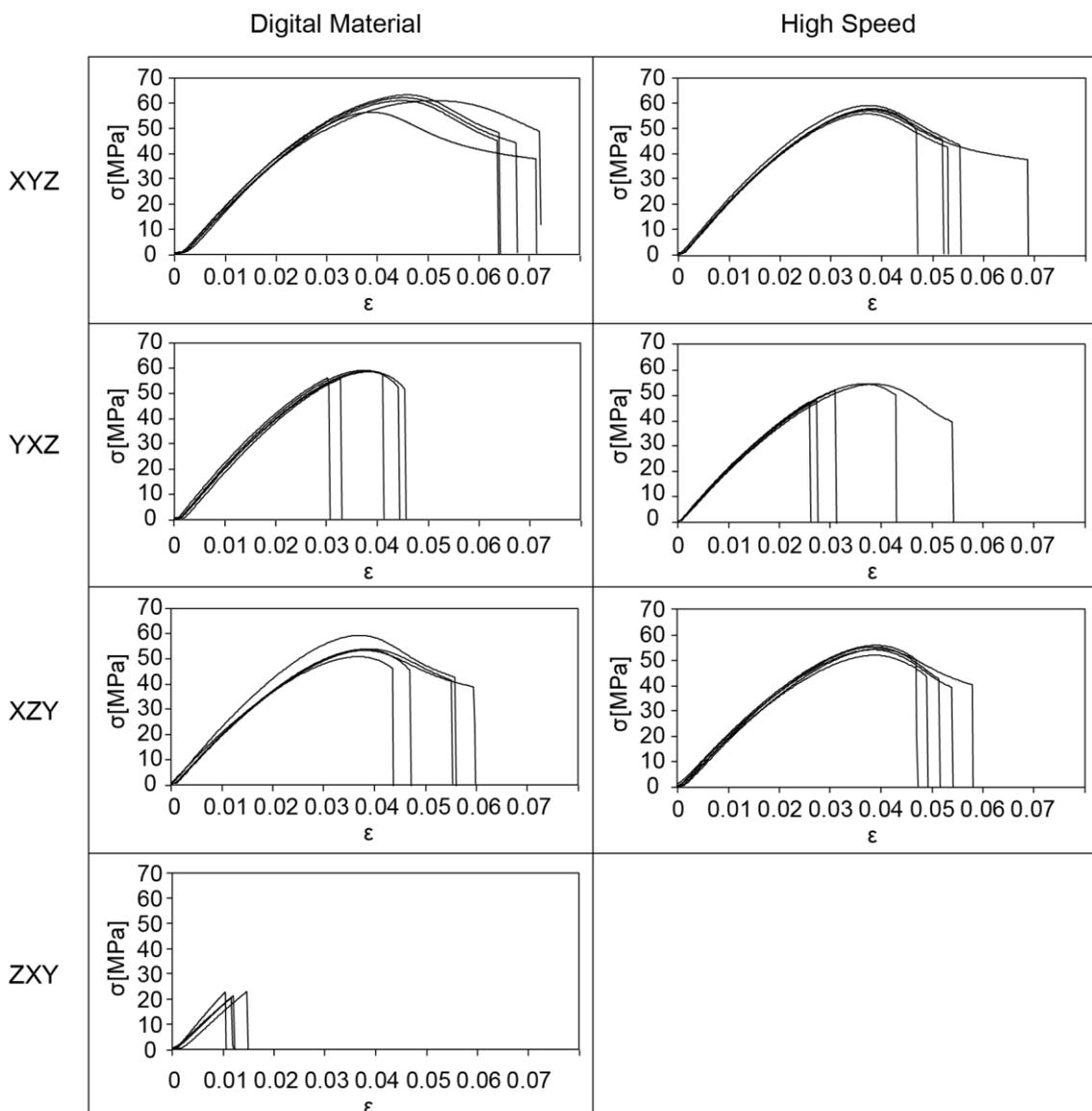


Abbildung 34 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der VeroClear™-Zugversuche in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YXZ, XZY, ZXY) und Druckgeschwindigkeit (Digital Material, High Speed)

In Abbildung 35 dargestellt sind die ermittelten Werte für die maximale Spannung während des Zugversuchs, das ermittelte E-Modul sowie die Dehnung der Probe bis zum Bruch. Für die maximale Spannung zu beachten ist hierbei, dass die Werte für senkrecht stehende Proben nicht mit denen der anderen Probenserien verglichen werden können. Der Maximalwert definiert hier nicht den Übergang von elastischem zu plastischen Verhalten, was mit einer Abnahme der Spannung einhergeht, sondern lediglich die Spannung beim Bruch, welcher deutlich früher eintritt als bei den anderen Orientierungen. Selbiges gilt auch für zwei (*Digital Material*) beziehungsweise drei (*High Speed*) Proben der Reihe YXZ. Unterschiedliche E-Moduln folgen hier, anders als bei den vorherigen Biegeproben, keiner klaren Tendenz. Die beiden in die Höhe gedruckten Orientierungen XZY und ZXY scheinen erneut ein niedrigeres E-Modul aufzuweisen als die flach liegend gedruckte Orientierung YXZ, jedoch gilt dies auch für die zweite flach liegend gedruckte Orientierung XYZ.

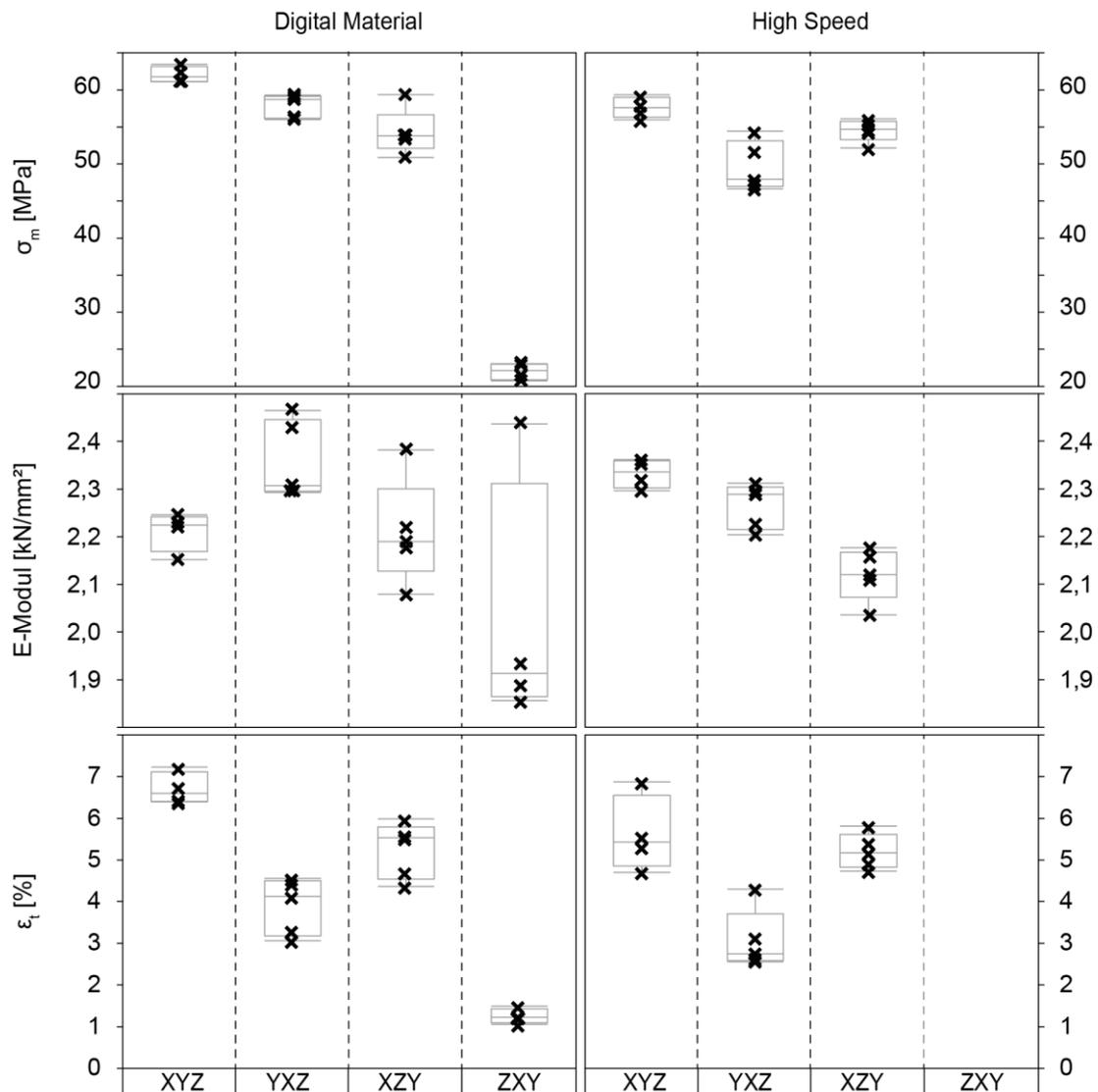


Abbildung 35 Maximale während des Zugversuchs aufgezeichnete Spannung, E-Modul und Dehnung bis zum Bruch der Veroclear™-Proben in Abhängigkeit von Orientierung und Druckgeschwindigkeit

Maßhaltigkeit

Um die Maßhaltigkeit, also die Abweichung von dem über die CAD-Datei gegebenen Idealmaß, in Abhängigkeit von Orientierung, Druckgeschwindigkeit und Supportmaterial zu bestimmen wurden je 30 Punkte an unterschiedlichen Proben gemessen und die Abweichung in Abbildung 36 geplottet.

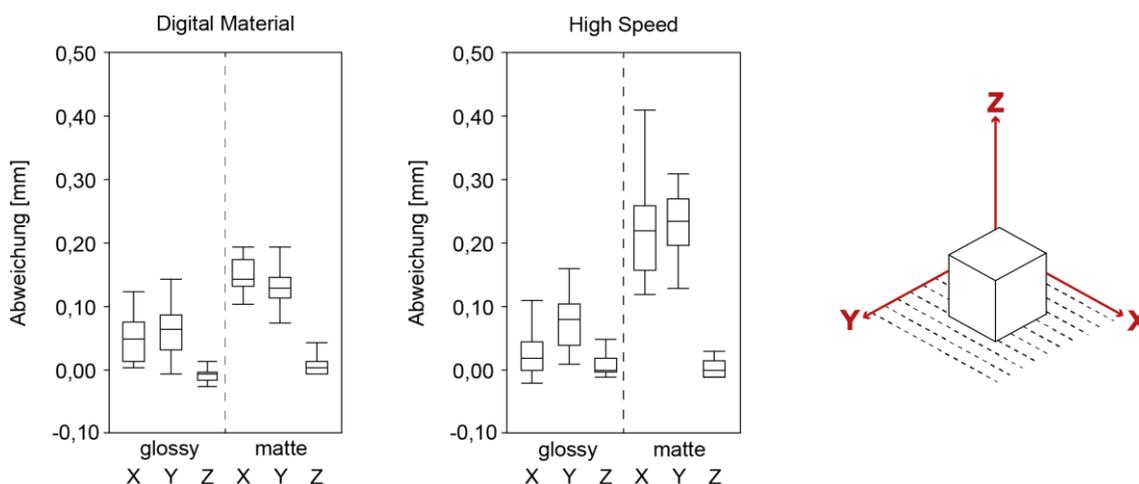


Abbildung 36 Darstellung der Maßhaltigkeit als Abweichung in mm von der durch die CAD-Datei vorgegebenen Bauteilgröße in Abhängigkeit von Achsenrichtung (X, Y, Z) Druckgeschwindigkeit (Digital Material, High Speed) und Supportmaterial (glossy, matte); schematische Darstellung der Druckachsen

Deutlich zu erkennen ist, dass unabhängig von den gewählten Druckparametern nahezu keine Abweichung in Z-Richtung vorhanden ist. Zudem kann beobachtet werden, dass bei einem Druck im *glossy* Modus ohne Supportmaterial die Druckgeschwindigkeit nur eine untergeordnete Rolle auf die Maßhaltigkeit hat.

Aus der Kombination von *mattem* Druck mit dem langsamen Druckmodus *Digital Material* folgen ebenfalls relativ geringe Abweichungen, welche trotzdem deutlich über denen der Kombination *langsam* und *glossy* liegen.

Lediglich im Druckmodus *matte* in Kombination mit dem schnellen Druckmodus *High Speed* können größere Abweichungen von maximal 0,4 mm beobachtet werden.

Aus Sicht der Maßhaltigkeit kann man schlussfolgern, dass aus ökonomischer Sicht aufgrund von Zeitersparnis der *High Speed* Modus zu bevorzugen ist. Dies gilt jedoch nur für Objekte, welche ohne Überhänge oder Hohlräume im *glossy* Modus ohne zusätzliches Supportmaterial gedruckt werden können. Ist man aufgrund der Bauteilgeometrie auf Supportmaterial (und damit den Druckmodus *matte*) angewiesen, sollte, aus Sicht der Maßhaltigkeit, auf den langsameren *Digital Material* Modus gewechselt werden.

Zusammenfassung

Anhand dieser Charakterisierung des reinen VeroClear™ Materials im Biege- sowie Zugversuch konnten mehrere Punkte gezeigt werden:

Hinsichtlich der Orientierung konnte gezeigt werden, dass nicht nur eine Unterscheidung zwischen der Ausrichtung in XY- und Z-Richtung gemacht werden muss, sondern dass jede der drei Achsen einen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat und somit X, Y und Z-Richtung separat betrachtet werden müssen. Dies dürfte mit der dem Poly Jet zu Grunde liegenden Eigenart zu begründen sein, Bahn um Bahn das Bauteil abzufahren und es dabei in die Höhe aufzubauen. Hierbei werden letztendlich Stränge in X-Richtung gedruckt, die in Y-Richtung nebeneinandergelegt werden, um so eine Fläche in der X/Y-Ebene aufzubauen. Anschließend wird die nächste X/Y-Ebene in Z-Richtung auf diese Ebene aufgebracht. Auf diese Weise wird das dreidimensionale Bauteil aufgebaut. Schematisch ist dieses Konzept in Abbildung 37 dargestellt. Die Anordnung dieser einzelnen Stränge erklärt, wieso sich eine senkrecht gedruckte Probe in der Orientierung ZXY ähnlich verhält wie eine liegend gedruckte Probe in Orientierung YXZ. Diese zwei Orientierungen wären von der Stranganordnung als identisch anzusehen. Weitere Effekte, wie zum Beispiel eine längere UV-Einwirkung auf das senkrecht gedruckte Bauteil aufgrund der höheren Druckdauer in Z-Richtung, könnten die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zusätzlich beeinflussen. Dieses Konzept der Stränge in X-Richtung würde zudem die in Kapitel 6.3.1 festgestellten Defekte innerhalb des Materials erklären.

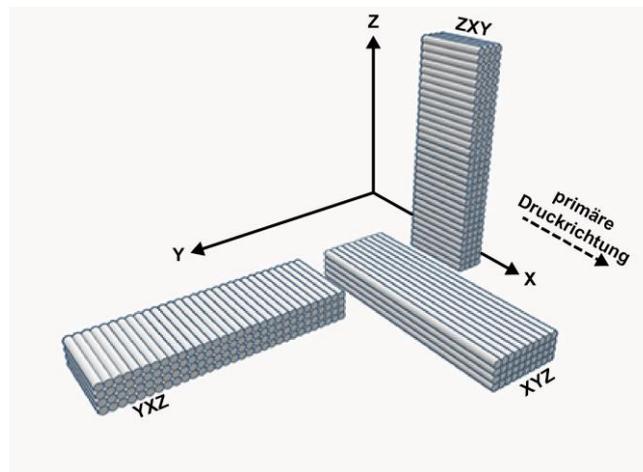


Abbildung 37 Schematische Darstellung eines hypothetischen Strangkonzepthes im Poly Jet-Druck, welches einzelne Druckbahnen in der primären Druckrichtung (X) nebeneinander aufbringt

Beim Vergleich der beiden Druckmodi *matte* und *glossy*, also mit umhüllendem Supportmaterial beziehungsweise ohne Supportmaterial, konnte im Biegeversuch gezeigt werden, dass *matte* gedruckte Proben mit niedrigerer Maximalspannung sowie E-Modul und höherer maximaler Durchbiegung weniger steif sind als ihre *glossy* gedruckten Gegenstücke. Lediglich in ZXY-Richtung orientierte Proben wiesen eine

geringere maximale Durchbiegung auf, was auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit in Belastungsrichtung zurückgeführt wird. Eine Überprüfung dieser Ergebnisse im Zugversuch war, aufgrund der Notwendigkeit überhängende Probenbereiche während des Drucks mit Supportmaterial abzustützen, nicht möglich.

Die Untersuchung der Druckeinstellungen *High Speed* und *Digital Material* zeigte, dass in den mechanischen Eigenschaften keine erheblichen Unterschiede zu erkennen sind. Bei *glossy* gedruckten Proben lässt sich zudem auch in der Maßhaltigkeit kaum ein Unterschied zwischen den zwei Geschwindigkeiten erkennen. Lediglich die Kombination *matte* und *High Speed* erzeugt größere dimensionale Abweichungen. Diese spiegelt sich auch im nicht durchführbaren Druck von Zugproben in senkrechter Orientierung wider. Hier erkennt man, dass es ein Problem beim schnellen Drucken feiner Strukturen mit zunehmender Höhe gibt. Verursacht werden diese vermutlich durch zu schnelle Bewegungen des Druckkopfes oder Vibrationen der Bauplattform, was Ebene für Ebene kleine Fehler induziert. Mit zunehmender Höhe addieren sich diese Fehler auf und führen schließlich bei Erreichen einer bestimmten Höhe zum Kollaps des Bauteils.

Zu beachten ist, dass zwischen den vier Orientierungen lediglich das E-Modul sowie die Durchbiegung bis zum Bruch direkt miteinander verglichen werden kann. Bei einem Vergleich der maximale Spannung σ_{FMax} untereinander (s. Seite 46), bekäme man für Orientierung ZXY einen in der Theorie zu niedrigen Wert. Dies hängt damit zusammen, dass Proben dieser Orientierung deutlich früher versagen, und somit keine maximale Spannung (im Sinne eines Maximalwerts vor einem Abfallen der Spannung im Bereich der plastischen Verformung) auftritt. Die entsprechende Prüfnorm für den Biegeversuch [N3] versucht dieses Problem zu lösen, indem sie die *konventionelle Durchbiegung* sowie die *Biegespannung bei konventioneller Durchbiegung* definiert. Hierbei soll die Spannung bei einer Durchbiegung bestimmt werden, welche dem 1,5-fachen der Probendicke entspricht. Da Proben in Orientierung ZXY jedoch auch vor Erreichen dieser konventionellen Durchbiegung versagen wären durch die Verwendung der *Biegespannung bei konventioneller Durchbiegung* anstelle der *Maximalspannung* keine zusätzlichen Informationen gewonnen.

Im direkten Vergleich zu Polymethylmethacrylat (kurz: PMMA), mit welchem sich VeroClear™ vergleichen muss, da es laut Datenblatt die Eigenschaften von PMMA simulieren soll, sind deutliche Unterschiede erkennbar. Abgesehen von der relativ hohen vorhandenen Anisotropie von VeroClear™ liegen sowohl die Werte der Biegefestigkeit (PMMA: 105 – 115 MPa) als auch der Zugfestigkeit (PMMA: 100 – 110 MPa) und des E-Moduls (PMMA: 3300 MPa) deutlich niedriger [90]. Die unterschiedlichen Werte von PMMA sind dabei der Herstellung geschuldet, wobei extrudiertes PMMA niedrige Festigkeiten erreicht als gegossenes PMMA.

6.3.2 Charakterisierung des Effekts von (Farb-)Additiven

Biegeversuche

Um zu untersuchen, ob die Zugabe von schwarzen Farbadditiven, welche zum Beispiel beim Einbringen einer internen Skala in das Bauteil benötigt werden könnten, einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben und wie groß dieser potentielle Einfluss ist, wurden wie in Kapitel 5.5 beschrieben Proben mit schwarzen Quer- und Längsstreifen aus **VeroBlackPlus™** im Biegeversuch untersucht. Diese Streifen sollen laut Materialhersteller keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben und somit beim Druck in eine nach wie vor homogene Probe resultieren. In **Abbildung 38** sind die Spannungs-Dehnung-Kurven der Versuche gegeben, wobei der Ausgangswert (linke Spalte) den Ergebnissen aus Kapitel 6.3.1 entspricht.

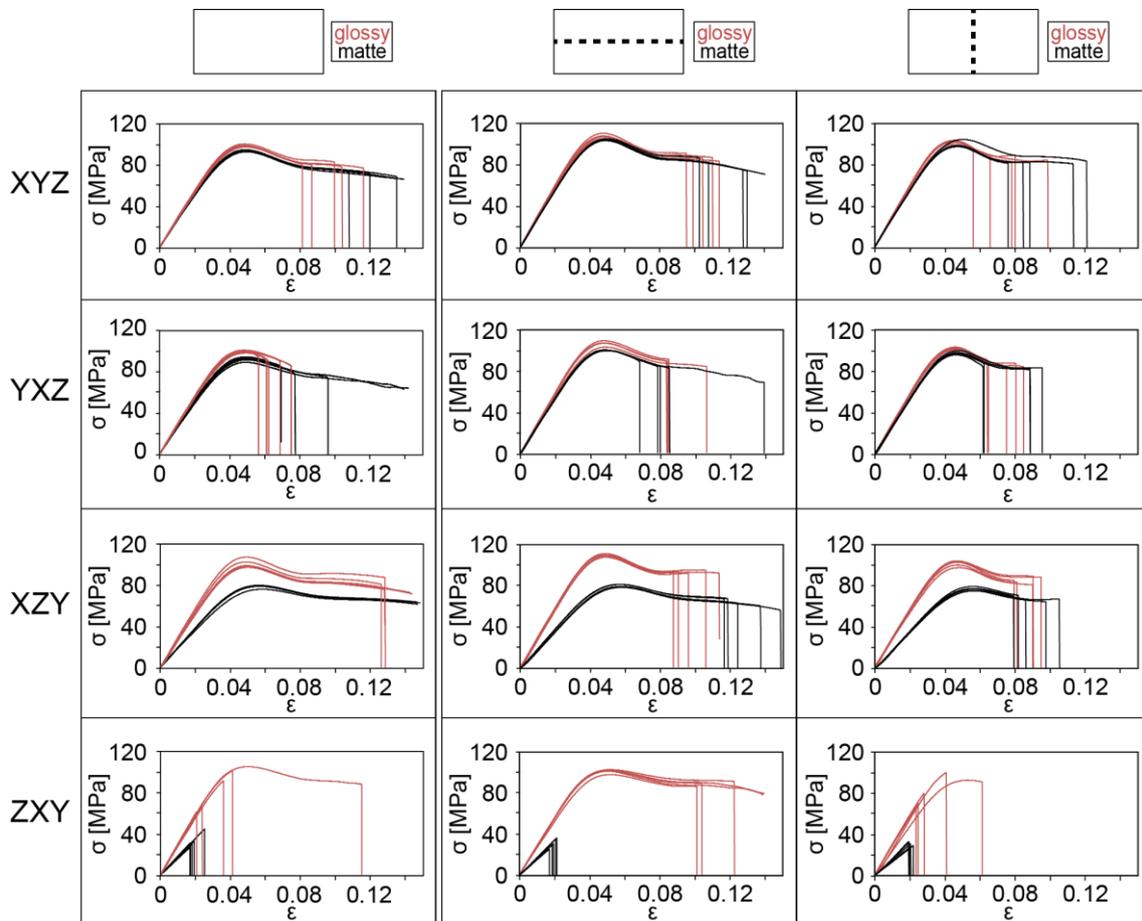


Abbildung 38 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Biegeversuche von im Digital Material Modus gedruckten VeroClear™ Proben in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YXZ, XZY, ZXY), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung des eingebrachten VeroBlackPlus™-Streifens (Längs, Quer)

Wie bereits bei den Biegeversuchen zur Ausgangssituation sind auch hier die von der Orientierung und Druckmodus abhängigen Effekte bezüglich Dehnung, E-Modul und maximaler Spannung zu beobachten.

Abbildung 39 zeigt die Werte für die maximale Spannung, das E-Modul sowie die Dehnung in Abhängigkeit aller Versuchsparameter. Zu beobachten ist, dass ein Längsstreifen in der Probe die maximal erreichte Spannung für die Orientierungen XYZ, YXZ sowie XZY sowohl für glossy als auch für matte gedruckte Proben erhöht. In der senkrechten Orientierung ZXY werden die Maximalwerte für glossy gedruckte Proben nicht erhöht, jedoch die Streuung verringert und der Mittelwert somit zu höheren Spannungen verschoben. Bezogen auf die maximale Spannung und die Streuung hat ein Querstreifen in diesem Material dagegen keinen signifikanten Einfluss. Für in ZXY-Richtung gedruckte matte Materialien lässt sich dagegen kein wesentlicher Einfluss der Farbpigmente nachweisen, wobei die Werte generell niedriger liegen. Auf das E-Modul haben sowohl Längs- als auch Querstreifen keine Einwirkung, welche sich über die vier Orientierungen und Druckmodi hinweg beobachten lassen. Zwar erhält man durch das Hinzufügen der Farbstreifen unterschiedliche Werte, jedoch ist innerhalb der Streuung im Rahmen der Probenstatistik kein eindeutiger Trend erkennbar.

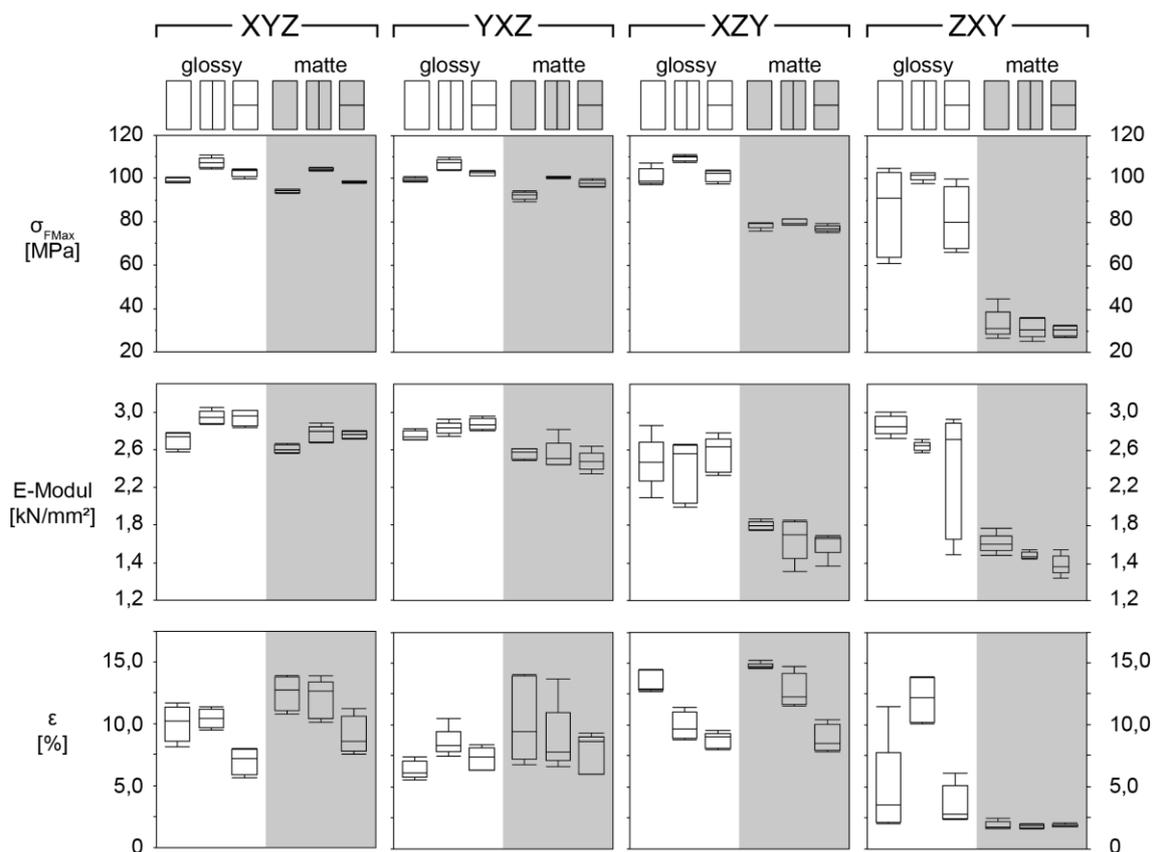


Abbildung 39 Maximale während dem Biegeversuch aufgezeichnete Spannung, E-Modul und Dehnung bis zum Bruch von im Digital Material Modus gedruckten Veroclear™ Proben in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YXZ, XZY, ZXY), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung des eingebrachten VeroblackPlus™-Streifens (Längs, Quer)

Bezogen auf die Dehnung erhöht ein Längsstreifen insbesondere bei den im Ausgangsmaterial anfälligeren Orientierungen YXZ sowie ZXY die Maximalwerte wohingegen ein Querstreifen sie tendenziell herabsetzt.

Zugversuche

Abbildung 40 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der mit Farbadditiven versehenen Zugversuche in den vier unterschiedlichen Druckorientierungen. Auch hier ist zu erkennen, dass unabhängig von Druckorientierung der Proben ein Querstreifen die maximale Dehnung der Probe tendenziell herabsetzt. Jedoch ist bei einem Längsstreifen, im Gegensatz zu den Versuchen unter Biegebeanspruchung, keine Verbesserung der Dehnungseigenschaften zu erkennen. Dies könnte auf das Verhältnis von Farbadditiv zu gesamter Probengeometrie zurückzuführen sein. Im Falle von Zugproben macht der schwarze Streifen 20 % des Probenquerschnittes aus (1 mm Streifen in 5 mm Probenbreite), bei Biegeproben lediglich 4 % (1 mm Streifen in 25 mm Probenbreite).

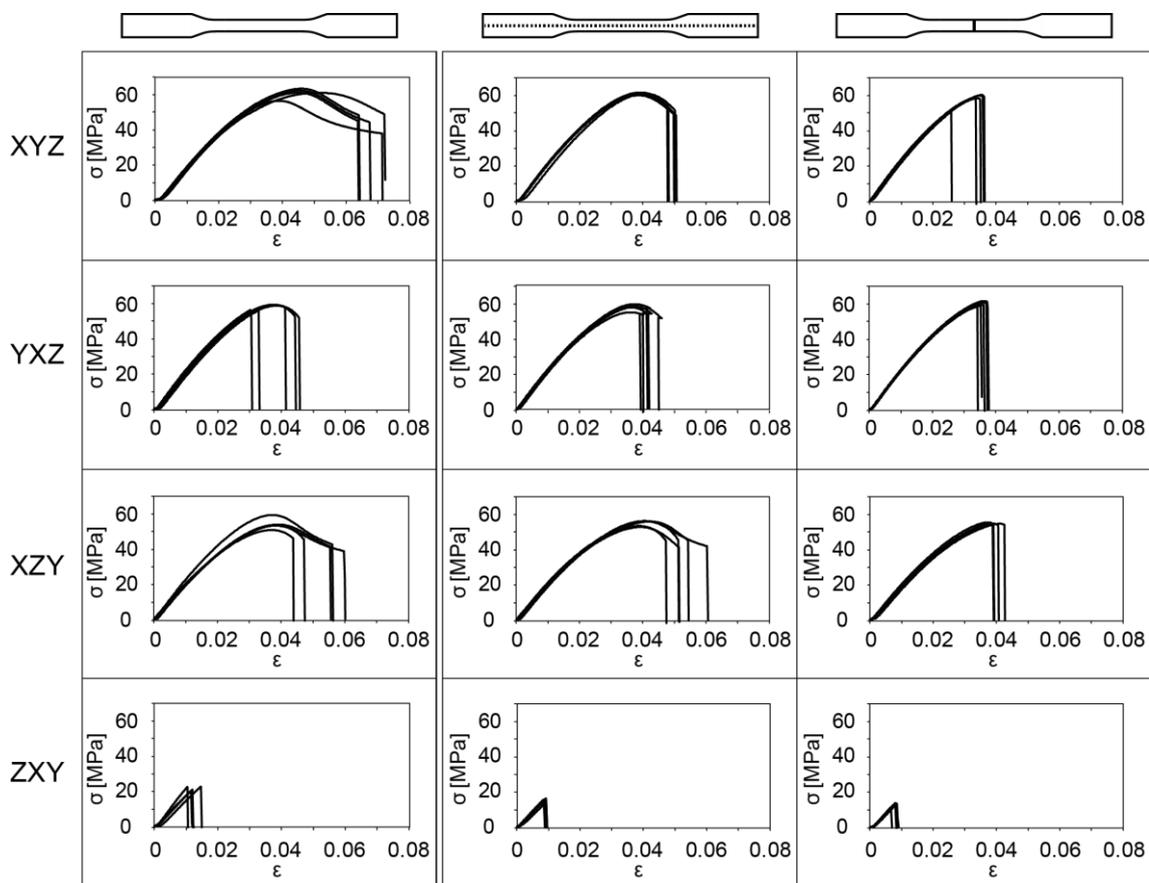


Abbildung 40 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugversuche von im Digital Material Modus gedruckten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YXZ, XZY, ZXY) und Orientierung des eingebrachten VeroBlackPlus™-Streifens (Längs, Quer)

In Abbildung 41 dargestellt sind die aus den Zugversuchen ermittelten Werte für die maximale Spannung, das E-Modul sowie die Dehnung. Abgesehen von der klaren Tendenz der niedrigeren Dehnung bei Vorhandensein eines Querstreifens sind auch hier keine weiteren Trends zu erkennen. Festzuhalten ist, dass bei 14 von 15 Proben in den Orientierungen XYZ, YXZ und XZY das Probenversagen am Übergang von transparentem zu schwarzem Material stattfand. Lediglich bei Proben in ZXY

Orientierung war das Probenversagen uneinheitlich im gesamten schmalen Bereich zu beobachten, was wieder für einen Effekt der erhöhten Oberflächendefekte mit zunehmender Bauhöhe bei vertikal gedruckten Bauteilen spricht, welcher interne Materialeigenschaften überlagert. Bei Proben in der Orientierung XYZ sowie ZXY nimmt die maximale Spannung sowohl bei Quer- als auch bei Längsstreifen ab, in Orientierung YXZ nimmt sie leicht zu und in Orientierung XZY ist im Rahmen der Streuung kein Unterschied festzustellen. Ähnliches gilt auch für das E-Modul. Dieses nimmt in Orientierung XYZ sowohl bei einem Quer- als auch bei einem Längsstreifen zu, in Orientierung XZY hingegen ab. Orientierung YXZ sowie ZXY zeigen keine einheitliche Änderung.

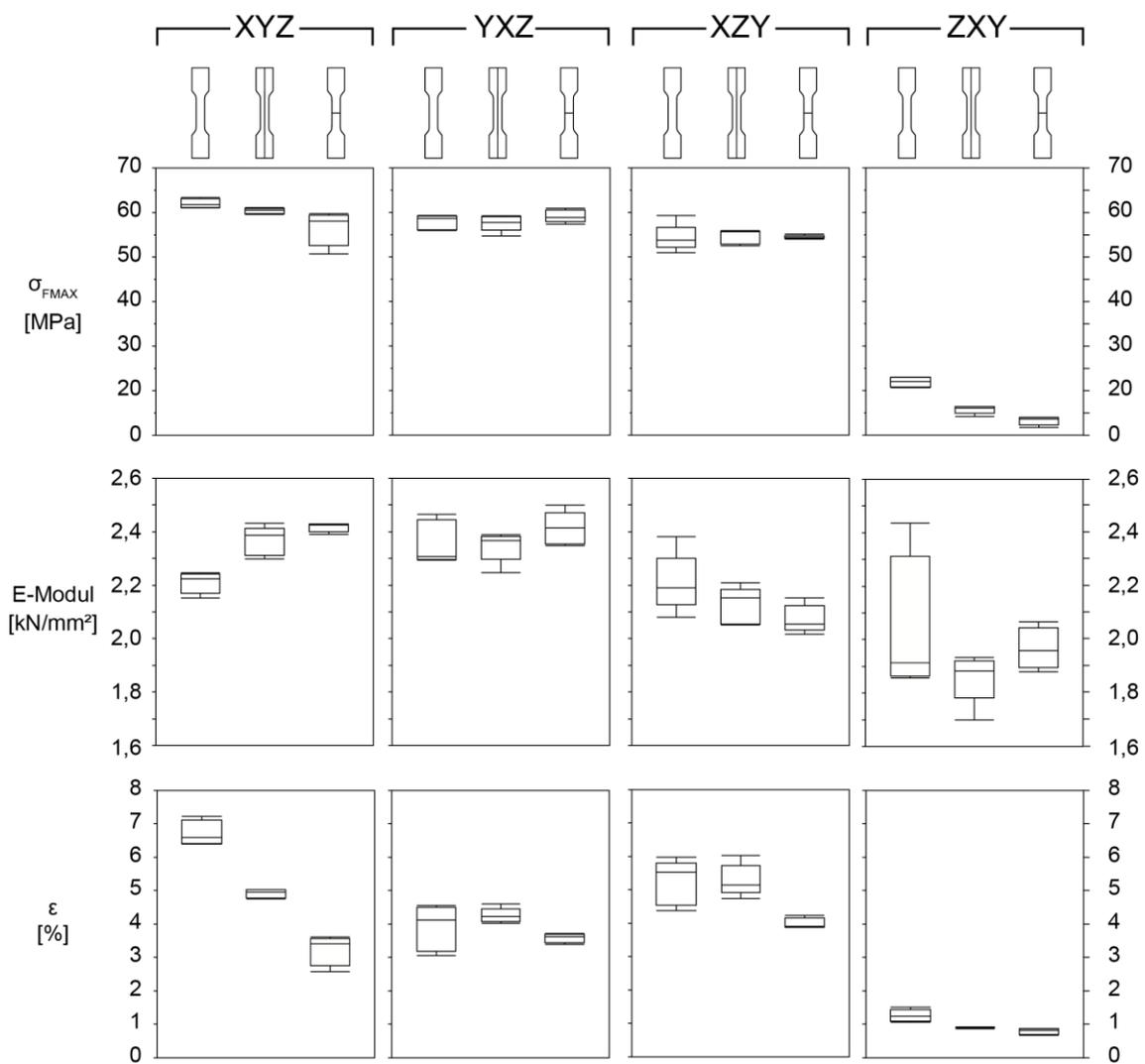


Abbildung 41 Maximale während dem Zugversuch aufgezeichnete Spannung, E-Modul und Dehnung bis zum Bruch von im Digital Material Modus gedruckten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Orientierung (XYZ, YXZ, XZY, ZXY) und Orientierung des VeroBlackPlus™-Streifens (Längs, Quer)

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Hinzufügen von Farbadditiven tatsächlich die mechanischen Eigenschaften der Proben beeinflussen kann, auch wenn dies laut

Materialhersteller nicht der Fall sein sollte. Der erzielte Effekt kann sowohl positive Veränderungen, wie eine Verstärkung im Falle eines Längsstreifens zu sehen bei den Biegeversuchen, als auch negative Veränderungen, wie eine Schwächung im Falle eines Querstreifens bei den Biegeversuchen, zur Folge haben.

Um zu verstehen, wieso dieser Effekt auftritt, obwohl das Material homogen sein sollte, wurden die Bruchflächen einer im Biegeversuch gebrochenen Probe mit einem Längsstreifen aus VeroBlackPlus™ mit Gold bedampft und unter dem Laserscanning- sowie Rasterelektronenmikroskop analysiert. In Abbildung 42 sind die dabei entstandenen Aufnahmen exemplarisch dargestellt. Diese zeigen den transparenten Bereich des eigentlichen VeroClear™ Materials, den Übergang von transparent zu schwarzem sowie das rein schwarze VeroBlackPlus™. Deutlich zu erkennen ist der glatte Bruchspiegel im transparenten Material, in welchem wenige große, parabelartige Strukturen zu erkennen sind. Der Übergangsbereich von transparent zu schwarz ist gut abzugrenzen, da die Bruchfläche im schwarz gefärbten Material eine deutlich größere Rauigkeit aufweist. Innerhalb des Bereichs der makroskopisch erkennbaren Rauigkeitsänderung sind vermehrt kleine parabelartige Strukturen zu erkennen. Diese Strukturen werden in der Literatur meist als Bruchparabeln, zum Teil auch als Bruchhyperbeln, bezeichnet. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um Überlagerungen des primären durch einen sekundären (oder des sekundären durch einen weiteren sekundären) Bruchvorgang, welche nicht nur in Kunststoffen, sondern beispielsweise auch in Gläsern beobachtet werden können [91]. Sichtbar werden diese Bruchparabeln dadurch, dass das Parabelinnere, also die Ebene des sekundären Bruches, ein um wenige Mikrometer höheres oder tieferes Niveau hat als die primäre Bruchfläche, da das sekundäre Bruchzentrum nicht exakt in der Ebene des primären Bruchs liegt [92]. Ausgelöst werden sie durch das Auftreffen der primären Rissfront auf Störstellen wie etwa eingeschlossene Fremdkörper oder Porositäten [91]. Für die vorliegende Probe aus dem Verbund von VeroClear™ und VeroBlackPlus™ würde dies bedeuten, dass das transparente Material deutlich homogener ist. Im schwarz gefärbten Material hingegen sind viele Inhomogenitäten zu erkennen, von welchen die Bruchparabeln ausgehen. Ob es sich hierbei um Mikroporositäten, eingeschlossene Fremdkörper (wie beispielweise ein nicht vollständig dispergiertes Pigment) oder kleine Bereiche mit geändertem Polymerisationsgrad als Folge uneinheitlicher UV-Belichtung handelt konnte nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis weist klar darauf hin, dass die Farbadditive einen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur haben. Damit erklärt sich auch der beobachtete Unterschied im mechanischen Verhalten zwischen transparentem und schwarz eingefärbtem Material.

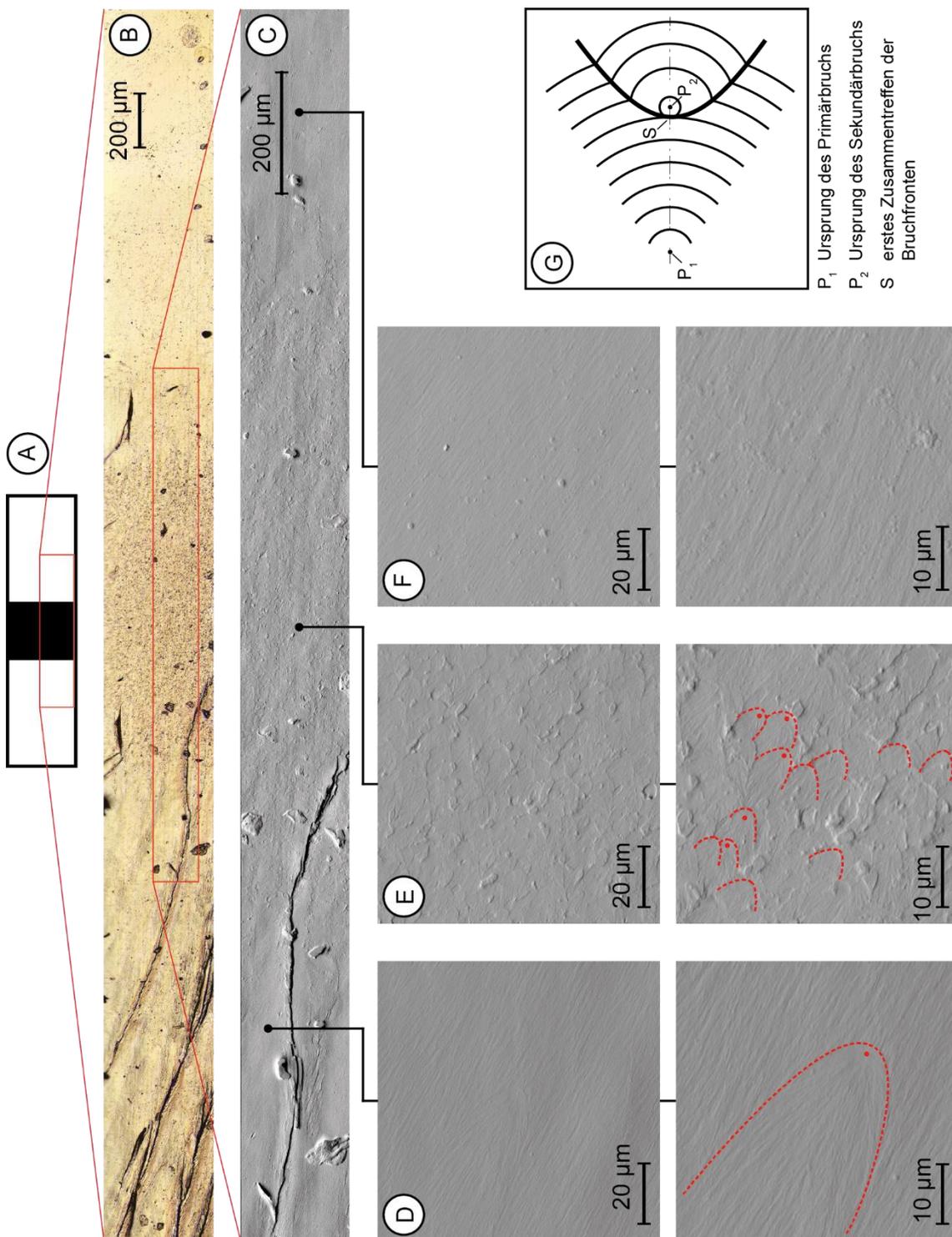


Abbildung 42 **A:** Schematische Darstellung der Bruchfläche, außen VeroClear™, innen VeroBlackPlus™; **B:** Laserscanning-Aufnahme (Kombination aus Laserintensität und Echtfarbbild) der goldbedampften Bruchfläche mit erkennbar höherer Rauigkeit im mittleren Bereich der Probe; **C:** REM-Aufnahme der Bruchfläche; **D:** Vergrößerte REM-Aufnahme des VeroClear™ Materials mit vereinzelt großen Bruchparabeln; **E:** Vergrößerung des VeroBlackPlus™-Materials, viele kleine Bruchparabeln; **F:** VeroClear™ mit wenigen (hier keine) Bruchparabeln; **G:** schematische Darstellung der Entstehung von Bruchparabeln (nach [92])

Dieses unterschiedliche Bruchverhalten könnte die zuvor festgestellten Effekte auf die mechanischen Eigenschaften erklären. Da sich das transparente und das schwarze Material bei Belastung unterschiedlich verhalten, führt ein Querstreifen schlussendlich zu einer Sollbruchstelle, an welcher die Probe früher versagt. Ein Längsstreifen hingegen verstärkt die Probe. Zu Erklären wäre das Phänomen möglicherweise analog zu einem laminierten Bauteil, welches aufgrund von Rissablenkungsprozessen an den Grenzflächen der einzelnen Lagen bei einer Beanspruchung längs zur Lamination höheren Belastungen standhält als bei einer Beanspruchung quer zur Lamination.

Zur Visualisierung der Spannungsverteilung bei einem Verbundmaterial aus VeroClear™ und VeroBlackPlus™ in einem Zugversuch wurden während des Versuchs Aufnahmen mit polarisiertem Licht angefertigt. Die Spannungsverteilung in einem Körper kann so über die sogenannte Spannungsdoppelbrechung und die zu beobachtenden Interferenzfarbverläufe visualisiert werden. Dafür wurde die Zugprobe während des Zugversuches zwischen zwei gegeneinander um 90° gedrehte Polfilter eingebracht. Abbildung 43 zeigt die während des Zugversuches aufgrund der zunehmenden Spannungsdoppelbrechung zu beobachtenden Interferenzfarbverläufe in der Probe. Diese Untersuchung und damit direkte lichtoptische Visualisierung der Spannungsverteilung in einer Probe ist aufgrund der dafür nötigen Materialtransparenz nur mit liegend gedruckten Proben möglich, da stehend gedruckte Proben aufgrund der höheren Oberflächenrauigkeit nicht mehr ausreichend transparent sind. Der Farbskala der Spannungsdoppelbrechung wurden keine absoluten Spannungswerte zugeordnet, da diese neben der Probendicke auch von den optischen Eigenschaften des Materials abhängen. Zudem konnten die Farbveränderung nicht direkt mit den Kraftdaten der Prüfmaschine korreliert werden. Deutlich erkennbar ist aber dennoch, wie die Spannung in der Probe stetig und gleichmäßig über die gesamte Probengeometrie zunimmt, da sich die Interferenzfarben gleichmäßig über die gesamte beobachtete Probe ändern.

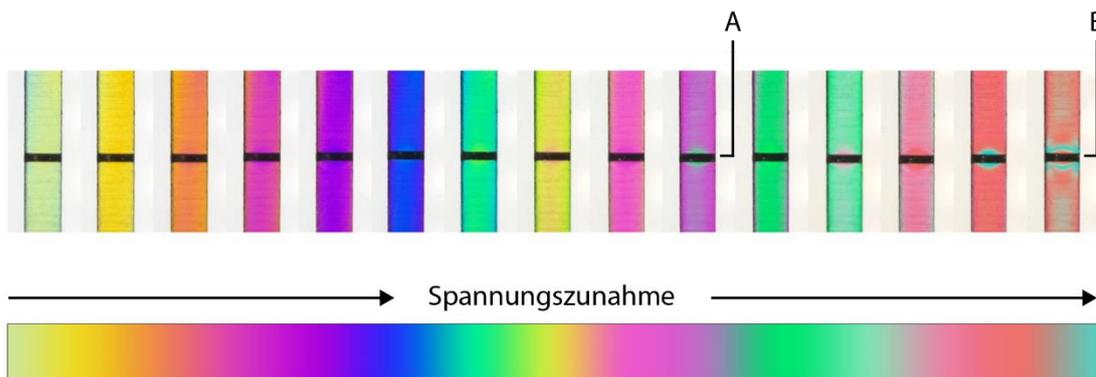


Abbildung 43 Echtfarbaufnahmen einer Zugprobe aus VeroClear™, aufgenommen während des Zugversuchs durch zwei gegeneinander im 45°-Winkel verdreht angebrachte Polfilter mit Hintergrundbeleuchtung

Diese Beobachtung weist auch auf eine ideale Krafteinleitung während des gesamten Zugversuches hin, da sich der Farbton symmetrisch über die gesamte Probenbreite

verändert. Ab einem gewissen Punkt, beim Erreichen des Lilas der zweiten Ordnung, ist dann aber eine erhöhte mittige Zunahme der Spannung an beiden Grenzflächen schwarz-transparent zu beobachten (markiert mit *A*). Diese erkennt man an dem Vorhandensein der auf die ursprüngliche Farbe folgenden höheren Interferenzfarbe (in diesem Fall lila → grün) in diesem Bereich, ausgehend von beiden Grenzflächen. Kurz vor dem Bruch, in der Abbildung markiert mit *B*, weitet sich dieser grüne Bereich von der Grenzfläche bis hin zum Rand der Probe aus und zeigt im Zentrum schon die Farben der nächsthöheren Ordnung. Hier versagt anschließend die Probe und reißt. Mit diesem einfachen optischen Verfahren ist ebenfalls zu erkennen, dass sich mit zunehmender Spannung in der gesamten Probe senkrecht zur Probenlänge weitere horizontale dünne Streifen abzeichnen, die auch höhere Interferenzfarben aufweisen. Dies könnte ein Abbild der Spannungsverteilung in den einzelnen Drucklagen sein, die in diesem Fall einer in YXZ-Richtung gedruckten Probe auch vertikal zur Längserstreckung ausgerichtet sind.

Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung der Materialeigenschaften im Hinblick auf die Kristallinität und Pigmentierung wurden sowohl von dem transparenten als auch von dem schwarzen Material Diffraktogramme erstellt. Diese sind in Abbildung 44 dargestellt. Dabei lässt sich feststellen, dass sich röntgenographisch kein Unterschied zwischen den beiden Materialien erkennen lässt.

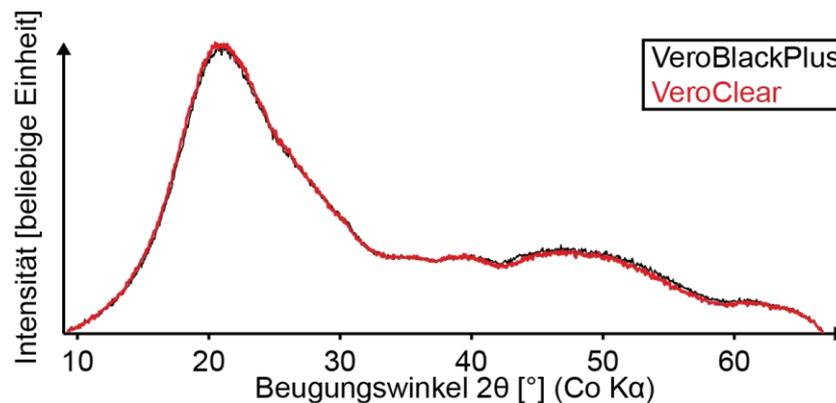


Abbildung 44 Diffraktogramme von VeroClear™ (rot) und VeroBlackPlus™ (schwarz)

Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei der schwarzfärbenden Komponente entweder um ein amorphes Pigment handelt, oder dass die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Da laut Sicherheitsdatenblatt zur Färbung Industrieruß [93] (engl. Carbon Black, CAS 1333-86-4) verwendet wird trifft die Annahme eines amorphen Pigments zu. Somit sind im Diffraktogramm keine Unterschiede zwischen VeroClear™ und VeroBlackPlus™ zu erwarten.

Ramanspektroskopie

Ramanspektren von schwarzem VeroBlackPlus™, dargestellt in Abbildung 45, weisen im Bereich einer Raman-Verschiebung von etwa 1560 cm⁻¹ eine Bande auf, welche im transparenten VeroClear™ Material nicht zu finden ist. Im weiteren Vergleich zeigen sich grundsätzlich die gleichen Banden in beiden Spektren, jedoch in unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen.

Die Vermutung war zunächst, bei der 1560 cm⁻¹-Bande könne es sich um eine Bande des zur Färbung verwendeten Industrierußes handeln. Diese sollten jedoch bei Wellenzahlen von 1380 cm⁻¹ & 1585 cm⁻¹ liegen und sind im Spektrum nicht nachweisbar. Nur diese zusätzliche Bande bei 1560 cm⁻¹ liefert damit einen Hinweis auf eine mögliche weitere Phase, welche in VeroClear™ nicht vorkommt. Die zusätzliche Phase konnte jedoch nicht identifiziert werden.

Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Banden könnten auf ein anderes Polymerisationsverhalten von VeroBlackPlus™ während der Aushärtung hinweisen.

Dieses könnte auf eine möglicherweise stärkere Absorption des dafür verwendeten UV-Lichts in dem schwarz gefärbten Material zurückzuführen sein.

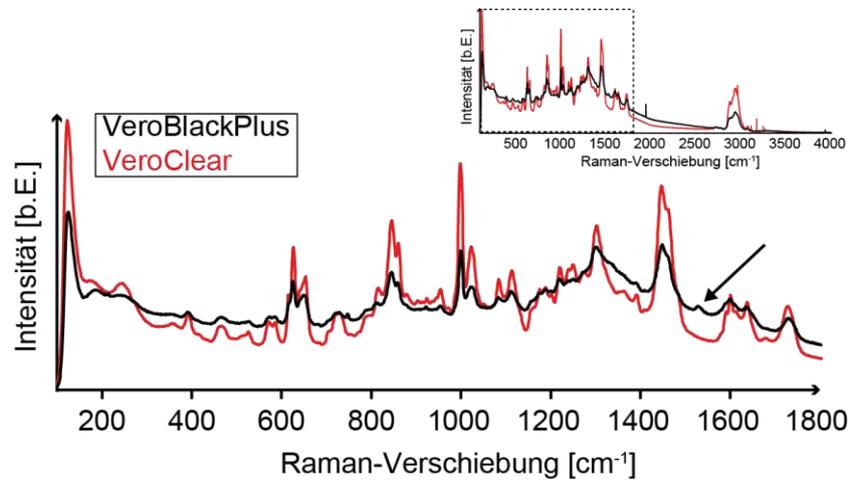


Abbildung 45 Ramanspektren von VeroClear™ (rot) und Vero-BlackPlus™ (schwarz)

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Änderung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von längs oder quer eingebrachten Farbstreifen brachte interessante Ergebnisse hinsichtlich des Materialverhaltens.

Unter einer Biegebeanspruchung zeigte sich, dass ein Längsstreifen unter bestimmten Voraussetzungen als Verstärkung innerhalb des Materials fungiert und somit zum Beispiel zu höheren maximalen Spannungen führt. Proben mit Querstreifen hingegen konnten, was die maximale Spannung und das E-Modul betrifft, zwar mit dem Ausgangsmaterial mithalten, im Bereich der rein plastischen Verformung konnte jedoch eine deutliche Verhaltensänderung beobachtet werden, welche sich (in der Stärke orientierungsabhängig) in einer herabgesetzten maximalen Durchbiegung zeigte. Diese festgestellten Unterschiede deuten auf ein Verhalten der VeroClear™-VeroBlackPlus™-Proben ähnlich derer eines Laminates hin, welches bei Zugbelastung (beziehungsweise Biegebelastung) in Abhängigkeit der Ausrichtung vergleichbare Effekte aufweist [94].

Unterschiede zwischen *glossy* und *matte* gedruckten Proben konnten zwar beobachtet werden, entsprechen aber im Wesentlichen den bereits in Kapitel 6.3.1 festgestellten Beobachtungen. Über diese beobachteten Effekte hinaus konnten somit keine durch den Zusatz von Farbstreifen neu induzierten Änderungen der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Kombination mit Supportmaterial beobachtet werden.

Die Erkenntnisse aus Biegeversuchen spiegeln sich in den Ergebnissen der Zugversuche wider. Je nach Orientierung kann ein Längsstreifen zu leichten Verbesserungen der Belastbarkeit führen. Gleiches gilt, betrachtet für die maximale Spannung und das E-Modul, zum Teil auch für den Querstreifen, jedoch wird die maximale Dehnung zum Teil deutlich herabgesetzt. Dies wird durch die lichtoptischen Untersuchungen zur Spannungsdoppelbrechung dieser Proben und auch in der Literatur beschrieben. So wird beispielsweise von Lumpe et al. [95] beschrieben, dass am Übergang zweier neben- beziehungsweise ineinander gedruckten Poly Jet-Materialien mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften höhere Spannungen im Bereich der Grenzfläche auftreten und dieser somit als Schwachstelle anzusehen ist.

Bezogen auf den Einsatz von Farbadditiven, zum Beispiel als Skala an einem Durchflussmesser, kann geschlossen werden, dass die Art der Einbringung der Skala einen signifikanten Einfluss auf die späteren mechanischen Eigenschaften haben kann und somit beachtet werden muss. Da eine Skala in der Regel um den rohrförmigen Körper herum angebracht wird, also vergleichbar mit einem Querstreifen ist, könnte sie die Belastbarkeit bei erhöhtem Innendruck eventuell herabsetzen, da der röhrenförmige Körper mit einer Zugbelastung beaufschlagt würde. Dies könnte vermieden werden, indem die Skala nicht durchgängig durch die komplette Wandstärke, sondern nur innerhalb des Materials angebracht wird.

6.3.3 Materialveränderungen durch UV Alterung

Für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens von VeroClear™ unter dem Einfluss von UV-Licht wurden Serien mit jeweils fünf Proben für unterschiedliche Zeiträume ausgelagert. Alle Proben für diese Versuchsreihe wurden mit der Geschwindigkeit *Digital Material* (siehe Kapitel 5.3) gedruckt. Zur besseren Vergleichbarkeit bei möglichst geringem Probenumfang wurden alle Proben flach liegend in Druckrichtung orientiert (XYZ) gedruckt und sich auf diese eine Orientierung beschränkt. Angelehnt an die Prüfnorm [N8] wurden insgesamt 75 Proben für den Biegeversuch für bis zu 100 Stunden in einem Xenotest Beta+ ausgelagert (durchgeführt durch den Analytik Service Obernburg, Proben im Folgenden mit ASO bezeichnet) und nach den entsprechenden Zeitintervallen entnommen. Zusätzlich wurde eine weitere Probenserie mit 35 Biegeproben in einer FormCure Nachbelichtungseinheit alteriert und ebenfalls nach definierten Zeitintervallen entnommen. Diese Auslagerung wurde im Zentrum für Wissenschaftliche Services und Transfer (Proben im Folgenden mit ZeWiS bezeichnet) durchgeführt. Die Idee war, durch die Auslagerung im Xenotest Beta+ einen Langzeiteinsatz des Materials unter realen UV-Bedingungen zu simulieren, wobei das Alterungsverhalten im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden sollte. Die FormCure-Serie sollte untersuchen, ob unter Verwendung von bezahlbaren Belichtungseinheiten eine grundsätzliche Verbesserung der Materialeigenschaften zu erreichen ist. Eine Zusammenfassung der zwei unterschiedlichen Auslagerungsserien ist in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9 Zusammenfassung der zwei UV-Auslagerungsserien

Art der Auslagerung	Nach Norm [N8]	In SLA-Nachbelichtungskammer
Auslagerung durch	Analytik Service Obernburg	Zentrum für wissenschaftliche Services und Transfer.
Gerätename	Xenotest Beta+	FormCure
Bezeichnung der Proben	ASO	ZeWiS
Zeitschritte	0, 10 min, 30 min, 1 h, 5 h, 10 h, 50 h, 100 h	0, 1 h, 5 h, 10 h

Auslagerung nach Norm

In Abbildung 46 dargestellt sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der nach Norm ausgelagerten *glossy* und *matte* gedruckten Proben. Für beide Druckmodi ist mit zunehmender Dauer der UV-Einwirkung zunächst eine Abnahme des E-Moduls sowie der maximalen Spannung zu beobachten. Nach etwa 1 h UV-Einwirkung werden die Werte des Ausgangsmaterials wieder erreicht, um sich dann mit fortschreitender Dauer zunehmend zu steigern. Bezogen auf die Durchbiegung bis zum Bruch lässt sich für beide Proben eine deutliche Abnahme nach 100 h Auslagerung erkennen. Hierbei ist die Streuung für *glossy* gedruckte Proben deutlich höher, *matte* gedruckte Proben haben ein homogeneres Versagensmuster und lassen somit die Unterschiede deutlicher erkennen.

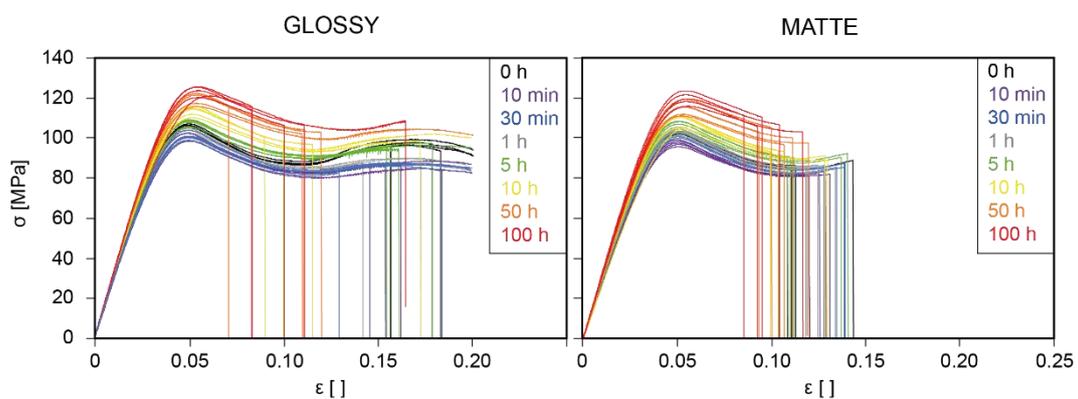


Abbildung 46 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der im Biegeversuch getesteten nach Norm durch den ASO UV-ausgelagerten Proben in Abhängigkeit der Dauer (0 h - 100 h) und des Supportmaterials während dem Druck (glossy, matte)

Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der E-Modul-Bestimmung laut Norm wurden drei separate E-Moduln berechnet. Abbildung 47 zeigt die Definition der drei E-Moduln. Der laut Norm relevante Bereich (zwischen einer Dehnung von $\epsilon = 0,0005$ und $\epsilon = 0,0025$) ist mit E-Modul 1 bestimmt. E-Modul 2 wurde für den Bereich bestimmt, der am unteren Ende durch die Norm begrenzt wird und am oberen Ende durch das Abfallen des Bestimmtheitsmaßes (R^2) der Trendlinie des Kurvenanstiegs unter einen Wert von 0,9999. E-Modul 3 wurde für den Bereich bestimmt, in welchem R^2 der Trendlinie konstant $> 0,9999$ aufwies. Die Trendlinie wurde dabei in Spannungsabschnitten von 5 MPa bestimmt.

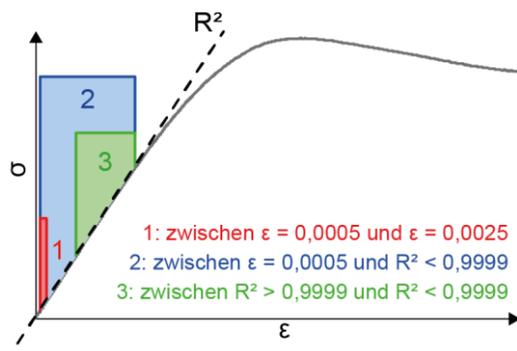


Abbildung 47 Schematische Darstellung der drei möglichen Berechnungen für das E-Modul; 1: nach Norm, 2: gesamter Bereich bis R^2 der Trendlinie $< 0,9999$, 3: Bereich mit einem R^2 der Trendlinie $> 0,9999$

In den Zeilen von Abbildung 48 dargestellt sind die drei berechneten E-Modul für *glossy* und *matte* gedruckte Biegeproben, welche nach Norm durch den ASO ausgelagert wurden. Zunächst festzustellen ist, dass zwischen den drei verschiedenen Berechnungsmöglichkeiten des E-Moduls nur geringe Unterschiede in den absoluten Werten zu beobachten sind. Diese machen sich hauptsächlich durch Ausreißer in den durch die Norm enger definierten Gültigkeitsbereichen des E-Moduls 1 bemerkbar, beispielsweise in den für 10 h ausgelagerten matten Proben. Das grundsätzliche Verhalten folgt, unabhängig davon, wie das E-Modul bestimmt wird, den selben Trends.

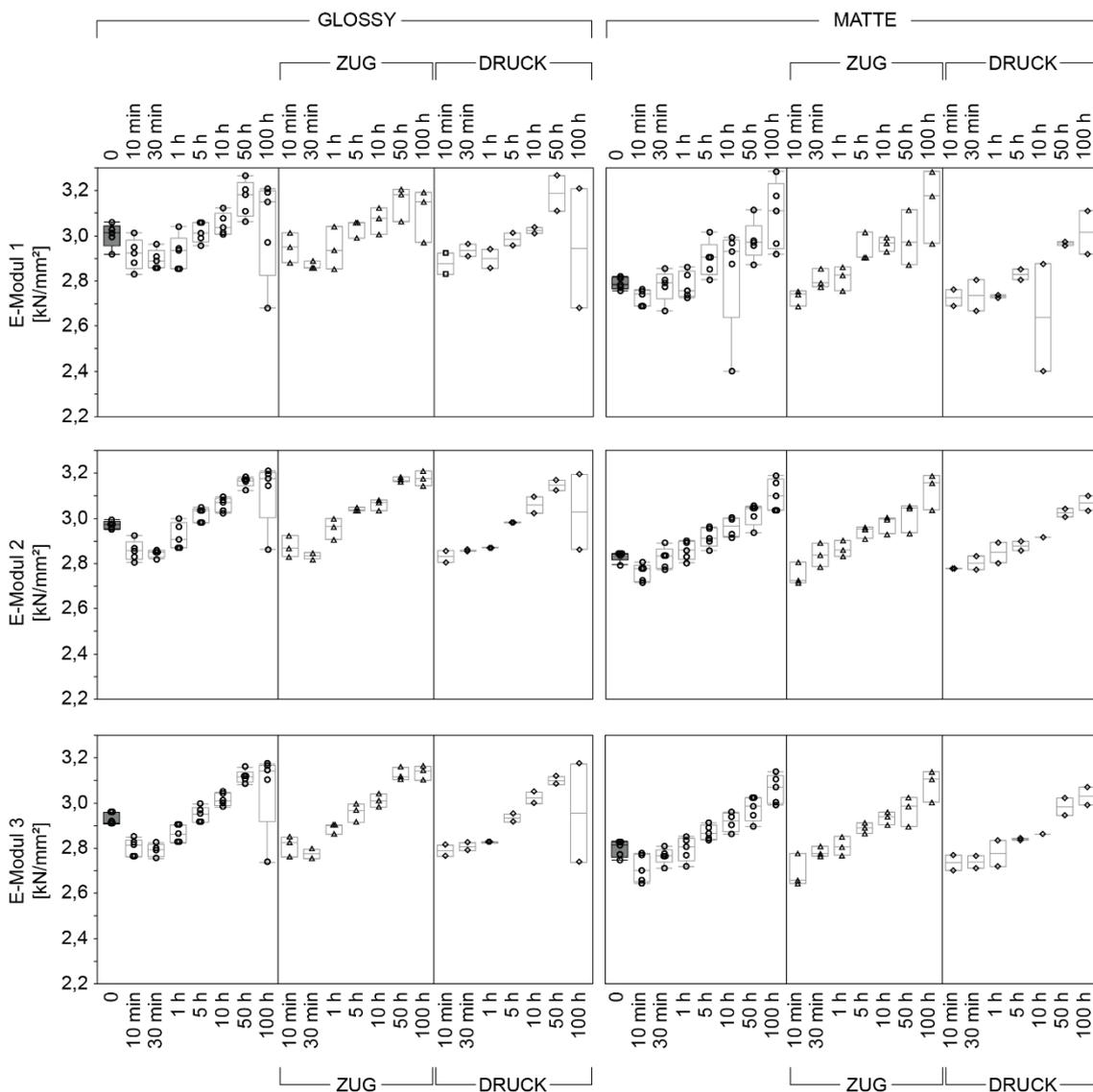


Abbildung 48 Berechnete (Biege-)E-Moduln der durch den ASO nach Norm UV-ausgelagerten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (0 h – 100 h), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung während dem Biegeversuch (Zug/Druck: Die während der UV-Belichtung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf der Zug-/Druckseite des 3-Punkt-Biegeversuchs)

Untersucht wurde ebenfalls, ob die UV-Alterung das gesamte Material gleichmäßig verändert, oder ob, zum Beispiel durch die Abschwächung der Intensität des Lichts mit zunehmender Eindringtiefe, Unterschiede zu erkennen sind. Hierzu wurden die zuvor als Bulk-Ergebnis geplotteten Werte danach unterteilt, ob die sich während der UV-Alterung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf der Zug- oder der Druckseite des Biegeversuchs befand (in den Darstellungen jeweils mit *ZUG* beziehungsweise *DRUCK* gekennzeichnet). Die während der UV-Alterung oben liegende Seite könnte durch einen höheren UV-Einfluss stärkere Änderungen aufweisen als die unten liegende Seite. Dies wird versucht zu vermeiden, indem die Proben in den UV-Kammern auf Glastischen liegen und die Seitenwände der Kammern mit Spiegeln verkleidet sind, um eine möglichst gleichmäßige Bestrahlung zu ermöglichen. Jedoch konnte ein Effekt nicht ausgeschlossen werden.

Betrachtet man das Verhalten des E-Moduls erkennt man bei kurzen Auslagerungen zunächst eine deutliche Abnahme. Nach 5 h erreicht das E-Modul an *glossy* gedruckten Proben die Werte des Ausgangsmaterials, *matte* gedruckte Proben erreichen bereits nach 30 min bis 1 h die ursprünglichen Werte. Anschließend steigt das E-Modul mit zunehmender Dauer an. Befindet sich die während der Auslagerung oben gelegene, also direkt belichtete, Seite auf der Zugseite des Druckversuchs sind tendenziell höhere E-Moduln festzustellen. Dies deutet an, dass die Belichtung bei einer Probendicke von 4 mm trotz der Transparenz der Probe (im Bereich des optisch sichtbaren Lichts) diese nicht gleichmäßig durchdringt.

Für die maximale Spannung, welche während dem Biegeversuch auftritt, lässt sich ein gleicher Trend erkennen. Diese ist in Abbildung 49 dargestellt. Zunächst nehmen die Werte der berechneten Spannungen ab, um dann nach einer Stunde (*matte*) bis fünf Stunden (*glossy*) die Werte des Ausgangsmaterials zu erreichen. Ab diesem Zeitpunkt ist eine stetige Zunahme bis zur maximalen Auslagerungsdauer von 100 h zu erkennen.

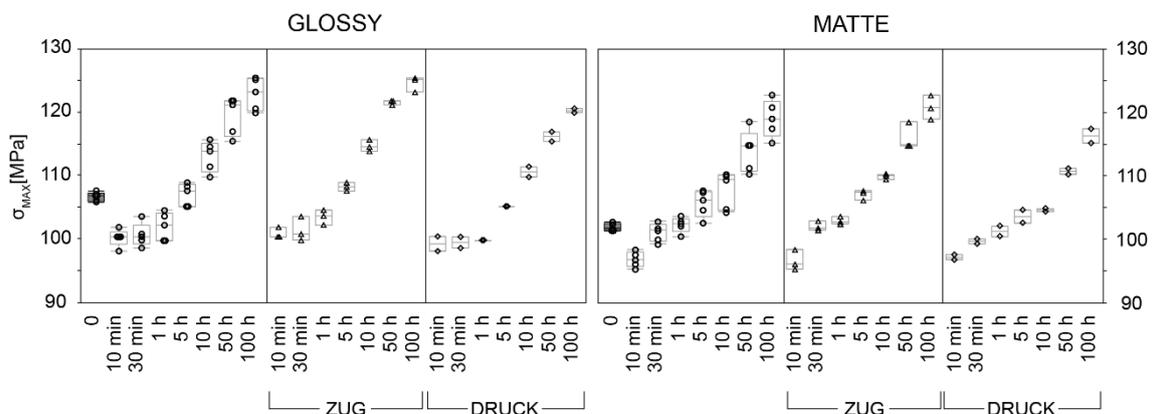


Abbildung 49 Berechnete maximale Spannung während dem Biegeversuch der durch den ASO nach Norm UV-ausgelagerten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (0 h – 100 h), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung während dem Biegeversuch (Zug/Druck: Die während der UV-Belichtung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Die maximale Biegung bis zum Bruch, dargestellt in Abbildung 50, lässt im Fall von *matte* gedruckten Proben ein zum E-Modul passendes Bild erkennen. Mit geringen UV-Einwirkungszeiten nimmt die maximale Durchbiegung zunächst zu (analog zur Abnahme des E-Moduls), um dann mit zunehmender Dauer abzunehmen. Die Abnahme bei langen Auslagerungen ist auch bei glossy gedruckten Proben zu erkennen, jedoch keine Zunahme für kurze Auslagerungszeiten. Dies könnte unter anderem darin begründet sein, dass kurz ausgelagerte Proben die maximal mögliche Durchbiegung von 15 mm im Biegeversuch zum Teil ohne ein Versagen überstehen.

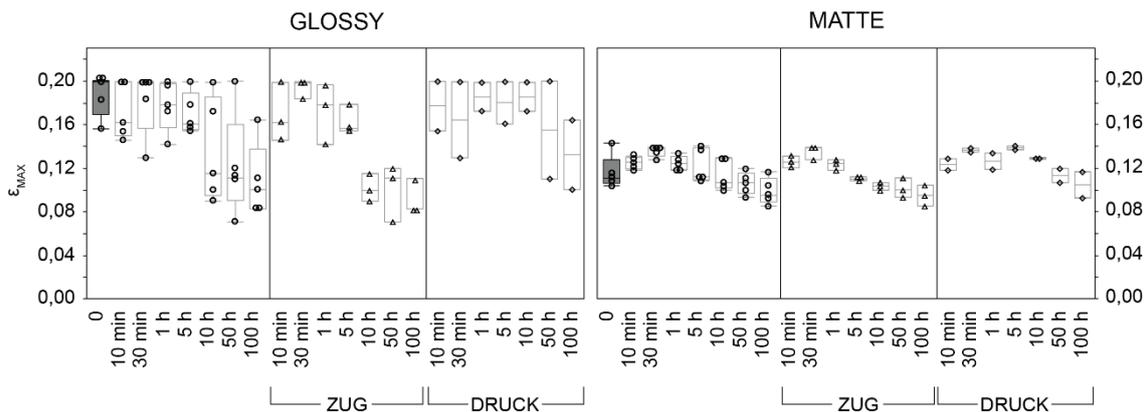


Abbildung 50 Aufgezeichnete Dehnung bis zum Bruch der durch den ASO nach Norm UV-ausgelagerten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (0 h – 100 h), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung während dem Biegeversuch (Zug/Druck: Die während der UV-Belichtung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Auslagerung im FormCure

Analog zu den Untersuchungen der durch den ASO an die UV-Norm angelehnt ausgelagerten Proben wurden ebenfalls die durch das ZeWiS in einem FormCure ausgelagerten Proben analysiert. Abbildung 51 stellt die Spannungs-Dehnung-Kurven der *glossy* und *matte* gedruckten Proben mit ihren entsprechenden Auslagerungszeiten von einer Stunde, fünf Stunden und zehn Stunden dar. Im Gegensatz zu der vorherigen Probenserie ist hier anhand der Kurven kein Trend direkt erkennbar.

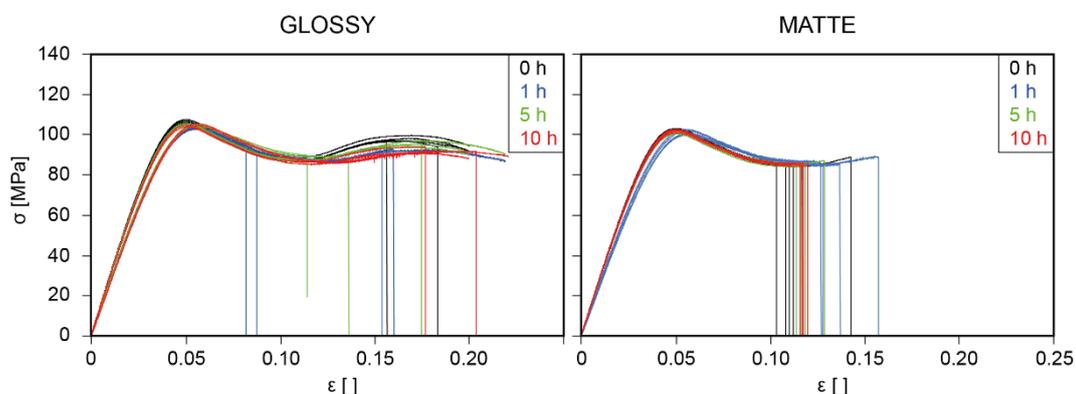


Abbildung 51 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der im Biegeversuch getesteteten durch das ZeWiS in einem FormCure UV-ausgelagerten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit der Dauer (0 h - 10 h) und des Supportmaterials während dem Druck (glossy, matte)

Lediglich das E-Modul der für eine Stunde ausgelagerten Proben scheint hier erkennbar niedriger zu sein als das der anderen Probenreihen.

Abbildung 52 zeigt die nach den drei unterschiedlichen Methoden (vgl. Seite 63) berechneten E-Moduln der ZeWiS-Probenreihen. Unabhängig von der Art der Modul-Bestimmung ist für die kurze Auslagerungsdauer von einer Stunde zunächst eine deutliche Abnahme zu erkennen. Nach fünf beziehungsweise zehn Stunden nimmt das E-Modul wieder zu, erreicht jedoch bei *glossy* gedruckten Proben nicht die Werte des ursprünglichen Materials. Untersucht man den Einfluss der Orientierung der Probe während der Belichtung stellt man fest, dass kein deutlicher Unterschied in Abhängigkeit davon, ob die belichtete Seite sich während dem Biegeversuch auf der Zug- oder auf der Druckseite befand, erkennbar ist. Diese Beobachtung kann sowohl für *matte* als auch für *glossy* gedruckte Proben gemacht werden, wobei *matte* Proben ein generell niedriges Modul aufweisen als ihre *glossy* gedruckten Gegenstücke.

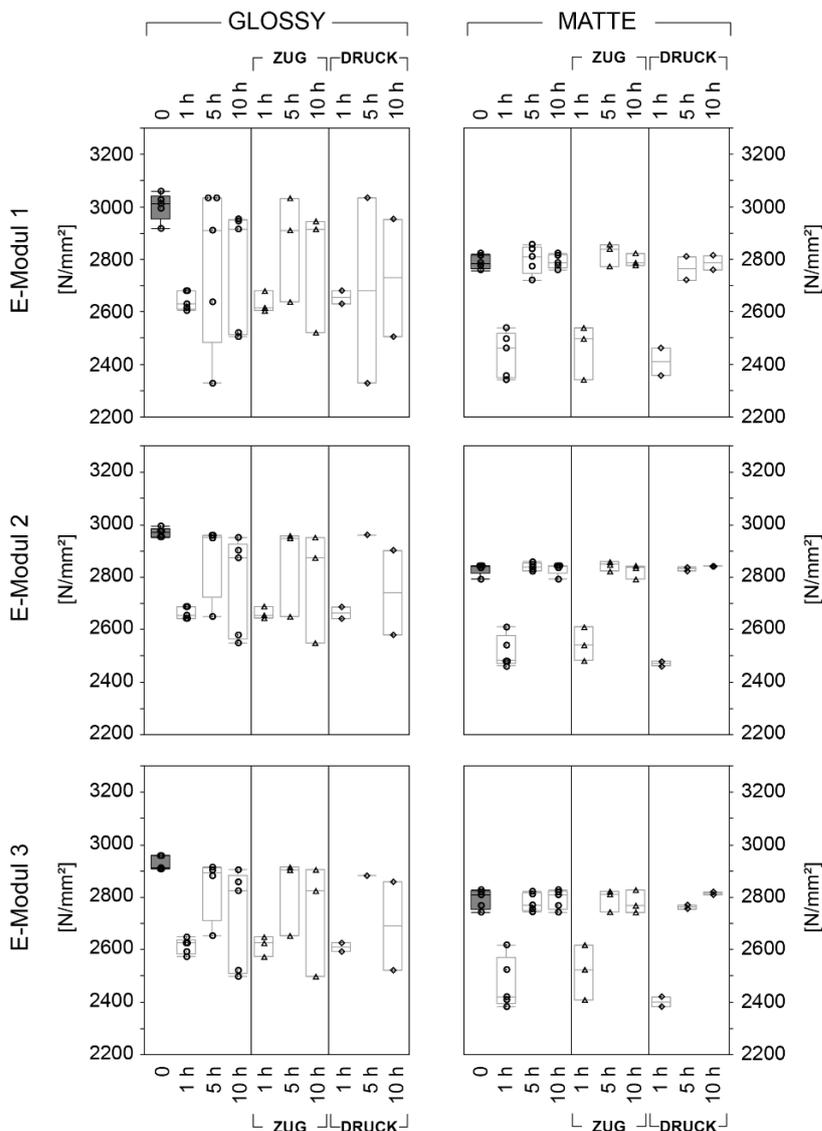


Abbildung 52 Berechnete (Biege-)E-Moduln der durch das ZeWiS in einem FormCure UV-ausgelagerten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (0 h – 10 h), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung während dem Biegeversuch (Zug/Druck: Die während der UV-Belichtung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf Zug-/Druckseite des Biege-versuchs)

Abbildung 53 zeigt die für ZeWiS-Proben ermittelten maximalen Spannungen während dem Biegeversuch. Zu erkennen ist auch hier ein Abfall der maximalen Spannung bei einer Auslagerung von einer Stunde, gefolgt von einem leichten Anstieg nach fünf respektive zehn Stunden Auslagerung. Zwischen den zwei möglichen Orientierungen (direkt belichtete Seite auf der Zugseite im Biegeversuch, direkt belichtete Seite auf der Druckseite im Biegeversuch) sind keine markanten Unterschiede zu erkennen. Beide Werte zeigen zunächst eine Abnahme, gefolgt von einer stetigen Zunahme. Wie an nach Norm ausgelagerten Proben ist auch hier zu beobachten, dass *matte* Proben niedrigere Absolutwerte aufweisen als *glossy* gedruckte Proben.

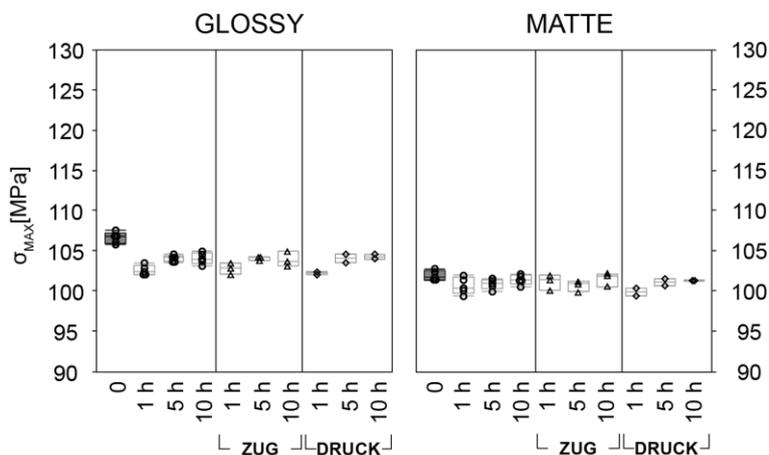


Abbildung 53 Berechnete maximale Spannung während dem Biegeversuch der durch das ZeWiS im FormCure UV-ausgelagerten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (0 h – 10 h), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung während dem Biegeversuch (Zug/Druck: Die während der UV-Belichtung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Die aus der während dem Biegeversuch aufgezeichneten Durchbiegung errechnete Dehnung der Probe wird in Abbildung 54 dargestellt. Für die dargestellten *glossy* gedruckten Proben muss erwähnt werden, dass der Nullzustand ebenfalls drei Proben aufwies, welche nicht im Rahmen des Versuches versagten. Die Tatsache, dass die Maximalwerte für den Nullzustand mit $\epsilon_{\text{MAX}} = 0.2$ niedriger liegen als die Maximalwerte der drei Auslagerungsschritte mit $\epsilon_{\text{MAX}} = 0.22$ ist damit zu begründen, dass die vier Versuchsreihen nicht in einem Messdurchgang gemessen wurden. Zwischen den einzelnen Messdurchgängen wurde dabei der Nullwert des Verfahrensweges der Quertraverse neu definiert. Der Unterschied bei der Nullwertdefinition erklärt, wieso bei den drei Auslagerungsreihen höhere maximale Durchbiegungen erreicht werden können als bei dem zuvor gemessenen Nullzustand. Unabhängig davon scheint man bei *glossy* gedruckten Proben den Trend erkennen zu können, dass mit steigender UV-Einwirkungsdauer die mögliche Durchbiegung ansteigt, wohingegen sie bei *matte* gedruckten Proben zunächst ansteigt und dann wieder leicht abfällt.

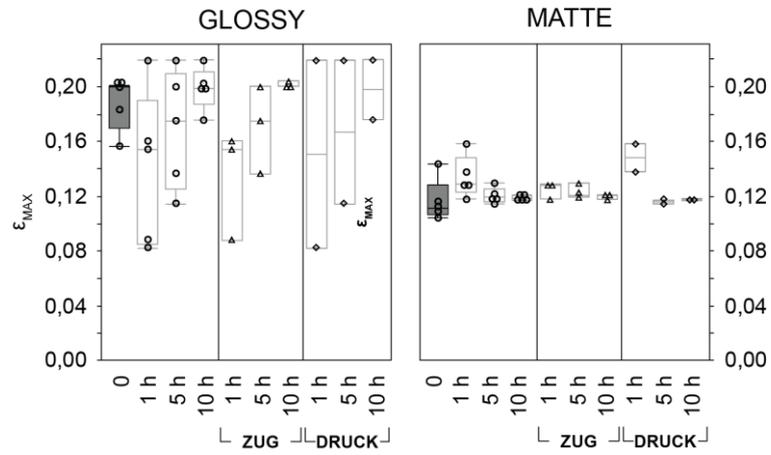


Abbildung 54 Aufgezeichnete Dehnung bis zum Bruch der durch das ZeWiS in einem FormCure UV-ausgelagerten Veroclear™-Proben in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer (0 h – 100 h), Supportmaterial (glossy, matte) und Orientierung während dem Biegeversuch (Zug/Druck: Die während der UV-Belichtung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Verschiebung des Übergangs von elastischer zu plastischer Verformung

Um der Einfluss der UV-Alterung auf den Zeitpunkt des Übergangs von elastischer zu plastischer Verformung zu untersuchen wurde die bereits zur Berechnung des E-Moduls erstellte Trendlinie verwendet und die Spannung bestimmt, bei dem das Bestimmtheitsmaß (R^2) unter einen Wert von 0.9999 fällt. Die an nach Norm ausgelagerten Proben bestimmten Werte von R^2 sind in Abbildung 55 links gegen die Spannung aufgetragen, wobei die einzelnen Auslagerungsschritte farblich getrennt dargestellt sind. Deutlich zu erkennen ist, dass R^2 bei kurzen Auslagerungsdauern von 10 min bis 5 h zunächst schneller abfällt als beim Nullzustand des Ausgangsmaterials. Mit zunehmender Dauer fällt der Wert von R^2 bei höheren Spannungen unter den Wert von 0.9999, was eine Verschiebung des Übergangs elastisch-plastisch zu höheren Spannungen bedeutet. Dieser grundsätzliche Trend ist sowohl bei *matte* als auch bei *glossy* gedruckten Proben zu erkennen. Bei *matten* Proben sind initialen die Werte zwar geringer, jedoch steigen sie mit kürzeren UV-Einwirkungszeiten schneller an. So ist nach etwa 1 h der Wert des Ausgangsmaterial erreicht, nach 5 h wird dieses bereits überschritten. Rechts dargestellt ist der Verlauf von R^2 gegen die Spannung von im FormCure nachbelichteten Proben. Auch hier ist ein anfängliches Abfallen des Wertes mit geringen Auslagerungsdauern mit anschließendem Anstieg zu erkennen. Nach 10 h sind bei *glossy* gedruckten Proben die Werte des Nullzustandes noch nicht vollständig erreicht, bei *matten* Proben hingegen schon. Auch hier steigen die Werte also an *matten* Proben schneller als an *glossy* gedruckten Proben.

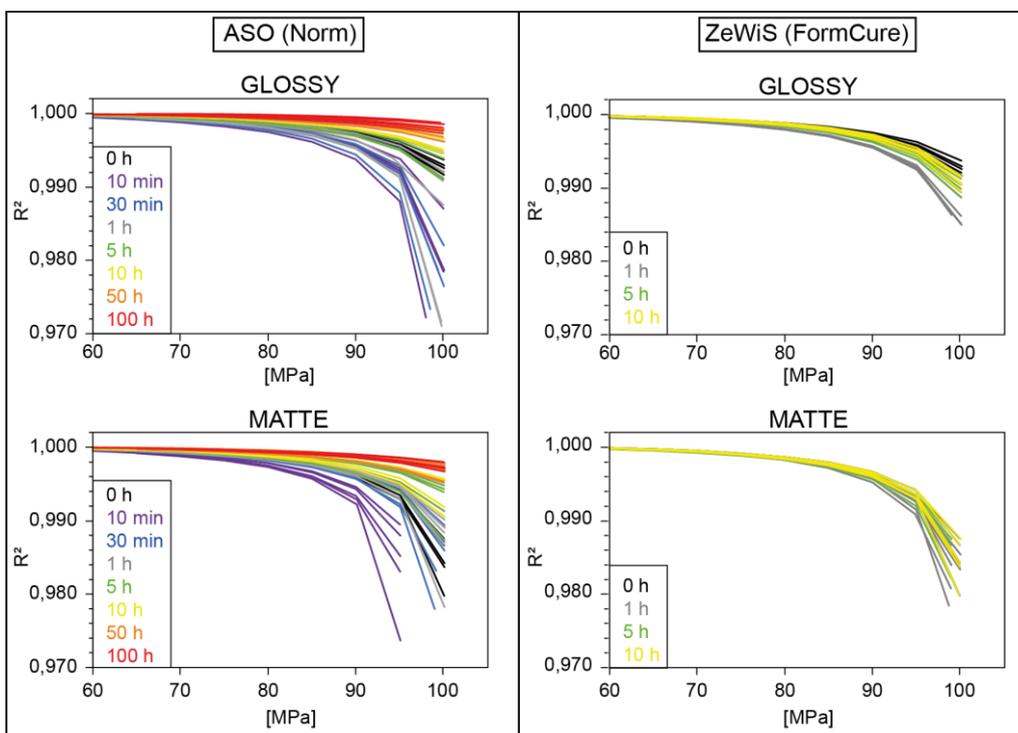


Abbildung 55 Bestimmtheitsmaß der linearen Trendlinie der Spannungs-Dehnungs-Diagramme geplotet gegen die Spannung in Abhängigkeit von UV-Auslagerungsart (Norm, ASO / FormCure / ZeWiS), Auslagerungsdauer (0 h – 100 h) und Supportmaterial (glossy, matte)

Unterteilt man diese Ergebnisse danach, ob sich die belichtete Seite während dem Biegeversuch auf der Zug- oder Druckseite oder Druckseite befand, erhält man die in Abbildung 56 links dargestellten Kurven für nach Norm alterierte Proben. Hierbei ist zu beobachten, dass sich eine Probe, deren belichtete Seite auf der Zugseite des Biegeversuchs war, länger elastisch verhält als eine Probe, deren belichtete Seite an der Druckseite war. Dieser Effekt ist für alle Zeitschritte und unabhängig von den zwei Druckmodi (*glossy / matte*) festzustellen. Dies spricht erneut dafür, dass die Intensität des UV-Lichts mit der Probendicke abnimmt und somit die während der Auslagerung untenliegenden Bereiche nicht dieselbe Intensität erfahren wie oberliegende Bereiche. Damit sind die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften aber nicht durch die ganze Probe hindurch homogen, sondern in Abhängigkeit von der Entfernung zur UV-Quelle ins Probeninnere unterschiedlich. Die so unterteilt erstellten Kurven für im FormCure ausgelagerte Proben sind in der rechts dargestellt. Man erkennt hier zwar deutlich die Verschiebung zu höheren Werten mit längerer Auslagerungsdauer, sowohl im *glossy* als auch im *matten* Druckmodus, eine Unterteilung zwischen Zug- und Druckseite wie bei nach Norm ausgelagerten Proben scheint jedoch nicht beobachtbar. Dies spricht dafür, dass bei der UV-Alterung im FormCure der generelle Effekt zwar geringer ist als im Xenotest Beta+, jedoch könnte es andeuten, dass der Intensitätsverlust des UV-Lichts in dem hierbei verwendeten Wellenlängenbereich mit der zunehmenden Probendicke weniger stark ausgeprägt ist.

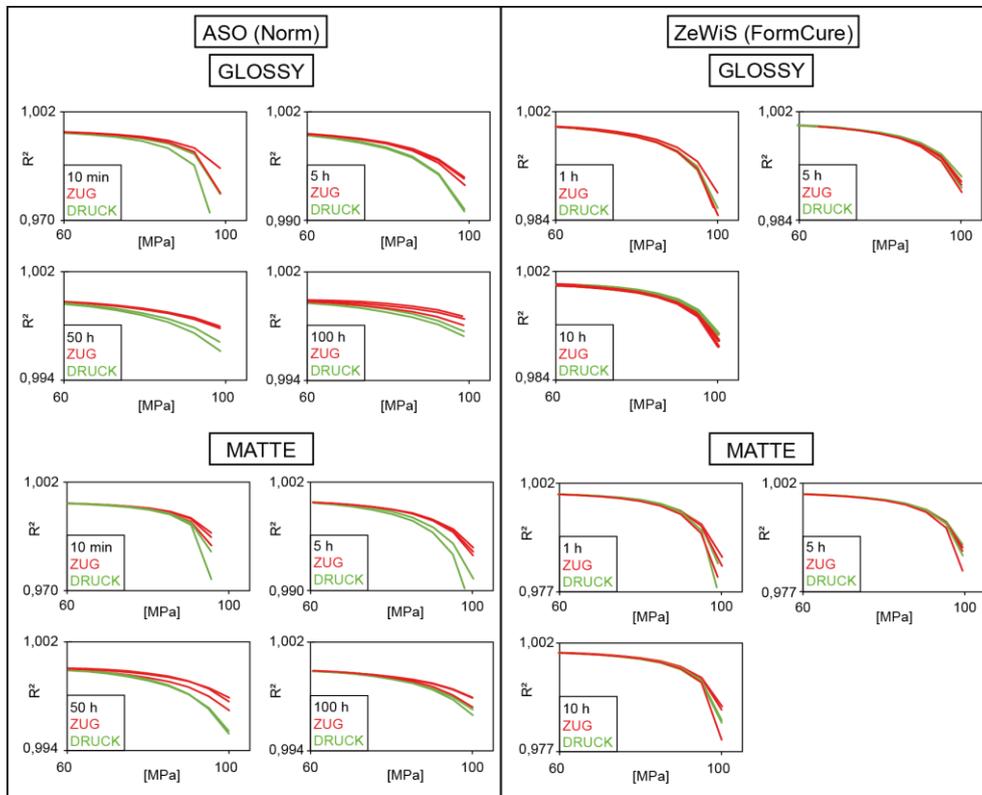


Abbildung 56 Bestimmtheitsmaß der linearen Trendlinie der Spannungs-Dehnungs-Diagramme geplottet gegen die Spannung mit zusätzlicher Unterscheidung nach der Orientierung während dem Biegeversuch (während Auslagerung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf der Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Abbildung 57 zeigt die Auslagerungszeitabhängige Änderung der Spannung, bei welcher die Trendlinie von *glossy* gedruckten Proben ein Bestimmtheitsmaß von 0.9999 unterschreitet. Wie bereits bei den bestimmten E-Moduln und der Maximalen Spannung ist zunächst eine deutliche Abnahme zu erkennen, was bedeutet, dass Proben mit kurzen Auslagerungszeiten sich bei niedrigerer Spannung beginnen plastisch zu Verformen. Zwischen fünf und zehn Stunden werden dann die Werte des Ausgangsmaterials erreicht, um anschließend weiter zu steigen. Vor allem für längere Belichtungszeiten ist bei Proben mit Normbelichtung ein deutlicher Unterschied zwischen der Zug- und Druckseite zu erkennen.

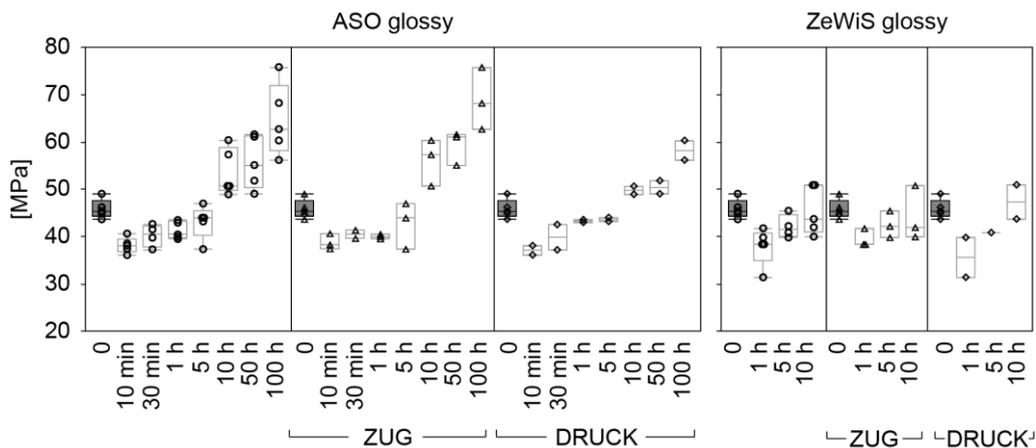


Abbildung 57 Darstellung der Spannung glossy gedruckter Proben, bei welcher die lineare Trendlinie durch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm den Wert von 0.9999 unterschreitet, in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (0 h - 100 h) und der Orientierung während dem Biegeversuch (Während der Auslagerung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf der Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Die in Abbildung 58 dargestellten Spannungswerte für *matte* gedruckte Proben spiegeln die selben Trends der *glossy* Proben wider. Jedoch ist auch hier erneut ein früheres Wiederansteigen der Werte zu erkennen, sodass die ursprünglichen Werte nach 5 h bereits überschritten werden. Zwischen der Zug- und Druckseite lassen sich bei größeren Auslagerungsdauern zudem wieder Unterschiede erkennen.

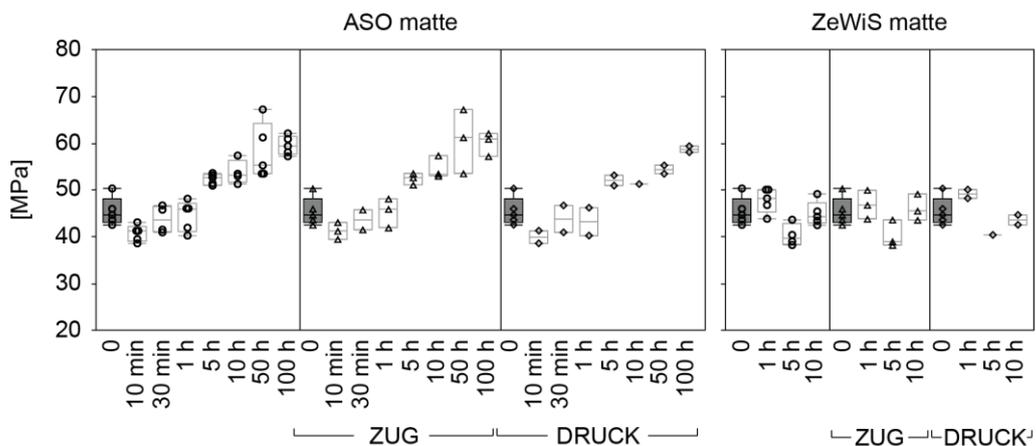


Abbildung 58 Darstellung der Spannung matte gedruckter Proben, bei welcher die lineare Trendlinie durch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm den Wert von 0.9999 unterschreitet, in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (0 h - 100 h) und der Orientierung während dem Biegeversuch (Während der Auslagerung der Strahlungsquelle zugewandte Seite auf der Zug-/Druckseite des Biegeversuchs)

Einfluss kurzzeitiger Wärmeenergie

Da nicht exakt bestimmt werden konnte, ob die zuvor beobachteten Effekte wie die Abnahme des E-Moduls oder die Zunahme der Durchbiegung bei kurzen UV-Auslagerungsdauern ausschließlich auf den Einfluss des UV-Lichts zurückzuführen waren, wurde mit dem Einfluss kurzzeitiger Wärme ein weiterer möglicher Faktor untersucht. Hierzu wurde eine Serie von fünf Proben für 10 Minuten in einem Wärmeschrank bei 40 °C gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Getestet wurde diese Probenserie sieben Tage später, was in etwa der Zeitdifferenz zwischen der UV-Auslagerung in den Prüflaboren und dem Testen der Proben entsprach. 40 °C wurde gewählt, da die Probenraumtemperatur im Xenotest Beta+ bei 38 °C lag.

In Abbildung 59 dargestellt sind die Spannungs-Dehnungskurven sowie die berechneten E-Moduln, maximale Spannungen und maximale Dehnungen der drei Reihen. Verglichen wurde der Ausgangszustand mit den zwei ausgelagerten Probenserien (10 min Wärme, 10 min Wärme + UV). An der Steigung der Kurven ist zu erkennen, dass die UV-ausgelagerten Proben im elastischen Bereich ein anderes Verhalten zeigen wie das Ausgangsmaterial und die Wärmeproben. Im plastischen Bereich scheinen die Wärmeproben sich anschließend eher wie UV-Proben zu verhalten. Die zuvor beobachteten E-Modul Änderungen sind demzufolge nicht durch den Wärmeeinfluss zu erklären, sondern tatsächlich Folge der UV-Einwirkung.

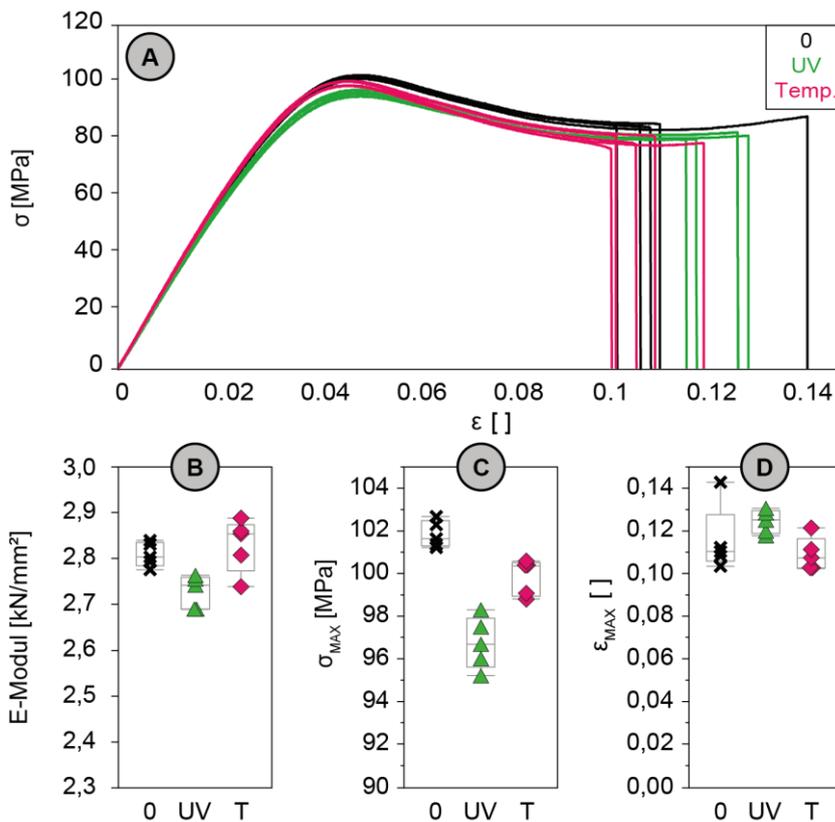


Abbildung 59

A: Spannungs-Dehnungs-Kurven von nicht veränderten Biegeproben (0), 10 min UV-gealterten Proben (UV) und 10 min wärmebehandelten Proben (Temp.);
B: ermittelte E-Moduln;
C: berechnete maximale Spannung während des Biegeversuchs;
D: Dehnung bis zum Bruch

Härteänderung durch UV-Einfluss

Um weitergehende Information hinsichtlich des Effekts von UV-Licht auf die mechanischen Eigenschaften zu erlangen wurden an den gealterten Proben Härtemessungen vorgenommen. In Abbildung 60 dargestellt sind Härtemessungen an der Probenober- und unterseite *glossy* gedruckter Proben, unterteilt danach, wie die Probe im UV-Licht nachbehandelt wurde (nach Norm: ASO, im FormCure: ZeWiS) und danach, ob die jeweilige Seite sich während der Belichtung auf der UV-zugewandten oder der UV-abgewandten Seite befand (der Belichtung direkt zugewandt: ASO/ZeWiS, auf der abgewandten Seite: ASO*/ZeWiS*). Für die Ausgangszustände (0) kann hierbei kein wesentlicher Unterschied zwischen Ober- und Unterseite beobachtet werden.

Für alle Reihen ist mit zunehmender Auslagerungsdauer ein Ansteigen der Härte zu beobachten. Ein initiales Abfallen der Härte, vergleichbar mit dem Abfallen der maximalen Spannung und des E-Moduls, kann nicht beobachtet werden. Dies könnte an der relativ hohen Streuung der Werte liegen. Diese Streuung macht vor allem bei ZeWiS-Probenserien mit ihrem großen Bereich der Überlappung eine Aussage schwierig, wobei auch hier tendenziell eine Zunahme erkennbar scheint.

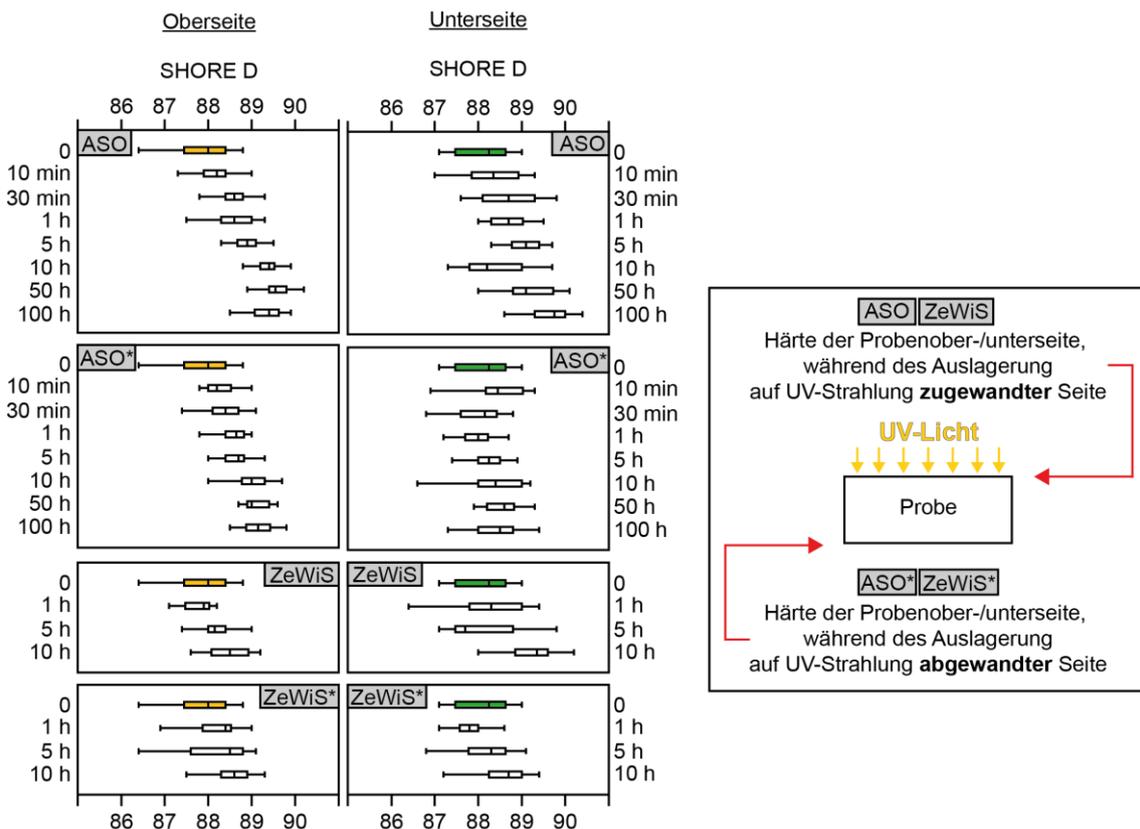


Abbildung 60 Shore-D-Härtemessungen an glossy gedruckten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (0 h – 100 h) der Auslagerungsart (Norm – ASO, FormCure – ZeWiS) und der Orientierung der Probe während der Auslagerung (getestete Seite der Strahlungsquelle zu- oder abgewandt)

In Abbildung 61 sind die Härte­werte von *matte* gedruckten Proben dargestellt. Zwischen der Ober- und der Unterseite ist bereits im Initialzustand (0) ein deutlicher Unterschied beobachtbar, wobei die Oberseite im Mittelwert um etwa 1 Shore weicher ist. Betrachtet man das Verhalten der Oberseite mit zunehmender UV-Einwirkungsdauer erkennt man für ASO Proben eine deutliche Zunahme der Härte, wenn die direkt belichtete Seite getestet wird. Befindet sich die Seite während der Belichtung auf der abgewandten Seite (ASO*) steigt die Härte weniger stark. Für kurze Auslagerungszeiten kann eine Abnahme der durchschnittlichen Härte beobachtet werden. Diese liegt jedoch im Bereich der relativen großen Streuung, die Aussagekraft muss hier also hinterfragt werden. Für alle ZeWiS-Probenreihen sind eher Härteabnahmen als Zunahmen im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu beobachten.

Auch bei Betrachtung der Probenunterseite ist bei geringen Dauern der normausgelagerten Proben eine Abnahme der Härte zu erkennen, welche aufgrund der Streuung ebenfalls hinterfragt werden muss. Generell ist mit zunehmender Dauer eine Zunahme der Härte zu beobachten, die geringer ausfällt wenn die Seite lichtabgewandt in der Belichtungskammer liegt.

Während sich auf der direkt belichteten Seite im FormCure (ZeWiS) im Durchschnitt keine Änderung zeigt nimmt die Härte auf der lichtabgewandten Seite tendenziell ab.

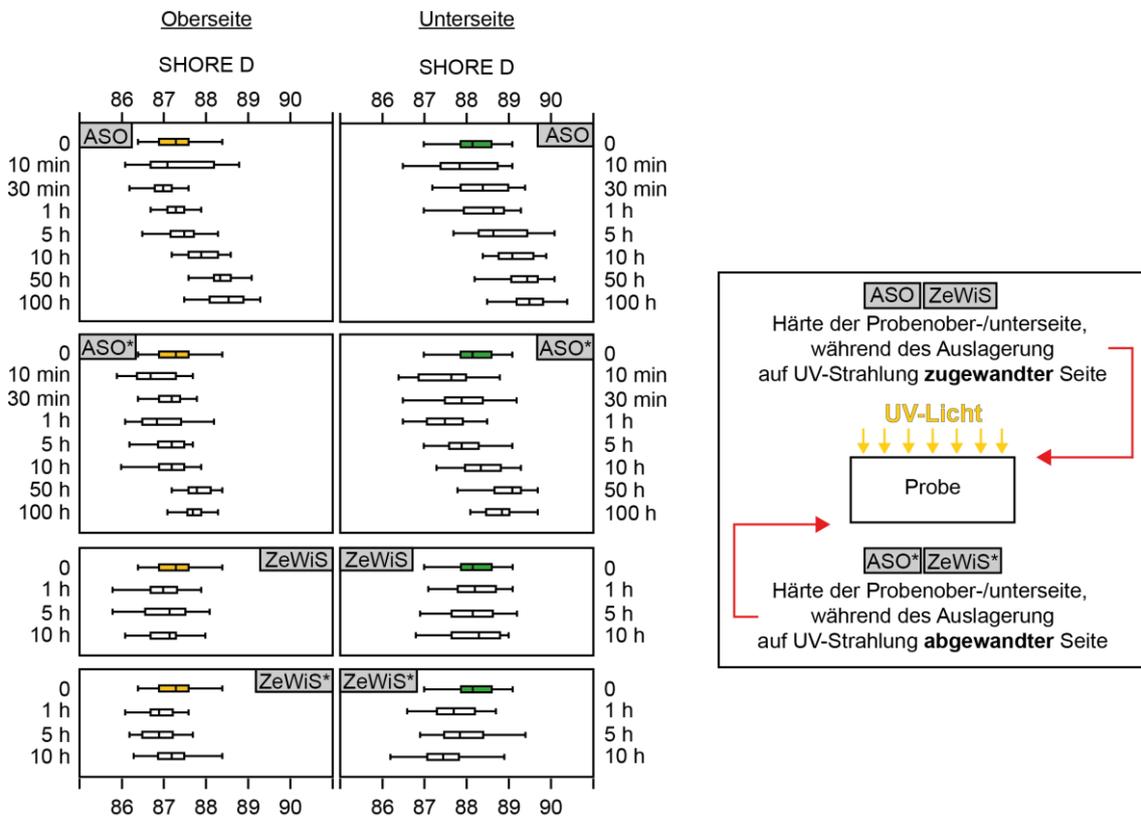


Abbildung 61 Shore-D-Härtemessungen an matte gedruckten VeroClear™-Proben in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (0 h – 100 h) der Auslagerungsart (Norm – ASO, FormCure – ZeWiS) und der Orientierung der Probe während der Auslagerung (getestete Seite der Strahlungsquelle zu- oder abgewandt)

Validierung der Härtemessungen

Um auszuschließen, dass die durchgeführten Messungen durch Oberflächeneffekte, zum Beispiel durch potentiell anhaftende Restharze, verfälscht wurden, wurde untersucht, wie tief die Prüfnadel im Shore D-Verfahren bei einer ungefähren Härte von 90 Shore tatsächlich in die Probe eindringt. Die mittels Laserscanningmikroskopie erhaltenen Bilder zur Vermessung eines Einstiches an einer realen Probe sind in Abbildung 62 gegeben.

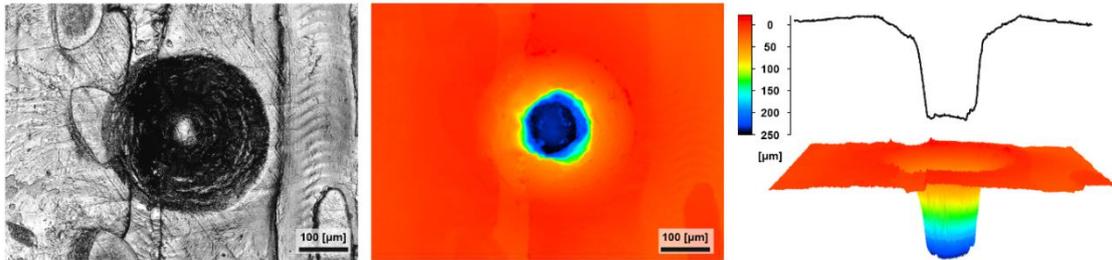


Abbildung 62 links: Laserscanning Bild der Eindruckstelle des der Shore-Härtenadel in Echtfarbdarstellung; Mitte: Topographische Falschfarbendarstellung der Eindruckstelle, rechts: Höhenprofil sowie 3D-Ansicht der Einstichstelle mit einer maximalen Tiefe von etwa 0.2 mm

Deutlich zu erkennen im Echtfarbbild (links) sind die Oberflächenrauigkeiten der Probe sowie der zentrale Einstichpunkt der Messnadel. Im Falschfarbenbild (Mitte) sowie der überhöhten Darstellung unten rechts und dem Profilschnitt quer durch die Einstichstelle erkennt man, dass die Nadel circa 220 μm tief in die Probe eindringt. Somit kann mit relativ hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, dass ein Oberflächeneffekt die Messwerte signifikant verändert hat. Bei der Betrachtung der Absolutwerte der Shore-Härte muss dennoch beachtet werden, dass alle Werte etwa 3 % oberhalb der tatsächlichen Materialhärte liegen dürften. Diese These lässt sich anhand des Vergleichs des Prüfgeräts mit normierten Proben belegen (vgl. Kapitel 4.1.3).

Röntgendiffraktometrie

Analog zur Röntgendiffraktion an transparentem VeroClear™ und schwarzen VeroBlackPlus™-Material (siehe Seite 65) wurden die unterschiedlich lange im UV-Licht gealterten Proben ebenfalls im Röntgendiffraktometer untersucht, um mögliche Kristallinitätsänderungen zu bestimmen. Auch hierbei zeigte sich kein Unterschied in den Diffraktogrammen zwischen den einzelnen Proben bis zu einer maximalen Auslagerung von 1000 Stunden. Alle festgestellten Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften beruhen also nicht auf einer etwaigen Änderung der Kristallinität des Materials, welche sich durch eine Abnahme der Halbwertsbreite der Reflexe äußern würde, sondern auf einer chemischen Änderung der Polymere.

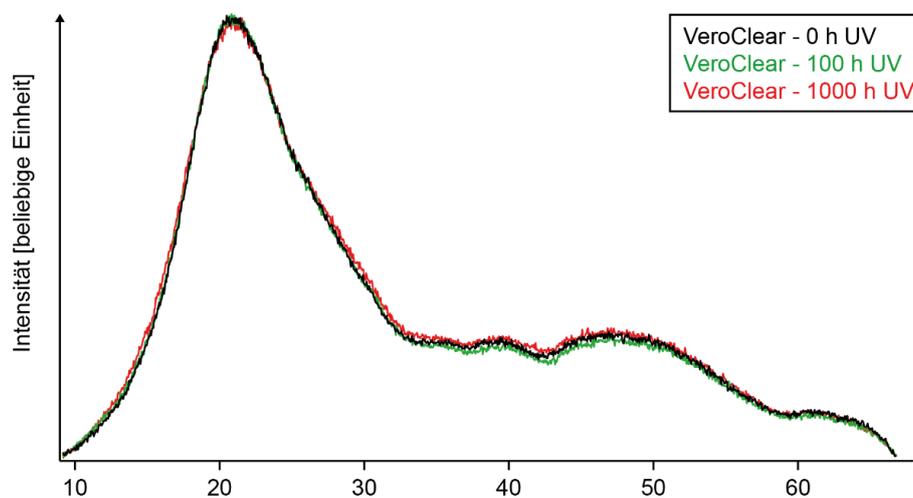


Abbildung 63 Diffraktogramme von nicht alterierten sowie von 100 h beziehungsweise 1000 h im UV-Licht nach Norm ausgelagerten VeroClear™-Proben; zwischen den Proben sind keine Unterschiede im Hinblick auf die Halbwertsbreite des Hauptreflexes zu erkennen

Ramanspektroskopie

Ramanspektren, dargestellt in Abbildung 64 1, von für maximal 100 h gealterten Proben zeigen nur kleine Unterschiede zu Spektren frisch gedruckter Proben. Einige Banden, zum Beispiel bei 685 cm^{-1} (A), 972 cm^{-1} (B) und 1680 cm^{-1} (C) sind nach 100 h UV-Einfluss nicht mehr vorhanden. Zudem ändert sich das Verhältnis der Banden bei 1600 bis 1645 cm^{-1} (C). Dies lässt darauf schließen, dass Bestandteile des VeroClear™-Körpers durch eine Einwirkung zusätzlichen UV-Lichts zerstört werden. Korrigiert man hierbei um den Untergrund kann man erkennen, dass die Banden bei 1640 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} deutlich abnehmen. Das Abnehmen der Banden, die den Schwingungen von C=C-Doppelbindungen entsprechen [96], lässt vermuten, dass diese Bindungen während des UV-Einflusses aufgebrochen werden. Die vermutlich bei der Polymerisation neu entstehenden Bestandteile scheinen eine stärkere Raman-Fluoreszenz bei Verwendung eines 785 nm Lasers zu erzeugen, was den generell höheren Untergrund der 100 h-Proben erklären würde. Aufgrund der Komplexität der Spektren und der nicht bekannten Zusammensetzung des Materials konnte eine exakte Zuordnung der einzelnen Banden nicht vollständig erfolgen.

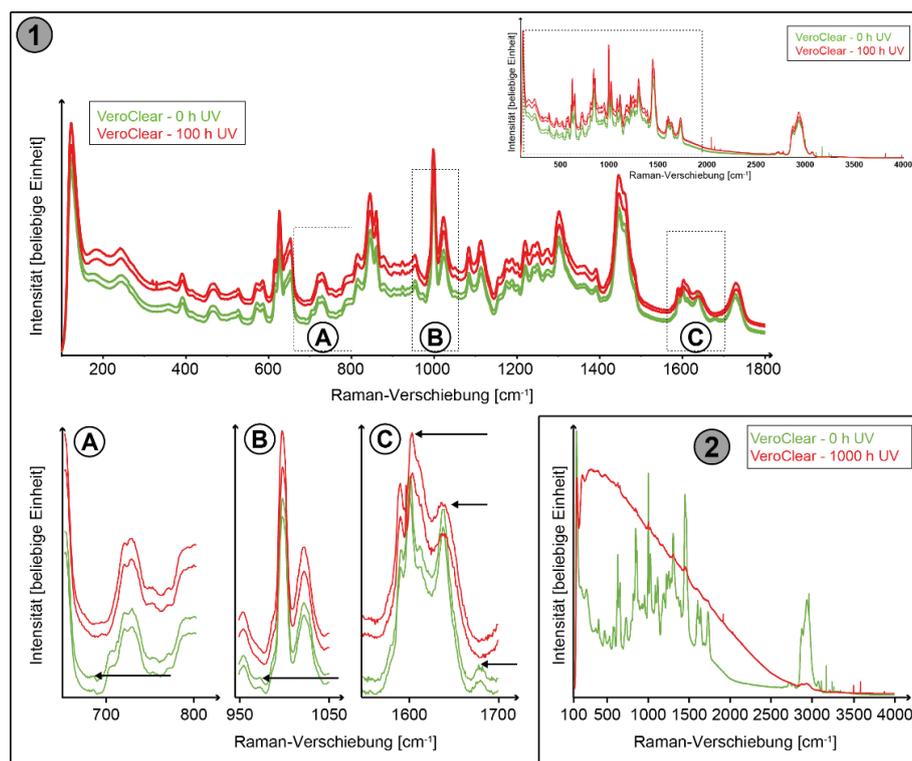


Abbildung 64 1: Ramanspektren von UV-gealterten und nicht gealterten VeroClear™-Proben; die Abnahme der Banden bei 1640 bzw. 1610 cm^{-1} lässt auf eine Abnahme an C=C-Doppelbindungen schließen; deutlich zu erkennen ist ein ansteigender Untergrund aufgrund erhöhter Fluoreszenz mit zunehmender UV-Alteration; **2:** nach 1000 h Alteration kann mit dem 785 nm Laser kein auswertbares Spektrum mehr gewonnen werden

Messungen an Proben, welche für 1000 h UV-Licht ausgesetzt waren, weisen unter Verwendung eines 785 nm Lasers eine so hohe Fluoreszenz auf, dass ein Spektrum beinahe nicht mehr zu erkennen ist. Dies könnte darin begründet sein, dass die während

der Polymerisation neu entstandenen Moleküle tatsächlich für die Erhöhung des Untergrundes bei 100 h-Proben verantwortlich sind, da diese nach 1000 h weiter anteilig zunehmen müssten. Vermieden werden könnte dieses Phänomen durch die Verwendung eines 1064 nm Lasers, welcher generell niedrigere Fluoreszenzen erzeugt [97].

Innerhalb eines Auslagerungsschrittes konnten in den Proben keine lokalen Unterschiede festgestellt werden. So konnten beispielsweise auf der Unter- und Oberseite einer 100 h Probe sowie bei einem Linescan durch die gesamte Probendicke keine eindeutigen Unterschiede zwischen Spektren beobachtet werden.

Infrarotspektroskopie

Zu einem besseren Verständnis der chemischen Materialänderungen über die Ramanspektroskopie hinaus wurden gealterte Proben ebenfalls mittels ATR-Infrarot-Spektroskopie analysiert. Dies sollte vor allem das Problem der hohen Fluoreszenz von Proben mit 1000 h Auslagerungsdauer umgehen. Um auszuschließen, dass eine potentielle Probeninhomogenität die Auswertung von Banden und Intensitätsverhältnissen beeinflusst wurden auf jeder Probe fünf Punkte gemessen. Die dabei gewonnenen Spektren sind in Abbildung 65 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind in der Gesamtdarstellung die Banden einer fundamentalen OH-Streckschwingung bei 3328 cm^{-1} sowie ein Rest von atmosphärischem CO_2 bei 2341 cm^{-1} . Des Weiteren kann man bei 1723 cm^{-1} die charakteristische Streckschwingung der C=O Carbonyl-Verbindung beobachten.

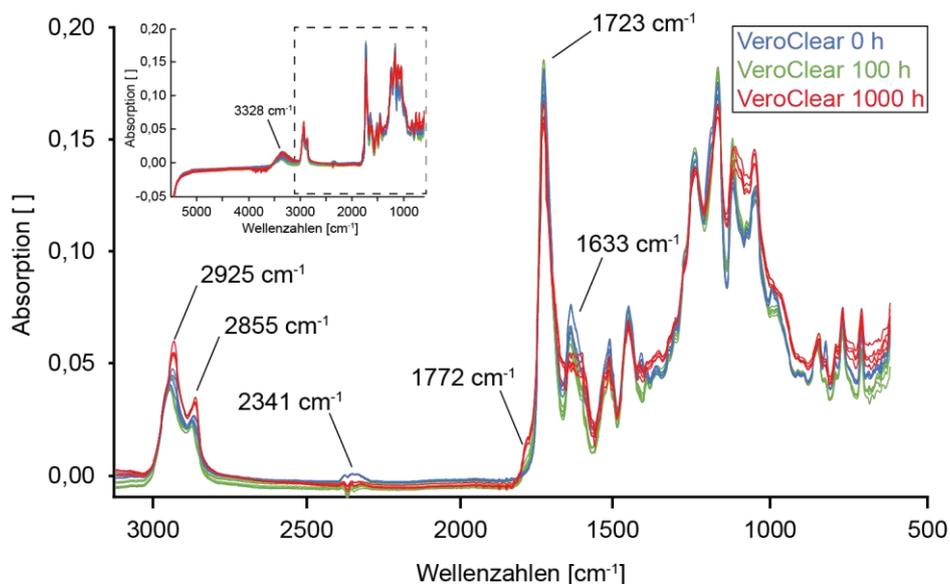


Abbildung 65 ATR-IR-Spektrum von UV-gealterten und nicht gealterten VeroClear™-Proben; 1633 cm^{-1} Bande der C=C-Doppelbindungen des Monomers; 1723 cm^{-1} entspricht C=O-Carbonyl-Bande; $2925 - 2855\text{ cm}^{-1}$ Banden der CH_2 -Schwingungen; 1772 cm^{-1} Bande einer sich bildenden Lactongruppe; 2341 cm^{-1} zeigt Reste von atmosphärischem CO_2

Diese chemische Bindung sollte sich durch Prozesse der Photopolymerisation nicht ändern und kann deshalb als Referenz zum Überprüfen der Spektren herangezogen werden [98]. Bei unseren Messungen ist eine leichte Abnahme der Absorption der Bande nach 1000 h zu erkennen. Bei 1633 cm^{-1} ist die Bande der C=C-Doppelbindung der während der Photopolymerisation umgesetzten Acrylatgruppe zu finden [99]. Deutlich zu erkennen ist hier ein Trend zu einer niedrigeren Intensität mit längerer UV-Einwirkdauer.

Man kann davon ausgehen, dass eine Abnahme der Intensität der C=C-Bande bedeutet, dass das Material durch zusätzlichen UV-Einfluss weiter polymerisiert [100, 101]. Unter der Annahme, dass bei einer vollständigen Polymerisation keine C=C-Bande mehr zu beobachten sein dürfte [101], kann man die These aufstellen, dass das Material selbst nach 1000 h zusätzlichem UV-Einfluss Doppelbindungen aufweist, welche durch Kettenverlängerung umgesetzt werden könnten. Diese These würde jedoch voraussetzen, dass in der unbekanten Materialzusammensetzung keine weiteren Bestandteile mit C=C-Doppelbindungen vorhanden sind.

Die bei 2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} erkennbaren Banden entsprechen den asymmetrischen und symmetrischen Schwingungen der CH_2 -Bindungen der Methylengruppe [102], welche mit zunehmendem UV-Einfluss, auch unter Berücksichtigung des noch herauszurechnenden Untergrundes, zuzunehmen scheint. Diese Zunahme der Intensität wurde in der Literatur mit der fortschreitenden Polymerisation korreliert, welche sich auf die Intensität der CH_2 -Schwingungen auswirkt [103]. Dies würde die auf die Abnahme der C=C-Bande gründende Annahme stützen, dass das Material selbst nach 1000 h zusätzlichem UV-Einfluss noch weiter polymerisiert und keine Abbruchreaktion stattgefunden hat. Der hierbei erkennbare leichte Shift der Maxima hin zu kleineren Wellenzahlen könnte mit einer abnehmenden Bindungsenergie der CH_2 -Bindung mit fortschreitender Polymerisation zu begründen sein. Da nicht bekannt ist, um welches Polymer es sich exakt handelt, soll dies exemplarisch mit (Poly-)Ethylen erklärt werden. Der Abstand zwischen C und H in der $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ -Konfiguration des Monomers Ethylen mit einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen beträgt 108.6 pm [104, 105], in der $[\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2]$ -Konfiguration des aus der Aneinanderreihung der Ethylen-Gruppen entstehenden Polyethylen ohne die Kohlenstoff-doppelbindung 110 pm [106, 107]. Da ein größerer Abstand eine niedrigere Bindungsenergie zur Folge hat, beziehungsweise eine niedrigere Bindungsenergie den Abstand erhöht [108] könnte dies den Versatz in den Intensitätsmaxima der IR-Spektren erklären. Zu diesem allgemeinen „kurze Bindungen sind stärkere Bindungen“-Grundsatz sind Ausnahmen bekannt [109], welche der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollten, hier jedoch nicht weiter diskutiert werden.

Die bei 1772 cm^{-1} erkennbare Bildung einer Schulter an der Carbonylbande könnte auf die Entstehung einer Lactongruppe hinweisen [110].

Die hier gewonnenen Ergebnisse, welche aus Literatur über Untersuchung unterschiedlicher Polymere gewonnen und auf die nicht näher bekannte Zusammensetzung des VeroClear™s übertragen wurden, scheinen grundsätzlich eine fortschreitende Polymerisation der frisch gedruckten Proben zu beschreiben und könnten belegen, dass es sich bei dem dominanten Alterungsmechanismus um eine Molekülvergrößerung durch weitere Vernetzung handelt und nicht um eine Molekülverkleinerung durch Kettenbruch. Bei einem Kettenbruch als Alterungsmechanismus ist laut Literatur bei unterschiedlichsten Polymeren ein generelles Abnehmen der Intensitäten der meisten Banden zu erwarten (z.B. [111, 112, 113]). Zudem könnte laut Literatur bei einem dominanten Kettenbruch ein relatives Ansteigen der Carbonyl-Banden (bei 1723 cm^{-1}) zu erwarten sein [114], welches in unseren Daten ebenfalls nicht zu erkennen ist. Diese Hypothese der Kettenverlängerung könnte durch Bestimmung der polymeren Molmasse untermauert werden.

Zusammenfassung

In mechanischen Untersuchungen mittels Biegeversuchen konnte gezeigt werden, dass sich das Materialverhalten von VeroClear™ in Abhängigkeit von der Dauer eines zusätzlichen UV-Einflusses ändert. Dabei findet mit zunehmender Auslagerungszeit bis zu einer getesteten Maximaldauer von 100 h eine Versprödung des Materials statt, welche sich in höheren maximalen Spannungen sowie E-Moduln und niedrigeren maximalen Dehnungen in den Biegeversuchen zeigt.

Interessant hierbei ist, dass zu Beginn der Auslagerung, also nach kurzen Zeiten, ein gegenteiliger Effekt, eine Verringerung der Materialsteifigkeit, beobachtet werden kann. Dieser ist sowohl im Biegeversuch als auch über die Bestimmung der Materialhärte zu beobachten. Dieses Verhalten konnte aber nicht, wie zunächst vermutet, über einen kurzzeitigen Temperatureinfluss erklärt werden, welcher bei der UV-Belichtung durch die UV-Quellen in der Probenkammer auf die Probe einwirkt. Die genaue Ursache für diesen Effekt konnte im Rahmen der Arbeit nicht ermittelt werden.

Auch der Übergang von elastischer zu plastischer Verformung, hier annäherungsweise dargestellt durch ein Abfallen des Bestimmtheitsmaß einer linearen Trendlinie im Spannungs-Dehnungs-Diagramm unter einen Wert von 0.9999, verschiebt sich mit zunehmender Dauer des UV-Einflusses zu höheren Spannungen.

Bezogen auf die Eigenschaften eines potentiellen Bauteils lässt sich aus diesen Ergebnissen folgern, dass man durch eine nachträgliche UV-Belichtung des gedruckten Körpers, welche im Poly Jet-Druck als einstufiger Druckprozess eigentlich nicht vorgesehen ist, die Materialbeständigkeit durch eine höhere Polymerisationsrate sowohl positiv als auch negativ beeinflussen kann. Muss das Bauteil flexibel sein und hohen Dehnungen beziehungsweise Biegungen standhalten ist eine nachträgliche Belichtung – oder ein längerfristiger Einsatz in einem Bereich erhöhter UV-Exponierung – kontraproduktiv. Wird jedoch eine erhöhte Kriechfestigkeit sowie maximale Festigkeit des Bauteils verlangt, kann dies über die Belichtung beeinflusst werden.

Im Vergleich zu PMMA muss gesagt werden, dass der Vergleich nur für die initialen Eigenschaften aufgestellt werden kann (und auch hier nur zum Teil, vgl. Kapitel 6.3.1), da PMMA selbst nach 25 Jahren Freibewitterung nur minimale Unterschiede hinsichtlich der mechanischen und optischen Eigenschaften aufweist [115].

6.3.4 Mechanische Eigenschaften unter erhöhten Temperaturen

Mit zusätzlicher UV-Auslagerung nach Norm

Ein Vergleich des Wärmeverhaltens glossy gedruckter und nach Norm ausgelagerten Proben ist in Abbildung 66 links gegeben. Die drei Y-Achsen zeigen dabei die Temperatur, die konstant gehaltene Kraft und die Durchbiegung der Probe. Temperatur- und Kraft-Kurven wurden nicht beschriftet, da sie lediglich die gleichmäßige Belastung der sechs Probenreihen verifizieren sollen. Zu beobachten ist, dass die Durchbiegung bei 40 °C von etwa 1 mm / 150 min an dem Ausgangsmaterial auf 0.1 mm / 150 min nach 100 h gealtertem Material abnimmt.

Abbildung 66 rechts zeigt das Wärmeverhalten matte gedruckter Proben, welche nach Norm belichtet wurden. Zu beobachten ist, dass matte gedruckte Proben bei 40 °C generell stärker kriechen als ihre glossy gedruckten Gegenstücke. Mit zunehmenden Auslagerungszeiten nähern sich die zwei Serien zwar an, dennoch ist selbst nach 100 h UV-Auslagerung die Durchbiegung bei matten Proben noch höher.

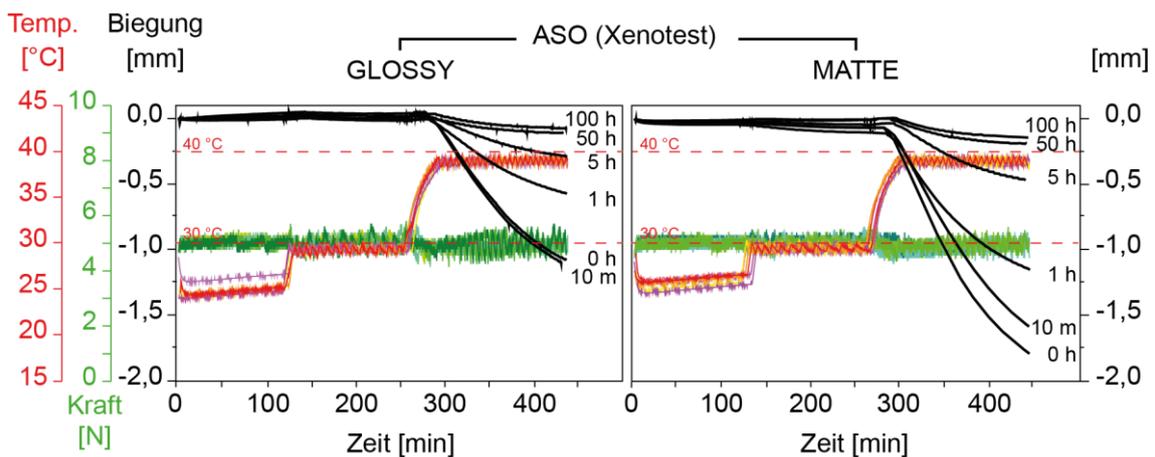


Abbildung 66 Darstellung des Wärmeverhaltens nach Norm UV-ausgelagerter Veroclear™-Proben im Biegeversuch unter gleichbleibender Belastung (5N) bei zunehmender Temperatur (RT, 30 °C, 40 °C) in Abhängigkeit der Dauer der zusätzlichen UV-Belichtung (0 h – 100 h) und des Supportmaterials während dem Druck (matte, glossy); deutlich zu erkennen ist die geringere Durchbiegung bei erhöhten Temperaturen mit zunehmender UV-Auslagerungsdauer

Zu beobachten ist zudem, dass bei glossy gedruckten Proben die Durchbiegung bei kurzer Auslagerung zunächst zunimmt, wobei sie bei matten Proben direkt abnimmt. Diese Beobachtung muss aufgrund der geringen Statistik von nur einer Probe jedoch kritisch hinterfragt werden.

Mit zusätzlicher UV-Auslagerung im FormCure

Abbildung 67 links stellt das Wärmeverhalten von im FormCure ausgelagerten, glossy gedruckten Proben dar. Zu erkennen ist, dass die Durchbiegung bei 40 °C sowohl bei der für 1 h als auch bei der für 10 h UV-ausgelagerten Probe zunächst zunimmt. Nach einer zehnstündigen Auslagerung nähert sich der Wert jedoch wieder dem Ursprungsmaterial an. In Abbildung 67 rechts sind analog die Werte für matte gedruckte

Proben geplottet. Obwohl die absoluten Werte deutlich größer sind als bei glossy gedruckten Proben erkennt man, dass sie mit dem zusätzlichen UV-Einfluss direkt abnehmen, anstatt zuerst zuzunehmen.

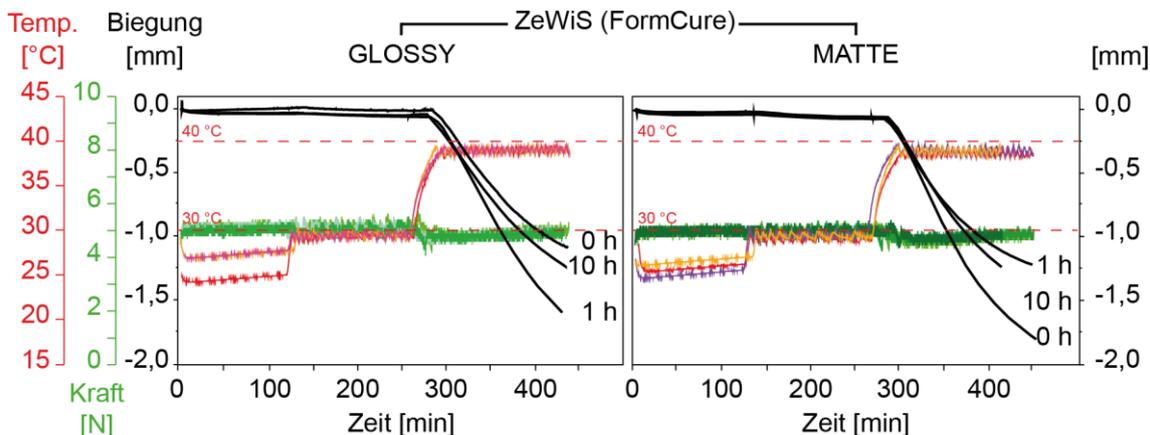


Abbildung 67 Darstellung des Wärmeverhaltens von in FormCure UV-ausgelagerten Veroclear™-Proben im Biegeversuch unter gleichbleibender Belastung (5N) bei zunehmender Temperatur (RT, 30 °C, 40 °C) in Abhängigkeit der Dauer der zusätzlichen UV-Belichtung (0 h – 100 h) und des Supportmaterials während dem Druck (matte, glossy); deutlich zu erkennen ist die geringere Durchbiegung bei erhöhten Temperaturen mit zunehmender UV-Auslagerungsdauer

Im Vergleich zu PMMA mit einer „Dauergebrauchstemperatur“ von 70 – 80 °C (extrudiert – gegossen) [90] zeigt sich auch in der Wärmebeständigkeit von Veroclear™ ein deutlicher Unterschied. Wie bereits zuvor müssen auch hier aufgrund der geringen Statistik von nur einer Probe pro Versuchsreihe alle Beobachtungen kritisch hinterfragt werden.

Verhalten bei hohen Temperaturen

Zur rein qualitativen Untersuchung des Verhaltens bei hohen Temperaturen wurde zunächst eine Platte aus Veroclear™ für einige Minuten bei 100 °C in einem Trockenschrank gehalten. Bei der Entnahme zeigte sich, dass die Platte durch die Wärme erweicht ist und ohne höhere Krafteinwirkung in eine andere Form gebracht werden konnte. Beim Erkalten verfestigte sich das Material erneut. Die Verformbarkeit der Probe nach Auslagerung bei 100 °C ist in Abbildung 68 dargestellt.

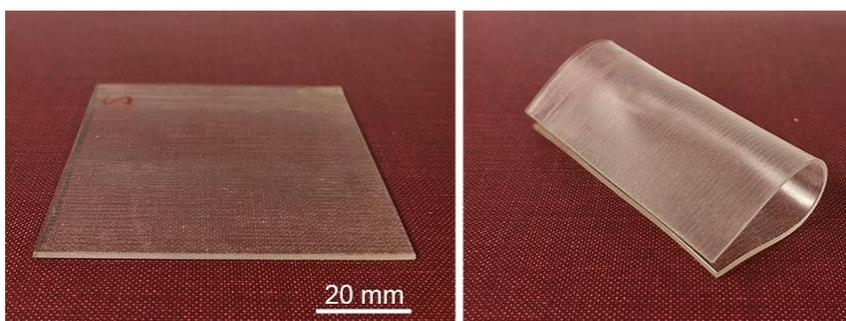


Abbildung 68
80 x 80 x 1 mm Veroclear™ Probe; links: vor der Auslagerung bei 100 °C; rechts: nach der Auslagerung mit anschließendem Biegen und Erkalten der Platte

Um die Abhängigkeit des Verhaltens bei 100 °C von der Einwirkung zusätzlichen UV-Lichts zu bestimmen wurden ebenfalls nach Norm (siehe Kapitel 5.6) UV-ausgelagerte Proben für einige Minuten im Trockenschrank erwärmt. Zunächst wurden dabei Proben mit der Standardgeometrie für Biegeversuche von 80 x 10 x 4 mm in ihrem ursprünglichen und in einem für 100 h ausgelagerten Zustand getestet. Auch diese Untersuchung fand auf rein qualitativer Basis statt, da ein quantitativer Biegeversuch bei diesen Temperaturen nicht möglich war. Die Ergebnisse hiervon sind in Abbildung 69 dargestellt. Sowohl die nicht UV-ausgelagerte als auch die UV-ausgelagerte Probe konnten nach Entnahme aus dem Trockenschrank mit geringem Kraftaufwand verformt werden und blieben nach Erkalten in der neuen Form. Die Oberflächen an der Stelle der größten Dehnung zeigten dabei keinerlei Defekte.

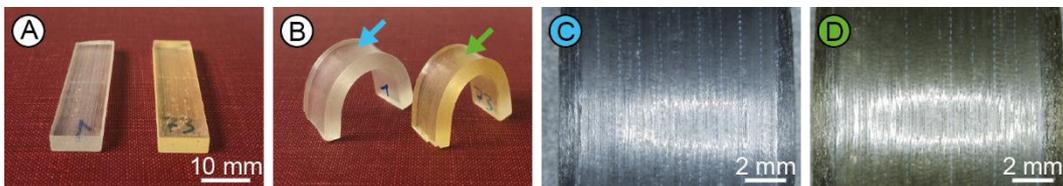


Abbildung 69 A: Proben vor dem Halten bei 100 °C im Trockenschrank, links 0 h UV-Einwirkung, rechts 100 h UV-Einwirkung; **B:** nach der Entnahme aus dem Trockenschrank gebogene Proben; **C:** Oberfläche der 0h-UV-Probe, **D:** Oberfläche der 100h-UV-Probe

Da bei einer UV-Auslagerung von 100 h kein Unterschied zu erkennen war wurden ebenfalls Proben mit den Abmessungen 25 x 25 x 2.5 mm untersucht, welche für 1000 h mit UV-Licht bestrahlt wurden. Die entsprechenden Bilder sind in Abbildung 70 dargestellt. Hierbei zeigte sich, dass die 1000 h UV-ausgelagerte Probe deutlich schwerer zu verformen war und bereits bei geringen Durchbiegungen deutliche Risse auf der Oberfläche aufwies. An der nicht ausgelagerten Probe führten selbst Oberflächendefekte, wie sie von der Härteprüfung verursacht werden (in Abbildung 70 C im oberen Bereich sichtbar), nicht zu Rissen.

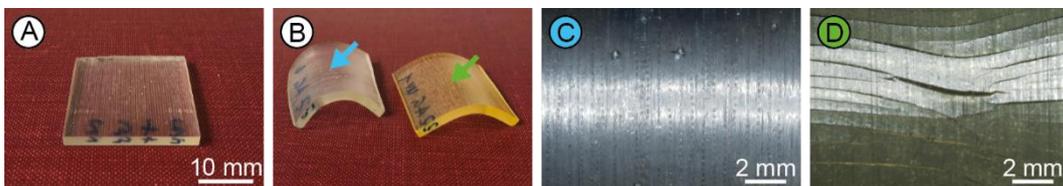


Abbildung 70 A: Probe vor dem Halten bei 100 °C im Trockenschrank; **B:** nach der Entnahme aus dem Trockenschrank gebogene Proben, links 0 h UV-Einwirkung, rechts 1000 h UV-Einwirkung; **C:** Oberfläche der 0h-UV-Probe, **D:** Oberfläche der 1000h-UV-Probe

6.3.5 Wasseraufnahme

Zur Feststellung der Wasseraufnahme von VeroClear™ wurden Zeit-Gewichtskurven unterschiedlicher Probenabmessungen angefertigt, welche in Abbildung 71 dargestellt sind.

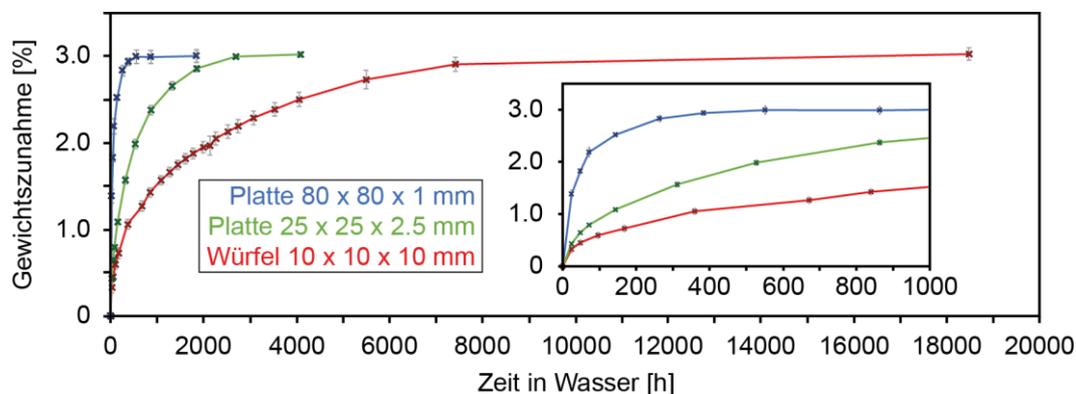


Abbildung 71 Gewichtszunahme verschiedener VeroClear™-Geometrien (Platte 80x80x1mm, Platte 25x25x2.5mm, Würfel 10x10x10mm) in Abhängigkeit der Zeit unter Wasser; Fehlerbalken entsprechen Standardabweichung

Wie an den gewonnenen Daten ersichtlich hängt die Gewichtszunahme in Abhängigkeit der Zeit deutlich von der verwendeten Probengeometrie ab. Dies war zu erwarten, da sich die Aufnahme von Wasser in einem Kunststoff durch die klassische Diffusionstheorie beschreiben lässt [116]. Der im Datenblatt angegebene Wert der Gewichtszunahme von 1.1-1.5 % innerhalb von 24 h konnte an Proben mit Normgeometrie (80 x 80 x 1 mm [N7]) ebenfalls beobachtet werden. Dieser nimmt, bei weiterer Auslagerung unter Wasser, bis zu einem Maximum von etwa 3 % zu. Die Wasseraufnahme von VeroClear™ liegt damit leicht über der maximalen Wasseraufnahme von PMMA von 2.1 % [90]. Je nach Probenabmessungen wird die Sättigung nach ~23 Tagen (1 mm Platten), ~125 Tagen (2.5 mm Platten) beziehungsweise ~500 Tagen (10 mm Würfel) erreicht.

Da der reine Wert der Wasseraufnahme noch nicht viel über Veränderungen des Materials aussagt, wurden die Probenkörper vor und nach der Auslagerung vermessen, um eventuelle Geometrieänderungen festzustellen. Die an zwei Würfeln gemessenen und gemittelten Werte und Veränderungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10 Abmessungen (Standardabweichung in Klammer angegeben) von nicht unter Wasser ausgelagerten sowie wassergesättigten Würfeln aus VeroClear™; MW = arithmetisches Mittel

#	Abmessungen vor Auslagerung			Abmessungen nach Auslagerung			Zunahme [%]			MW
	X [mm]	Y [mm]	Z [mm]	X [mm]	Y [mm]	Z [mm]	X	Y	Z	
1	9.42 (0.039)	9.47 (0.023)	9.47 (0.057)	9.56 (0.047)	9.59 (0.017)	9.58 (0.045)	1.42 (0.35)	1.25 (0.25)	1.14 (0.51)	1.28 % (0.39)
2	9.55 (0.033)	9.55 (0.039)	9.53 (0.038)	9.66 (0.039)	9.70 (0.038)	9.65 (0.048)	1.16 (0.39)	1.51 (0.20)	1.20 (0.42)	

Aus den hierbei gewonnenen Daten ergab sich ein ungefähres Aufquellen des Würfels mit 1 cm Kantenlänge von etwa 1.3 %. Da diese Daten auf Einzelmessungen basieren und dadurch statistisch nicht abgesichert sind, wurde eine Unterscheidung in Abhängigkeit von der Druckorientierung nicht durchgeführt.

Zusätzlich wurden Standard-Biegeproben mit den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm für einen Monat unter Wasser ausgelagert und anschließend im 3-Punkt-Biegeversuch belastet. Hiermit sollte festgestellt werden, ob die Aufnahme von Wasser (nach einem Monat etwa 1.5 Gew.-%) eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Die aus den während des Biegeversuchs aufgezeichneten Kraft-Weg-Daten berechneten Spannungs-Dehnungskurven sowie die Werte für die maximale Spannung und das E-Modul sind in Abbildung 72 dargestellt. Um einen etwaigen Verlust von Wasser aus den Proben durch eine zu lange Zeit zwischen der Entnahme aus dem Wasser und dem Biegeversuch zu vermeiden wurde die Probengeometrie vor der Auslagerung bestimmt. Bei der Bestimmung der Spannungen (und damit indirekt auch des E-Moduls) wurde ein mögliches Aufquellen der Probe, was eine Vergrößerung der Querschnittfläche bedeuten würde, nicht beachtet. Jedoch wurden exemplarisch die Spannungen und das E-Modul für eine Geometrieänderung durch ein Aufquellen um 1.3 % berechnet. Eine Änderung von 1.3 % entspricht dem zuvor festgestellten ungefähren Maximalwert, die tatsächliche Quellung dürfte aufgrund der kürzeren Auslagerungszeit und nicht vollständigen Sättigung der Proben mit Wasser geringer sein. Hierbei wurde eine Abnahme der maximalen Spannung von 32.8 % (von gemittelt 105.8 MPa auf 71 MPa) sowie eine Abnahme des E-Moduls von 39.1 % (von gemittelt 3001 N/mm² auf 1828 N/mm²) festgestellt.

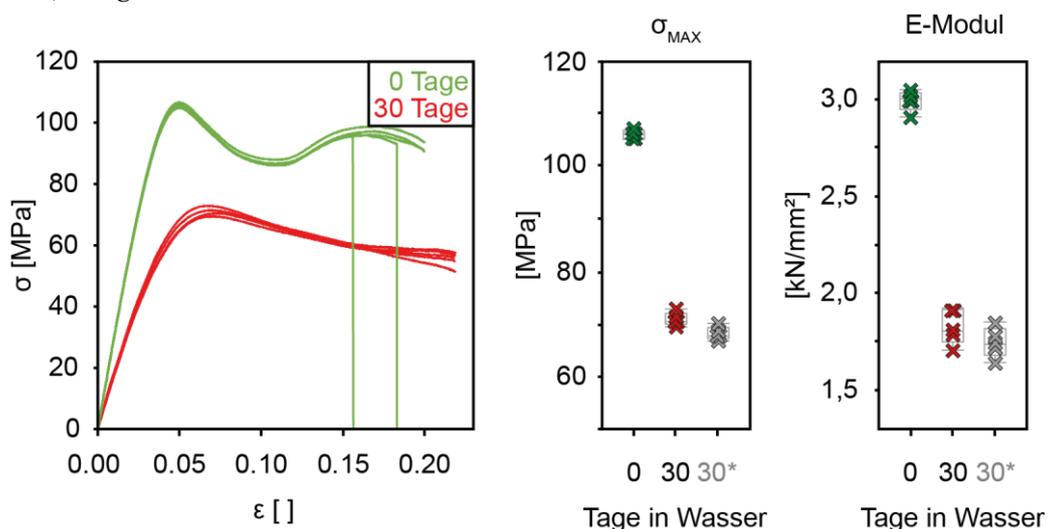


Abbildung 72 Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie berechnete maximale Spannungswerte und E-Moduln von in 30 Tagen bei Raumtemperatur unter Wasser ausgelagerten VeroClear™-Proben im Vergleich zum Initialzustand; graue Werte der Spannung/E-Modul wurden berechnet für eine Zunahme der Probenabmessungen um 1.3 %, welche sich aus einer möglichen Quellen ergeben könnte

Ebenfalls untersucht wurde, wie sich die Auslagerung und die damit verbundene Aufnahme von Wasser auf die Härte des Materials auswirkt. Hierzu wurden wie bei den UV-Ausgelagerten Proben zuvor Härtemessungen mittels eines Shore-Härteprüfgeräts durchgeführt, wobei jeweils 30 Punkte gemessen wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 73 dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass die Härte von gemittelt 88.2 auf 86.4 um 2 % abnimmt.

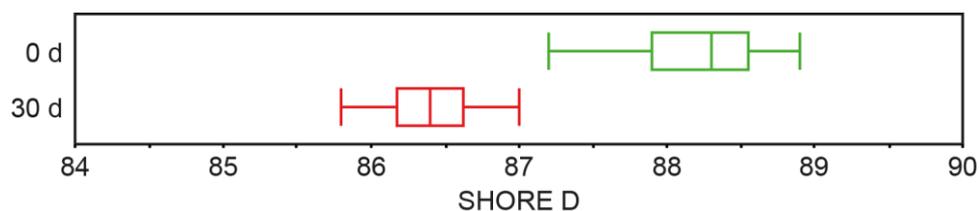


Abbildung 73 Shore Härte (Typ D) von VeroClear™-Proben; grün: Initialzustand vor Auslagerung, rot: nach 30 Tagen ausgelagert unter Wasser

Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sich die mechanischen Eigenschaften von VeroClear™ bei direktem Kontakt mit Wasser deutlich ändern. Dabei ist ein Erweichen des Materials zu beobachten, welches sich in signifikant niedrigeren maximalen Spannungen und E-Moduln im Biegeversuch sowie in einer geringeren Härte zeigt. Zu beachten ist in diesem Fall, dass die für den Biegeversuch verwendete Proben bei der Auslagerung an allen Seiten in Kontakt mit dem Wasser waren. Bei einem realen Einsatz eines rohrähnlichen Körpers, bei welchem das Medium (Wasser) nur mit der Innenseite in Kontakt steht, dürfte die Zeit, welche zum Erreichen der gleichen Abnahme der mechanischen Eigenschaften nötig ist, aufgrund der über einen Diffusionsprozess beschreibbaren Art der Wassersättigung in dem Material und der nur einseitigen Angriffsfläche deutlich höher sein.

Untersucht wurde ebenfalls die Reversibilität der Wasseraufnahme, also ob die Kunststoffkörper das aufgenommene Wasser auch wieder komplett (und mit derselben Geschwindigkeit) abgeben, oder ob dieses dauerhaft absorbiert bleibt. Um die Geschwindigkeit der Wasserabgabe mit der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme zu vergleichen wurden die zuvor verwendeten Würfel mit einer Kantenlänge von 10 mm aus dem Wasser entnommen und in den gleichen Zeitabständen wie zuvor gewogen. Das Ergebnis hierzu ist in Abbildung 74 rechts dargestellt.

Wie man für den Zeitraum einer Woche (168 h) erkennen kann steigt die Wasseraufnahme bei Auslagerung unter Wasser bis auf einen Wert von +0.72 (± 0.06) Gew.-% an. Nach Entnahme aus dem Wasser und Lagerung an der Luft für eine Woche fällt das Gewicht um -0.74 (± 0.01) Gew.-%. Die Menge des abgegebenen Wassers entspricht also innerhalb des Fehlers exakt der Menge des im gleichen Zeitraum aufgenommenen Wassers, was bedeutet, dass die Geschwindigkeit in beide Richtungen miteinander vergleichbar ist. Die höhere Streuung der Werte bei der Wasseraufnahme könnte damit zu begründen sein, dass die Proben nach der Entnahme aus dem Wasser Abgetupft wurden, um vorhandenes Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Hiernach

könnten sich noch unterschiedlich kleine Mengen Restwasser an den einzelnen Proben befunden haben. Diese Streuung ist bei der Trocknungskurve nicht mehr vorhanden, da sich kein Wasser an der Probenoberfläche befand.

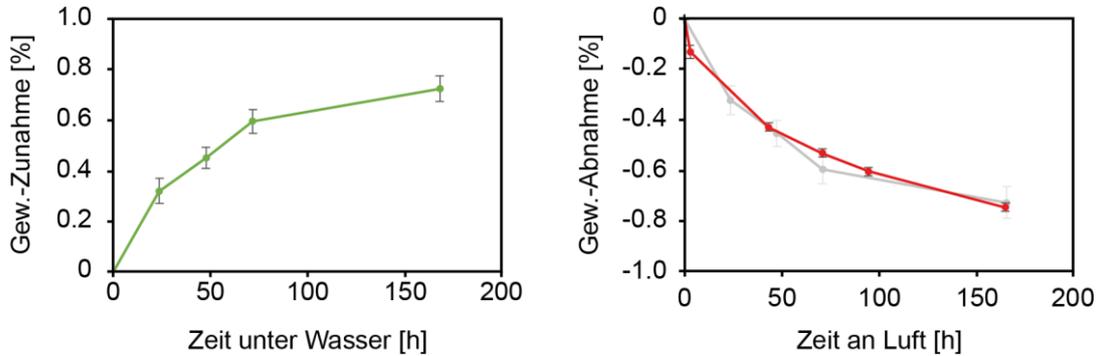


Abbildung 74 links: Wasseraufnahme der Würfel mit 10 mm Kantenlänge; **rechts:** Wasserabgabe nach Entnehmen aus dem Wasser; graue Kurve: negativ gespiegelte Wasseraufnahme-Kurve zum besseren Vergleich; Standardabweichung dargestellt durch Fehlerbalken

Um zu untersuchen, ob die Wasseraufnahme komplett reversibel ist, wurden die im Wasser ausgelagerten Proben mit Normgeometrie (80 x 10 x 4 mm) an der Luft unter Raumtemperatur für fünf Monate getrocknet und anschließend gewogen. Da die Proben vor der Auslagerung im Wasser in einem Exsikkator mit Silikagel getrocknet wurden bestand die Hypothese, dass ein Erreichen des Initialwertes durch reine Lufttrocknung aufgrund der Luftfeuchtigkeit nicht erreicht werden konnte. Dies bestätigte sich in den Messungen (siehe Abbildung 75) dahingehend, dass die durch Lufttrocknung erreichte Gewichtsabnahme 0.3 % über dem Initialgewicht lag. Nach weiterer Trocknung in Silikagel für eine Woche wurde das Ursprungsgewicht mit einer Abweichung von +0.06 % erreicht. Durch eine zusätzliche Trocknung in einem Trockenschrank bei 100 °C für zwei Stunden wurde anschließend eine negative Abweichung vom Initialwert erzielt. Ob diese jedoch durch austretendes Restwasser verursacht wurde kann nicht eindeutig bestimmt werden.

VeroClear™ ist jedoch nicht für einen Einsatz bei diesen Temperaturen gedacht und während der ersten halben Stunde bei 100 °C konnte ein deutlicher Geruch wahrgenommen werden. Es könnte sich also auch um ein Zersetzen und Entgasen von Polymerkomponenten handeln, welche die Gewichtsabnahme verursacht haben.

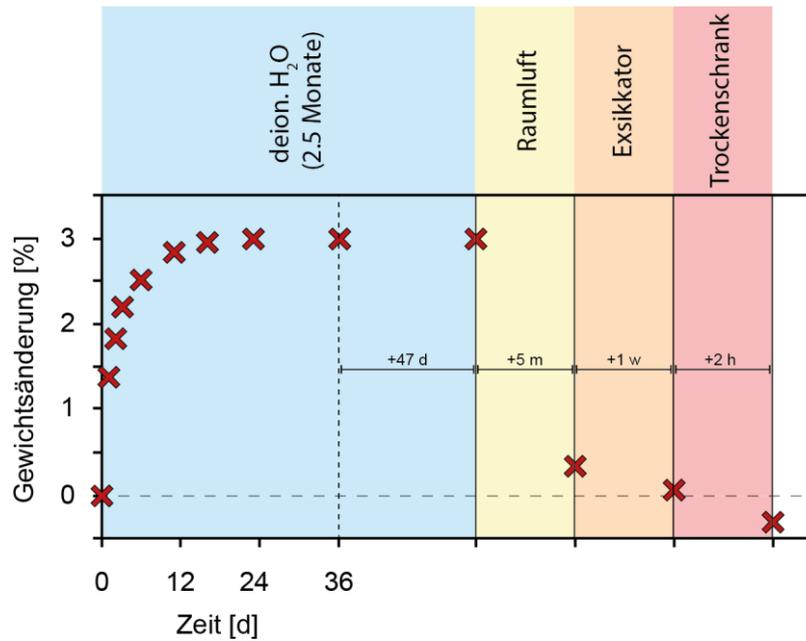


Abbildung 75 Gewichtsänderungen von Veroclear™-Standardproben (80x80x1mm) durch Wasseraufnahme, Trocknung bei Raumluf, Trocknung auf Silikagel und Trocknung im Trockenschrank; Fehlerbalken verdeckt durch die darstellenden Punkte

Durch die Langzeitauslagerung verschiedener Probengeometrien kann der Diffusionskoeffizient D des Wassers im Material bestimmt werden. Dieser berechnet sich bei beidseitiger Diffusion über die Formel

$$\tau = \frac{0.25 \cdot d^2}{D} \quad (6)$$

wobei τ die Ausgleichszeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands und d die Probendicke angibt [117].

Unter Verwendung der an Proben mit Standardgeometrie bestimmten Werte (552 h bis zum Gleichgewicht, 1 mm Probendicke) und unter der Annahme, dass eine beidseitige Diffusion vorliegt und die vier Außenseiten zu vernachlässigen sind, ergibt sich hieraus ein Diffusionskoeffizient von $D = 1.25 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

6.3.6 Gewindeversagen in Berstversuchen

Bei Berstversuchen an Rohren aus VeroClear™, durchgeführt von der Meister Strömungstechnik GmbH, stellte sich heraus, dass nach einer gewissen Standzeit ein identisches Versagen zu beobachten war. Das Gewinde an der verschlossenen Seite des Rohres versagte hierbei und führte somit zu einem Versuchsabbruch, da der Druck nicht gehalten werden konnte. Zudem konnte beobachtet werden, dass der Verschluss nach Versuchsende verkippt im Rohr saß. Zur Bestimmung des Versagensmechanismus wurde der Gewindeteil abgetrennt und in der Mitte halbiert. Die so erhaltenen Gewindehälften wurden unter dem Laserscanningmikroskop vermessen und ein 3D-Modell erstellt. Hierbei zeigte sich, dass das Gewinde einseitig abgeschert wurde, wodurch die Dichtheit nicht mehr gegeben war und der Versuch abgebrochen wurde.

Abbildung 76 A zeigt ein in einem solchen Berstversuch verwendetes Rohr und den Laserscan eines Gewindes. Deutlich zu erkennen ist die Abscherung im mittleren Bereich des Gewindes. Erklärt wurde dieses Versagen mit dem bereits zuvor festgestellten Dehnungsverhalten des Materials. Abbildung 76 B soll dieses Modell schematisch erläutern. Durch den erhöhten Innendruck im Rohr dehnt sich das Material mit der Zeit aus. Hierdurch kann sich der Verschluss in einem gewissen Rahmen frei bewegen. Da er nicht gerade aus dem Rohr hinausgedrückt werden kann, wird die Kraft in eine Rotation umgeleitet, wodurch das Gewinde einseitig abgeschert und das Rohr undicht wird. Dieses Phänomen zeigt exemplarisch die Nachteile einer erhöhten Materialdehnung bei moderaten Temperaturen an einem realen Bauteil.

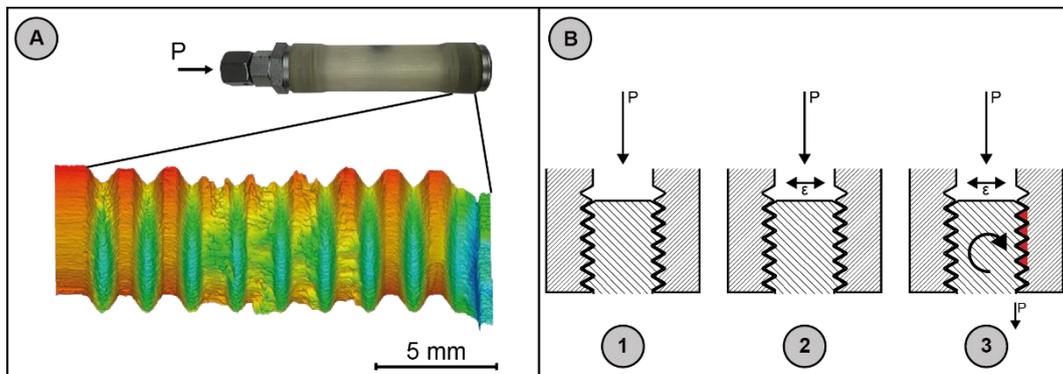


Abbildung 76 A: Für den Berstversuch verwendetes VeroClear™-Rohr und Laserscan des Gewindes nach dem Versagen; **B:** schematische Darstellung des Versagensmodells; **1:** Druckaufbau im Inneren des Rohres, **2:** Ausdehnung des Rohres durch den Erhöhten Innendruck, **3:** Rotation des Verschlusses, Beschädigung des Gewindes und Entstehung einer Undichtigkeit

7 Diskussion

7.1 Kritische Betrachtungen zur Anwendung bestehender Normen

Die **DIN EN ISO 187 [N3]** zur Feststellung der **Biegeeigenschaften** von Kunststoffen ist vorgesehen zur Prüfung von

- „Thermoplastische[n] Formmassen, Extrudiermassen und Gussmassen, einschließlich gefüllter und verstärkter Verbundwerkstoffe in Ergänzung zu ungefüllten Sorten; harte[n] thermoplastische Platten; [sowie von]
- Duroplastische[n] Formmassen, einschließlich gefüllter und verstärkter Verbundwerkstoffe; duroplastische[n] Platten“, [N3]

lässt sich jedoch unter Betrachtung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse auch bei 3D-gedruckten Probenkörper anwenden. Aufgrund der Funktionsweise des 3D-Drucks und den daraus resultierenden Materialeigenschaften ist dabei Punkt 6.2 der Norm besonders zu beachten, welcher den Umgang mit anisotropen Materialien beschreibt. Der über die Norm definierte Biegeversuch endet theoretisch bei einem Bruch des Probenkörpers oder beim Erreichen einer maximalen Dehnung von 5 % [N3]. Hierbei hat sich jedoch gezeigt, dass durch ein weiteres Belasten der Proben über diese maximale Dehnung von 5 % hinaus noch zusätzliche Informationen gewonnen werden können. Dies ist beispielhaft in Abbildung 85 dargestellt.

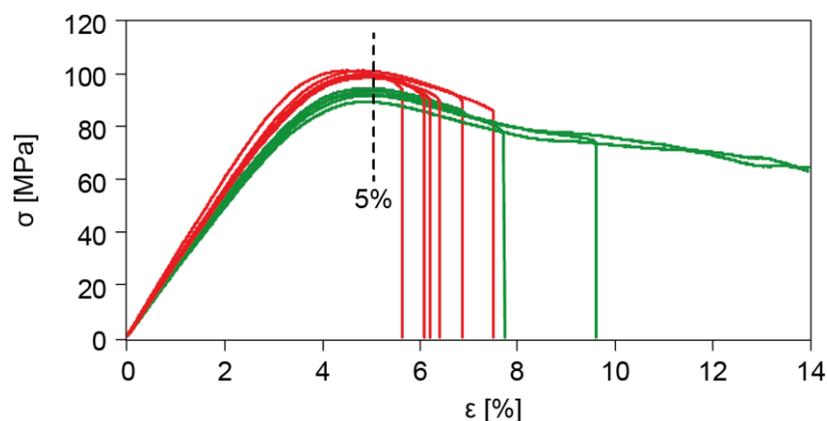


Abbildung 85 Darstellung von Spannungs-Dehnungskurven zweier im Biegeversuch getesteter VeroClear-Reihen; 5 %-Markierung entspricht dem über die maximale Dehnung definierten Abbruchkriterium des Biegeversuchs laut DIN EN ISO 178

Würde man bei diesen zwei real gemessenen Versuchsreihen den Biegeversuch bei einer Dehnung von 5 % Abbrechen erhielte man zwar die Informationen über die *maximale Spannung* (beziehungsweise die *konventionelle Spannung* bei einer Biegung von 3.5 %) und das *E-Modul* der getesteten Proben, jedoch kann man auch sehen, dass die rote Probenreihe bei niedrigeren Dehnungen versagt als die grüne Probenreihe. Diese Information wäre unter exakter Anwendung der Norm nicht vorhanden. Zwar ist die Norm „mehr für steife und spröde Materialien geeignet, die kleine Durchbiegungen

beim Bruch zeigen, als für weiche und biegsame Materialien“ [N3], jedoch erhält man dennoch wichtige Informationen zur Charakterisierung und zum Vergleich der Materialeigenschaften unterschiedlicher Probenreihen.

Ähnlich wie bei der Verwendung der Norm zur Bestimmung der Biegeeigenschaften verhält es sich mit der Verwendung der **DIN EN ISO 527** [N4] zur Bestimmung der **Zugeigenschaften**. Auch diese Norm bezieht sich bei ihrem Anwendungsbereich auf

- „steife und halbsteife thermoplastische (siehe 3.12 und 3.13) Spritzguss-, Extrusions- und Gussformmassen einschließlich gefüllter und verstärkter Formmassen als Ergänzung zu ungefüllten Sorten; steife und halbsteife thermoplastische Platten und Folien;
- steife und halbsteife duroplastische Formmassen einschließlich gefüllter und verstärkter Formmassen; steife und halbsteife duroplastische Platten einschließlich Schichtstoffe;
- faserverstärkte duroplastische oder thermoplastische Verbundwerkstoffe mit unidirektionaler oder nichtunidirektionaler Verstärkung, wie Matten, Vliese und Gelege, Gewebe, Rovinggewebe, Kombinations- und Mischverstärkung, Stränge (Rovings) und Kurzfasern; Tafeln aus vorgetränkten Werkstoffen (Prepregs) [sowie]
- thermotrope flüssigkristalline Kunststoffe.“ [N4]

Additiv gefertigte Thermo- oder Duroplaste werden ebenfalls nicht explizit in der Auflistung der Werkstoffgruppen genannt. Analog zur Prüfung im Biegeversuch müssen auch hier die materialeigenen Anisotropien, im Falle additiv gefertigter Proben als Folge der Orientierung während des Drucks, beachtet werden. Dabei bezieht sich die Norm im Sinne des Gültigkeitsbereichs nur auf Anisotropien spritzgegossener und extrudierten Proben (siehe Punkt 6.5 [N5]). Wie in Kapitel 4.1.2 erwähnt ist vor allem die Bestimmung des E-Moduls bei exaktem vorgehen nach Norm nicht möglich. Dieses wird aus zwei unterschiedlichen Spannungs-/Dehnungswerten über einer lineare Regressionsgerade ermittelt, welche sich im Bereich einer Dehnung von 0.05 % bis 0.25 % befinden. Aufgrund des Aufbaus der Prüfvorrichtung in der Universalprüfmaschine über Ketten, welche Scher- oder Torsionskräfte vermeiden sollten, war diese Anforderung nicht durchführbar. Abbildung 86 erläutert exemplarisch den Nachteil dieses Dehnungsbereiches. Bei den durchgeführten Zugprüfungen in der an Ketten gelagerten Prüfvorrichtung kommt es bei niedrigen Kräften zu einem Setzen der Kette, was die Werte im niedrigen Kraft/Weg-(Spannungs-/Dehnungs-)Bereich beeinflusst. Hierdurch erhält man zu Beginn der Spannungs-Dehnungs-Kurve einen langsameren Anstieg, welcher nicht dem elastischen Dehnungsverhalten der Zugprobe entspricht. Der laut Norm vorgegebene Bereich zur Bestimmung des E-Moduls (rot markiert) würde deshalb bei Anlegen einer linearen Regressionsgerade deutlich zu niedrige Werte liefern. Stattdessen wurde für jede Probe ein Bereich gewählt, in welchem die Steigung tatsächlich annähernd linear verläuft (grün markierter Bereich). Das Setzungsverhalten der Ketten hätte mit einer größeren

Vorlast vermutlich keinen Einfluss mehr auf die aufgezeichneten Daten, jedoch wurde versucht die Probe nicht durch eine zu hohe Last vor Beginn des eigentlichen Versuchs zu beeinflussen.

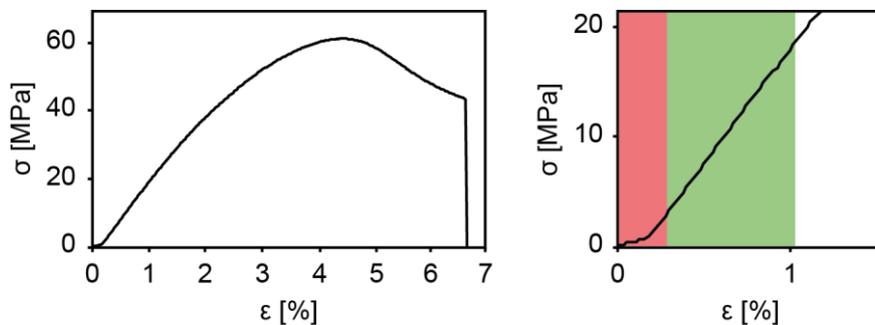


Abbildung 86 Exemplarische Darstellung einer Spannungs-Dehnungs-Kurve einer VeroClear-Probe im Zugversuch; **rechts:** Vergrößerung der Spannungs-Dehnungs-Kurve mit Markierung der Bereiche zur Bestimmung des E-Moduls, rot lt. Norm ($0.05\% < \epsilon < 0.25\%$), grün lt. selbst definierter Werte für ϵ

Beachtet werden muss bei der Bestimmung der Biege- und Zugfestigkeit von Kunststoffen, dass die zur Berechnung der Biegespannung verwendete Gleichung auf einer linearen Spannungsverteilung im elastischen Bereich der Probe basiert. Weichen die im Spannungs-Dehnungs-Diagramm ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven von der Linearität ab, liegt die berechnete Biegespannung über der real auftretenden Spannung und ist somit ein fiktiver Wert, welcher nicht auftreten kann, da ein reales Bauteil beim Überschreiten der Zugfestigkeit versagen würde [118]. Die Spannungsverteilung während dem Biegeversuch ist in Abbildung 87 schematisch dargestellt.

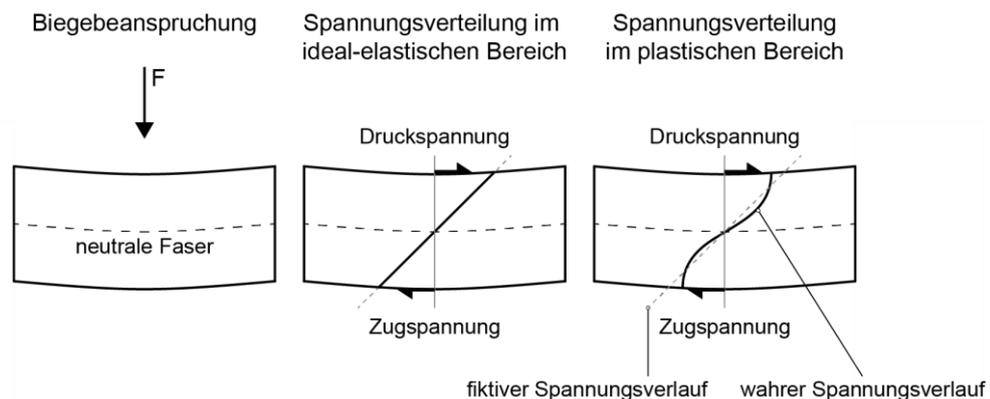


Abbildung 87 Schematische Darstellung der Spannungsverteilung während des Biegeversuchs im elastischen und plastischen Verformungsbereich der Probe (nach [126])

Trotz dieser Kehrseite des Biegeversuchs bei Kunststoffen, die während der Prüfung eine plastische Verformung erfahren, eignet er sich dennoch als eine einfache Methode des Vergleichs unterschiedlicher Einflussfaktoren (beispielsweise durch unterschiedliche Herstellung oder Auslagerung der Proben) auf die mechanischen

Eigenschaften. Die hiermit erhaltenen Werte sollten jedoch primär für einen relativen Vergleich der getesteten Probenserien herangezogen werden.

Die in Datenblättern häufig angegebene **Wärmeformbeständigkeit** (oft abgekürzt als HDT, engl. Heat Deflection Test), wird typischerweise nach **DIN EN ISO 75** [N9] bestimmt. In dieser Norm wird zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit eine Probe in einem klassischen 3-Punkt-Biegeversuch belastet. Der komplette Versuch findet dabei innerhalb eines Heizbades statt, wobei hauptsächlich Öle als Wärmeleitflüssigkeiten verwendet werden. Während der Belastung der Probe unter konstanter Last wird die Temperatur des Wärmemediums linear erhöht. Bei Erreichen einer zuvor definierten Standarddurchbiegung wird schließlich die Temperatur abgelesen und als Wärmeformbeständigkeit angegeben.

Das Problem bei Anwendung dieser Norm liegt hauptsächlich in der irreführenden Bezeichnung des erhaltenen Wertes. Liest man in einem Datenblatt eines bestimmten Materials die Angabe „Wärmeformbeständigkeit: 55 °C“ geht man davon aus, dass dieses Material bis 55 °C stabil ist und verwendet werden kann. Das dies leider nicht der Fall ist, wird erst bei einem detaillierten Blick in die entsprechende Norm klar. Hier heißt es in Punkt 1, Anwendungsbereich:

„Die mit den beschriebenen Prüfverfahren ermittelten Daten sind nicht für eine Voraussage der Gebrauchstauglichkeit vorgesehen. Die Daten sind nicht zur Analyse der Gestaltung und Bemessung oder Vorhersage des Langzeitverhaltens (Lebensdauer) bei erhöhten Temperaturen von Werkstoffen vorgesehen.“ [N9]

Dies ist vor allem darin begründet, dass bei der Bestimmung nach Norm der Zeitfaktor der Belastung keine Beachtung findet. Die vorgegebene Rate zum Aufheizen des Wärmemediums liegt bei $120 \pm 10^\circ\text{C}/\text{h}$ und die sogenannte Wärmeformbeständigkeit wird bei einer definierten Standarddurchbiegung ermittelt. Bei dieser Vorgehensweise (konstante Heizrate und ein fixer Wert der Standarddurchbiegung) werden aber langsame Kriechprozesse bei einer gleichbleibenden Temperatur überfahren und damit verzögert erst bei höheren Temperaturen erkannt. Dies zeigte sich im konkreten Fall von VeroClear™ darin, dass bei einer laut Datenblatt getesteten Wärmeformbeständigkeit von 45 – 50 °C der Einsatz unter Realbedingungen schon bei 40 °C aufgrund eines Langzeitkriechens nicht mehr möglich war.

Somit eignet sich die **DIN EN ISO 75** zur Feststellung der Wärmebeständigkeit zwar für einen relativen Vergleich unterschiedlicher Kunststoffe untereinander, zur Einschätzung der maximal möglichen Einsatztemperatur eines realen Bauteils für einen dauerhaften Einsatz ist sie jedoch nicht geeignet.

Daher wurde auf eine Prüfung nach **DIN EN ISO 75** verzichtet und stattdessen eine abgewandelte Prüfung entwickelt, um mit einer selbst konstruierten Wärmekammer

und einem stufenweisen Aufheizen der Probe mit entsprechenden Haltezeiten bei den jeweiligen Temperaturen (siehe Kapitel 5.7) auch langsame Kriechprozesse zu erkennen und damit die reale und anwendungsnahe „Wärmeformbeständigkeit“ eines Materials zu bestimmen.

Im Gegensatz zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit konnten sowohl die Messungen zur Bestimmung der **Wasseraufnahme** nach **DIN EN ISO 62 [N7]** als auch **Härtemessungen** nach **DIN EN ISO 868 [N6]** und die Untersuchung von Eigenschaften abhängig der **UV-Einwirkung** über längere Zeiträume angelehnt an **DIN EN ISO 4892-2 [N8]** an additiv gefertigten VeroClear™-Proben ohne zusätzliche Anpassungen (über die jeweils vorgeschriebenen unterschiedlichen Probenabmessungen hinaus) vorgenommen werden.

7.2 Charakterisierung 3D-gedruckter Körper

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mechanische Eigenschaften additiv gefertigter Proben untersucht, welche sich nicht nur durch das Druckverfahren, sondern auch durch unterschiedliche Herstellungsparameter innerhalb einer Methode und unterschiedliche Nachbehandlungsschritte unterschieden. In einem ersten Schritt wurden unterschiedliche Materialtypen betrachtet, auch um einen Überblick über möglicherweise wichtige Prüfparameter zu bekommen. Hierbei wurde unterschieden in nicht transparente Materialien, welche in pulverbettbasierten Verfahren hergestellt wurden (PA12 über Selektives Lasersintern sowie Multi Jet Fusion), und transparente Materialien, welche über unterschiedliche Photopolymerisationsverfahren hergestellt wurden (FotoMed®LED.A über Scan LED Technologie, Accura® ClearVue™ über Stereolithographie, VeroClear™ über Poly Jet). Im Hinblick auf das Ziel des Projekts, dem Finden und Evaluieren eines geeigneten transparenten Materials zur additiven Fertigung von Durchflussmessgeräten, wurde VeroClear™ im Anschluss an die ersten Versuche als potentiell am besten geeignetes Material umfassend charakterisiert.

In Bezug auf die allgemeinen mechanischen Eigenschaften ließ sich, unabhängig von der Herstellungsart und dem Material, eine deutliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften nachweisen. Diese Anisotropien entsprachen dem, was bei einer intuitiven Betrachtung des beim 3D-Druck typischerweise schichtweise hergestellten Körpers erwartet und auch in der Literatur dargestellt wird. Dabei zeigte sich, dass vertikal gedruckte Proben in der Regel früher und bei geringeren Dehnungen versagten als horizontal gedruckte Proben. Die Ursache hierfür ist in der einzelnen Druckebenen zu finden, welche im Falle vertikal gedruckter Proben materialinterne Schwachstellen darstellen. Für Proben, welche im Pulverbettverfahren hergestellt wurden, konnten die Unterschiede je nach Druckorientierung direkt mit optisch identifizierbaren internen Mikrostrukturen des Materials korreliert werden. Die innerhalb der einzelnen Druckebenen orientierte Porosität war als interner Materialfehler Ausgangspunkt für

ein Versagen der Proben unter Belastung. Hierbei zeigte sich auch, dass trotz derselben CAD-Datei, desselben Materials und derselben Druckmethode je nach Dienstleister Teile in unterschiedlicher Qualität hergestellt wurden. Diese Beobachtung erzwingt bei der Konzipierung eines Funktionsbauteiles eine Materialcharakterisierung, welche nicht nur Druckparameter berücksichtigt, sondern auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei unterschiedlichen Druckdienstleistern. In der optischen Analyse der Bruchflächen der Photopolymer-Proben konnten keine Unterschiede in der Mikrostruktur festgestellt werden, welche die Anisotropie direkt erklärt hätten.

7.3 VeroClear™

Für im Poly Jet Verfahren hergestellte Proben aus VeroClear™ konnten darüber hinaus Anisotropien in allen drei Raumachsen X, Y und Z festgestellt werden. Ob und in welchem Umfang diese bei den anderen Verfahren mit unterschiedlichen Materialien ebenfalls zu beobachten sind konnte aufgrund der nicht vorhandenen Proben der weiteren Materialien in den unterschiedlichen Orientierungen nicht festgestellt werden. Verallgemeinert kann für VeroClear™ gesagt werden, dass eine Orientierung der Probe horizontal liegend auf der Bauplatzform stets eine erhöhte mechanische Belastbarkeit zur Folge hat. Hinsichtlich des Versagens kann, zumindest für VeroClear™ im Poly Jet-Druck, ein Vergleich mit einem unidirektionalen Laminat angestellt werden [119]. Dies zeigt sich vor allem darin, dass Proben, welche quer zur hypothetischen Faserrichtung (also 90° gedreht in Y- oder Z-Richtung zur Hauptdruckachse X) belastet werden früher versagen als Proben, welche längs zur hypothetischen Faserrichtung belastet werden (siehe Abbildung 77). Dieser Vergleich mit einem unidirektionalen Verbundwerkstoff lässt sich jedoch nicht auf das E-Modul übertragen.

Hier zeigt sich, dass Proben, welche quer zur Hauptrichtung gedruckt werden, im Biegeversuch ein tendenziell höheres E-Modul aufweisen als ihre in Hauptrichtung gedruckten Gegenstücke. Der genaue Grund hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden.

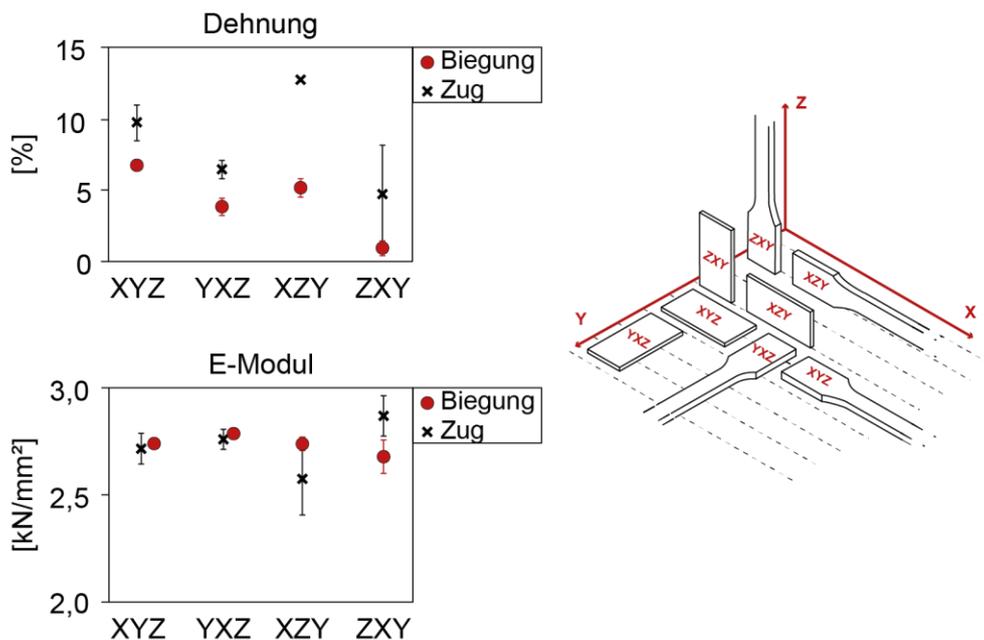


Abbildung 77 Dehnung und E-Modul von Veroclear™-Proben ermittelt über Biegeversuche (schwarzes X) sowie über Zugversuche (roter Punkt), Fehlerbalken geben Standardabweichung der fünf Einzelmessungen an (teilweise hinter darstellendem Punkt), rechts: Orientierung der Proben während des Druckvorgangs und daraus resultierende Probenbezeichnung

Eine weitere wichtige Beobachtung bei der Charakterisierung von Veroclear™ waren die Unterschiede zwischen *glossy* (ohne Supportmaterial) und *matte* (mit Supportmaterial) gedruckten Proben. Hierbei konnte beobachtet werden, dass *matte* gedruckte Proben unabhängig der Druckorientierung eine geringere Steifigkeit sowie eine niedrigere Biegefließgrenze aufwiesen als *glossy* gedruckte Proben. Dies zeigte sich in niedrigeren E-Moduln & maximalen Spannungen im Biegeversuch (siehe Abbildung 78). Hierbei ist zu beachten, dass die maximale Spannung für *matte* Proben in ZXY-Orientierung aufgrund des frühen Versagens deutlich niedriger ist. Im Zugversuch konnten diese Erkenntnisse nicht überprüft werden, da ein Druck von Zugproben ohne Supportmaterial nicht möglich war.

Die Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens von *glossy* und *matte* gedruckten Proben könnte auf eine unterschiedliche Exposition gegenüber UV-Licht während des Drucks zurückzuführen sein. Deren Auswirkungen werden im nächsten Kapitel (7.2.1) genauer diskutiert.

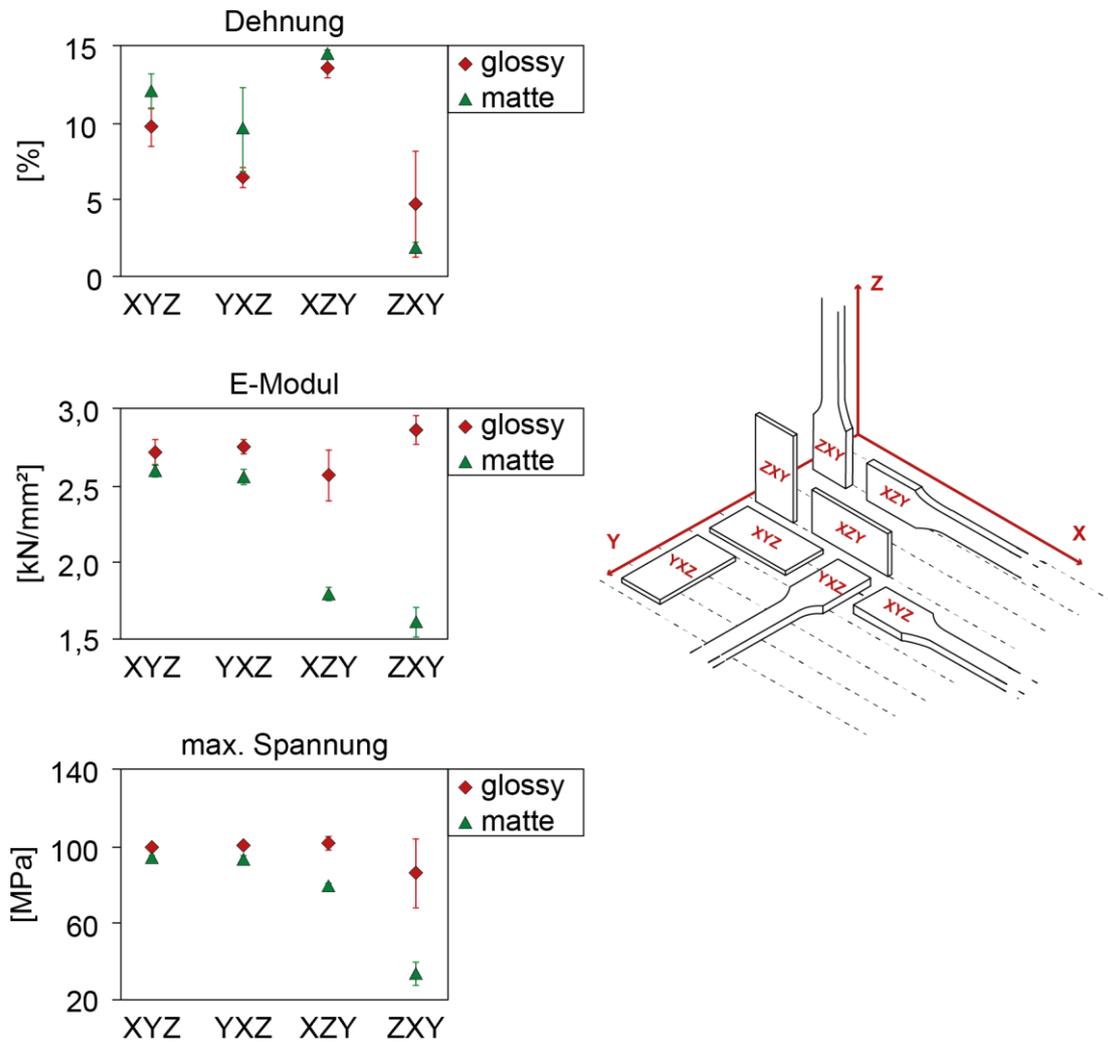


Abbildung 78 Dehnung, E-Modul sowie maximale Spannung von im Biegeversuch belasteten VeroClear™-Proben der vier Druckorientierungen, Unterscheidung zwischen glossy gedruckten Proben (rote Raute) und matte gedruckten Proben (grüne Dreiecke), Fehlerbalken geben Standardabweichung der fünf Einzelmessungen an (teilweise hinter darstellendem Punkt)

7.3.1 VeroClear™ nach UV-Einwirkung

In Bezug auf den Effekt von zusätzlichem UV-Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von VeroClear™ zeigte sich, dass bei kurzen Auslagerungsdauern zunächst sowohl das E-Modul als auch maximale Spannung abnehmen um anschließend mit weiterer Einwirkung von UV-Licht wieder zuzunehmen. Dies ist dargestellt in Abbildung 79.

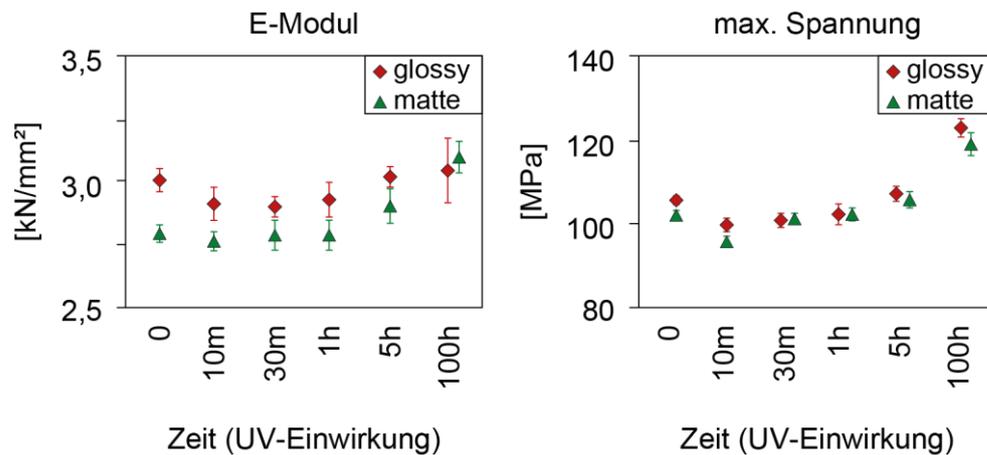


Abbildung 79 E-Modul und maximale Spannung während des Biegeversuchs für unterschiedlich lange im Xenotest mit UV-Strahlung bestrahlte Proben, glossy gedruckte Proben dargestellt durch rote Raute, matte gedruckte Proben dargestellt durch grünes Dreieck, Fehlerbalken geben Standardabweichung der fünf Einzelmessungen an (teilweise hinter darstellendem Punkt)

Versucht man die zwei Variablen, das E-Modul und die maximale Spannung während dem Biegeversuch, als eine Kurve in einem einheitenlosen xy-Diagramm darzustellen, sieht das Ergebnis etwa wie in Abbildung 80 aus.

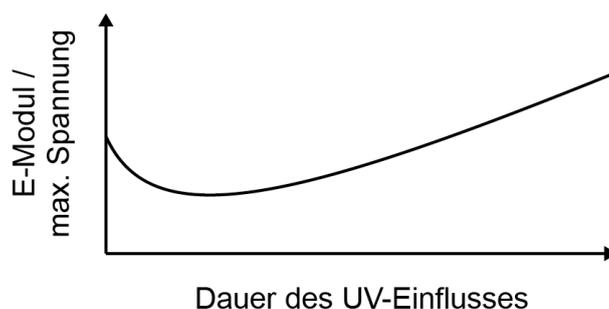


Abbildung 80 Skizzierter Verlauf des E-Moduls / der maximalen Spannung während des 3-Punkt-Biegeversuchs in Abhängigkeit der Dauer des UV-Einflusses

Zunächst ist hierbei ein deutliches Abnehmen der Steifigkeit zu erkennen, welche mit zunehmender Dauer der UV-Bestrahlung zunimmt.

Vergleicht man diese Beobachtung mit den Erkenntnissen aus der Unterscheidung zwischen dem *glossy* und dem *matten* Druck kann man hierbei unter Umständen den gleichen Effekt erkennen. *Matte* gedruckte Proben, welche auf allen Seiten (auch oben) von Supportmaterial umgeben sind, erfahren durch das zusätzliche Belichten des Supportmaterials während dem Druck einen höheren UV-Einfluss als *glossy* gedruckt

Proben. Dies könnte, analog zu einer kurzen Auslagerungszeit unter UV-Licht, erklären, wieso *matte* Proben im Biegeversuch ein geringeres E-Modul sowie niedrigere Biegefließgrenzen aufweisen als *glossy* Proben. Würde man einen theoretischen Punkt für eine *glossy* und eine *matte* Probe in das oben dargestellte xy-Diagramm einfügen könnte dies in etwa aussehen wie in Abbildung 81 dargestellt.

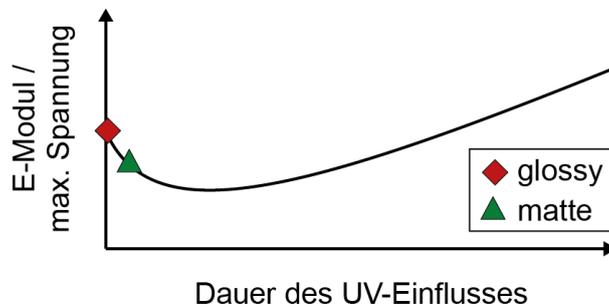


Abbildung 81 Skizzierter Verlauf des E-Moduls / der maximalen Spannung während des 3-Punkt-Biegeversuchs in Abhängigkeit der Dauer des UV-Einflusses sowie mögliche Werte für eine glossy und matte gedruckte Probe

Folgt man dieser Hypothese und geht davon aus, dass die zwei Proben lediglich aufgrund ihrer Lage auf der „UV-Dauer/E-Modul&Spannung“-Kurve unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, müsste dies bedeuten, dass die Werte für E-Modul und maximale Spannung einer *matten* Probe im Biegeversuch nach einer Auslagerung unter UV-Licht schneller ansteigen als die Werte einer *glossy* Probe. Wie in Kapitel 6.3.3 dargestellt ist dies auch tatsächlich der Fall. *Glossy* gedruckte Proben erreichen nach etwa fünf Stunden zusätzlicher UV-Auslagerung die Werte des Initialzustandes vor der Auslagerung für das E-Modul und die maximal auftretende Spannung. Im Gegensatz hierzu kann an *matte* gedruckten Proben das Erreichen der Ursprungswerte bereits nach 30 bis 60 Minuten festgestellt werden. Diese Ergebnisse aus dem Vergleich *matte/glossy* sowie den Beobachtungen der UV-Auslagerungen geben also ein in sich schlüssiges Bild ab. Demnach wäre der UV-Einfluss der (Haupt-)Grund für die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Supportmaterials. Wieso das Material sich jedoch, bei kurzzeitigem UV-Einfluss, zunächst entgegengesetzt der Erwartungen verhält konnte nicht abschließend geklärt werden.

7.3.2 VeroClear™ unter Wärmeeinfluss

Das Wärmeverhalten von VeroClear™ wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich über 3-Punkt-Biegeversuche bestimmt. Anlass hierfür war das Verformen einiger Prototypen-Bauteile in einem Auto des Projektpartners Meister Strömungstechnik GmbH, welches im Sommer in der Sonne stand. Bei den durchgeführten Biegeversuchen zeigte sich bereits bei einer Temperatur von 40 °C ein deutliches Kriechen der Probe. Je nach Druckparametern konnte hier bei einer Last von 5 N für eine Dauer von etwa 2 h bereits eine Durchbiegung von knapp 2 mm

(Probenabmessung: 80 x 10 x 4 mm) beobachtet werden. Interessant hieran ist, dass sich die gewählte Temperatur von 40 °C noch unter der Glasübergangstemperatur von 52 – 54 °C befindet. Dies ist insofern wichtig, da VeroClear™ von Druckdienstleistern häufig als ein Material mit Eigenschaften eines Duroplasts dargestellt wird. Dieser Darstellung ist deshalb zu widersprechen, da in einem Duroplast aufgrund der engen Vernetzung die Makromoleküle keine Brown'schen Bewegungen mehr ausführen können. Dies bedeutet, dass ein Duroplast nur oberhalb der Glasübergangstemperatur Kriechvorgänge aufweisen sollte, wobei diese auch hier nur sehr begrenzt sind [120]. Ein Erhitzen von VeroClear™ auf 100 °C zeigte, dass das Material im Anschluss in eine beliebige neue Form gebracht werden konnte und beim Erkalten in dieser neuen Form erstarrte. Auch dies widerspricht der Darstellung als Duroplast, da nach dem Vernetzungsprozess eines Duroplasts im Gegensatz zu einem Thermoplast keine Umformprozesse mehr möglich sind [121]. Abbildung 82 erläutert schematisch den Unterschied zwischen einem Thermo- und einem Duroplast auf Molekülebene.

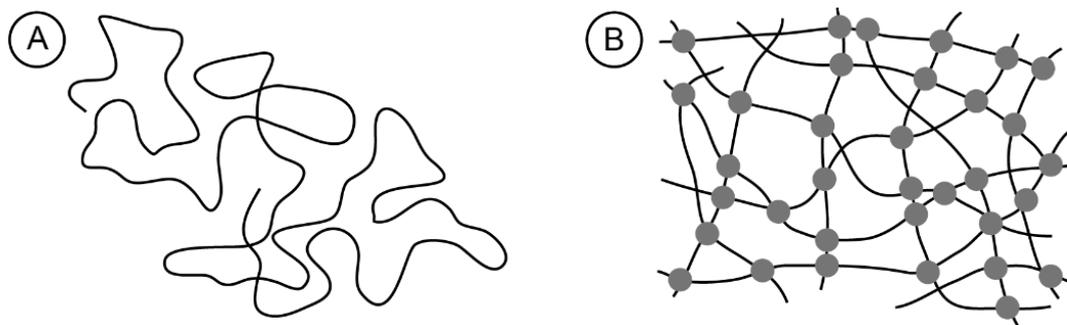


Abbildung 82 Strukturschema eines Thermoplastes (A), welcher aus einzelnen Strängen aufgebaut ist, die sich frei aneinander vorbeibewegen können, sowie eines vollständigen vernetzten Duroplasts (B), dessen einzelne Moleküle alle miteinander verbunden sind und somit nicht frei bewegt werden können [nach 119]

Ein Duroplast mit seinen Vernetzungen besitzt eine hohe Festigkeit sowie Oberflächenhärte, verformt sich nicht bei erhöhten Temperaturen und ist nicht quellbar. Thermoplaste hingegen sind wiederholt plastisch verformbar, können geschmolzen und auch geschweißt werden [122]. Dabei kann der strukturelle Aufbau eines Thermoplasts bildlich mit dem Spaghettimodell [123] beschrieben werden. Die fadenförmigen Moleküle sind dabei ineinander verknäult und können sich, bei Einwirken einer äußeren Kraft, zunächst elastisch spannen. Bei weiterer Belastung können die Stränge anschließend gegeneinander abgleiten und das Bauteil verformt sich [124]. Versucht man VeroClear™ anhand dieser Eigenschaften in eine der zwei Kategorien einzuordnen stellt man fest, dass es Punkte aus beiden Kategorien erfüllt. Einerseits lässt es sich nicht schmelzen, sondern zersetzt sich bei hohen Temperaturen, andererseits neigt es zum Kriechen und lässt sich bei erhöhten Temperaturen um 100 °C leicht verformen.

All diese Punkte, die Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch UV-Einwirkung sowie die Eigenschaften unter dem Einfluss von Wärme, lassen darauf schließen, dass es sich bei dem Material um einen nicht vollständig vernetzten Duroplast

handeln könnte. Durch weiteren UV-Einfluss vernetzt die Molekülstruktur zwar weiter, dies hat jedoch ebenso Nachteile zu Folge (beispielsweise eine deutliche gelbe Färbung), welche so vom Hersteller nicht gewollt sind. Die von einigen Druckdienstleistern im Datenblatt angegebene Definition als Duroplast trifft also nicht (vollständig) zu. Zwar könnte das Material bei vollständiger Vernetzung eventuell als Duroplast angesehen werden, als Bauteil, wie es aus dem Drucker kommt, ist dies jedoch nicht der Fall. Dieses „duroplastähnliche“ Verhalten muss bei einem potentiellen Einsatz des Materials für ein reales Bauteil entsprechend beachtet werden.

7.3.3 VeroClear™ unter Wassereinfluss

Bezugnehmend auf das Verhalten von VeroClear™ nach einem längeren Aussetzen gegenüber Wasser lassen sich im Wesentlichen die ebenfalls in der Literatur an Kunststoffen beobachtete Eigenschaftsänderungen feststellen. So wirkt Wasser bei VeroClear™, wie auch bei anderen Kunststoffen, als eine Art „Weichmacher“, wobei es das E-Modul sowie die maximale Spannung herabsetzt und die maximal mögliche Dehnung bis zum Bruch erhöht. Dies gilt für eine Betrachtung unter Raumtemperatur, im Bereich von Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser sind die Eigenschaftsänderungen umgekehrt [125]. Im konkreten Fall nahm das E-Modul einer VeroClear™-Probe, welche für einen Monat unter Wasser ausgelagert wurde, um etwa 40 % gegenüber dem ursprünglichen Wert ab. Die maximale Spannung nahm um etwa 33 % ab. Im Gegensatz zu den Biegeversuchen von nicht im Wasser ausgelagerten Proben, bei welchem zwei der insgesamt fünf Proben vor dem Ende des Versuchs (nach Erreichen einer Durchbiegung von 15 mm) versagten, blieben alle im Wasser ausgelagerten Proben bis zum Ende intakt. Dargestellt sind diese Ergebnisse in Abbildung 83.

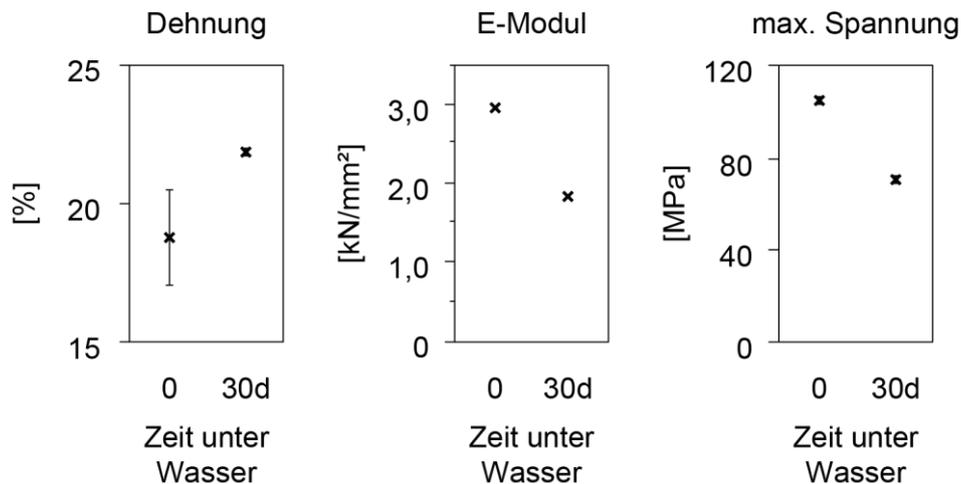


Abbildung 83 Dehnung bis zum Bruch, E-Modul und maximale während des Biegeversuchs auftretende Spannung von VeroClear™-Proben in Abhängigkeit ihrer Auslagerungsdauer unter Wasser, Fehlerbalken geben Standardabweichung der fünf Einzelmessungen an (teilweise hinter darstellendem Punkt)

Die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aufgestellte Annahme der Vernachlässigung der Seitenflächen beruht auf der vorgenommenen relativen Gewichtung der Flächen, die sich aus ihrem jeweiligen Anteil an der Gesamtoberfläche ergibt. Hierbei machen bei der zur Berechnung verwendeten Geometrie von $80 \times 80 \times 1$ mm die zwei großen Seiten à 80×80 mm mit 12800 mm² etwa 97,6 % der Gesamtprobenoberfläche von 13120 mm² aus. Nimmt man den über diese Geometrie ermittelten Wert für den Diffusionskoeffizienten von $1,25 \cdot 10^{-9}$ cm²/s an und berechnet aufgrund der Abmessung der anderen Probe deren theoretische Ausgleichszeit kommt man für Platten mit 2,5 mm Stärke auf 3450 h und für Würfel mit 10 mm „Stärke“ auf 55200 h. Tatsächlich konnte für Platten mit 2,5 mm eine Ausgleichszeit von etwa 3000 h und für Würfel mit 10 mm Kantenlänge eine Ausgleichszeit von etwa 12000 h festgestellt werden. Diese Beobachtungen sind insofern in sich stimmig, dass bei einem Übergang von einer $80 \times 80 \times 1$ mm-Platte zu einer $25 \times 25 \times 2,5$ mm-Platte und schließlich einem $10 \times 10 \times 10$ mm-Würfel die vernachlässigten Seiten bei der Annahme einer beidseitigen Diffusion einen immer größeren Anteil der Oberfläche ausmachen (16 % der Oberfläche bei 2,5 mm Platten, 66 % der Oberfläche bei 10 mm Würfeln). Abbildung 84 stellt die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aufgestellten Annahmen graphisch dar.

Die Annahme einer beidseitigen Diffusion ist also für 2,5 mm Platten nur noch bedingt zutreffend. Bei der Würfelgeometrie handelt es sich vielmehr um eine „sechsseitige“ Diffusion, was die deutlich kürzere real ermittelten Zeit bis zur Wassersättigung erklärt. Um eine Messung in Übereinstimmung der Annahme der beidseitigen Diffusion an der Würfelgeometrie durchzuführen müsste man die vier äußeren Seiten (beispielsweise mit Aluminiumklebeband) abkleben, sodass diese nicht mehr in Kontakt mit dem umgebenden Wasser stehen. Hierdurch sollte in etwa die errechnete Ausgleichszeit von 55200 h erreicht werden.

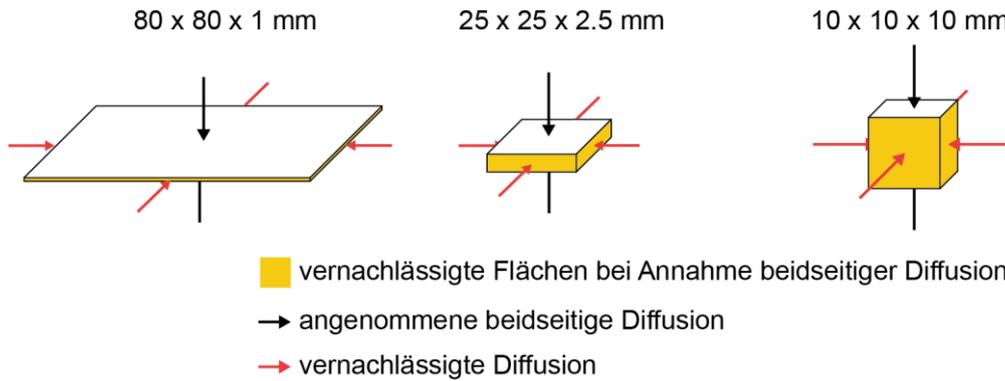


Abbildung 84 Schematische Darstellung der für die Wasseraufnahmeversuche verwendeten Proben-Geometrien; Angenommene Diffusion zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten (schwarze Pfeile) sowie vernachlässigte Seiten (orange) und vernachlässigte Diffusion (rot)

Getestet wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Änderungen, welche durch ein Auslagern von Proben in Wasser induziert wurden. Ergebnisse aus der Literatur zeigen jedoch, dass unterschiedliche Medien (Wasser, Öle, Alkohole, Säuren usw.) unterschiedlich starke Veränderungen der Eigenschaften 3D-gedruckter Kunststoffe zur Folge haben können [126]. Da VeroClear™ als Material zur Herstellung eines Durchflussmessgeräts aufgrund seiner Eigenschaften unter Wärme- und Wassereinfluss nicht weiter in Frage kam, wurden zusätzliche Medien nicht getestet.

7.4 Graphische Darstellung der Ergebnisse

Boxplots, die ursprünglich von John Tukey in den 1970ern [127] eingeführt wurden, sind Diagramme, welche zur grafischen Darstellung der Verteilung von Datenreihen dienen. Der große Vorteil liegt in der schnellen Vergleichbarkeit von Datensätzen untereinander über die Darstellung des Medians, der Quartilen, der Whisker und der potentiellen Ausreißer. Als Beispiel soll eine beliebige Probenreihe (in diesem Fall 90 real gemessene Härtewerte von VeroClear™-Proben) dienen, welche in Abbildung 88 dargestellt ist.

Bei der Zusammenfassung der Werte in Fall A erhält man einen Mittelwert von 87.94 (beziehungsweise einen Median von 88.00) sowie eine Standardabweichung von 0.51, also zwei grundlegende Informationen. Bei der Darstellung mittels Boxplot in Fall B erhält man keine Standardabweichung, jedoch bekommt man neben dem Bereich, in dem sich 50 % der Daten befinden (zwischen dem 0.25 und dem 0.75 Quartil) einen zusätzlichen Überblick über die Streuung der Probenmenge. Somit erhält man eine übersichtliche graphische Darstellung, welche schnell eine große Menge an Informationen vermittelt. Diese Art der Darstellung funktioniert, wie im Beispielfall, für große Datenmengen, jedoch auch bei einem Datensatz von $n = 5$ [128]. Will man in einem theoretischen realen Fall zum Beispiel die Festigkeit von Bauteilen darstellen, kann die Boxplot-Variante unter Umständen sinnvoller sein, da hier auch der Minimalwert direkt abgelesen werden kann. Dies ist wichtig, da es der niedrigste Wert ist, bei welchem ein potentielles Bauteil versagen könnte.

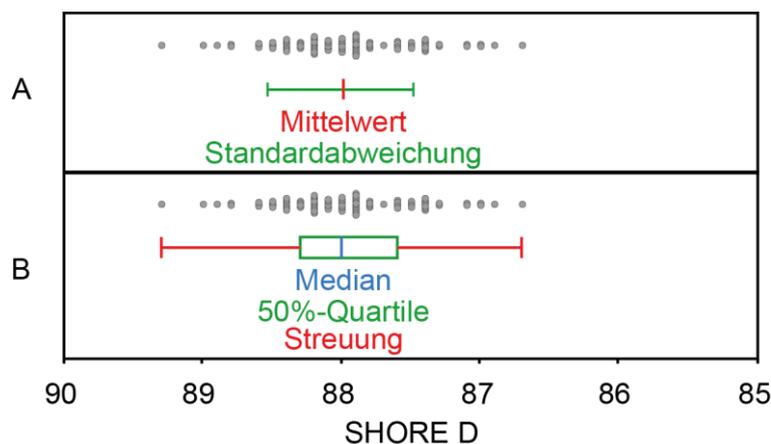


Abbildung 88 Beispielhafte Darstellung des Unterschieds zwischen A: "Mittelwert / -Standardabweichung" (rot = Mittelwert, grün = Standardabweichung) und B: "Boxplot-Darstellung" (blau = Median, grün = 50%-Quartile, rot = Streuung)

8 Schlussfolgerungen

Hinsichtlich der übergeordneten Projektfrage, ob bestehende Normen zur Kunststoffprüfung konventionell hergestellter Bauteile (zum Beispiel spritzgegossen oder extrudiert) ohne Anpassungen für die Prüfung additiv gefertigter Proben übernommen werden können, muss gesagt werden, dass dies nur unter Beachtung einiger Punkte möglich ist. Bei der Anwendung von Prüfnormen zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften müssen hierbei auf jeden Fall die herstellungsbedingten Eigenarten (Anisotropien) des 3D-Druckes beachtet werden. Hierzu kommen, je nach Prüfaufbau, Maschineneffekte, auf die in den Prüfnormen teilweise unzureichend hingewiesen wird. Dennoch lassen sich diese Normen im Großen und Ganzen auch auf additiv gefertigte Probenkörper übertragen.

Als teilweise problematisch haben sich im Laufe der Arbeit Definitionen herausgestellt, welche in Datenblättern zur Beschreibung von Materialeigenschaften herangezogen werden. So müssen zum Beispiel Begriffe wie „Wärmeformbeständigkeit“ kritisch hinterfragt werden, eignen sie sich doch, wie die gewonnenen Ergebnisse zeigen, nur eingeschränkt um ein Material aufgrund des angegebenen Wertes für einen bestimmten Einsatzort- und temperatur als geeignet zu erachten oder nicht. Eine bessere Methode wäre im konkreten Fall die Erstellung von Kriechkurven über einen Zeitstand-Zugversuch bei verschiedenen definierten Temperaturen (nach DIN EN ISO 899 [N10]). In der Realität wird diese Art der Materialcharakterisierung jedoch aufgrund der üblichen Dauer von bis zu 10.000 Stunden (14 Monate) [129] nur relativ selten vollständig angewandt. So konnten 2013 in den großen Kunststoffdatenbanken nur von etwa 1.5 % der gelisteten Kunststoffe Kriechmodulkurven gefunden werden [130]. Zwar konnte mittlerweile gezeigt werden, dass das Langzeitkriechverhalten für lange Zeiträume auch mittels Werten aus Kurzzeitversuchen vorauszuberechnen ist [131], dies hat sich jedoch aufgrund der dafür immer noch nötigen Kalibrierung über Langzeitversuche bislang noch nicht durchsetzen können [130]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dennoch gezeigt werden, dass durch einen einfachen Versuchsaufbau, mittels einer Probenkammer zur von der Raumluft isolierten Prüfung von Proben unter erhöhten Temperaturen und einer externen Wärmequelle (mit Luft als Wärmemedium), in relativ kurzer Zeit deutliche Kriechprozesse bei unterschiedlichen Temperaturen nachweisbar sind. Mit den so gewonnenen Werten konnte die im Datenblatt angegebene Wärmeformbeständigkeit erweitert werden um somit eine Aussage zu treffen, welche im Hinblick auf reale Begebenheiten angepasster ist. Dies genügt häufig für eine erste Materialcharakterisierung im Hinblick darauf, ob ein Material potentiell für den geplanten Einsatz in Frage kommt oder nicht.

Auch die in Datenblättern häufig angegebene Wasseraufnahmefähigkeit (nach [N7]) von Polymeren sollte bei einer vollständigen Charakterisierung weiter vertieft werden. So kann über den reinen Wert der prozentualen Gewichtszunahme nicht direkt auf eine

Veränderung der mechanischen Eigenschaften zurückgeschlossen werden. Dies ist aber nötig, da auch das mit Wasser gesättigte Bauteil in der Realität bestimmten Belastungen standhalten muss. Eine weiterführende Untersuchung kann, wie im Rahmen dieser Arbeit dargelegt, über mechanische Prüfungen an wassergesättigten Proben erfolgen.

Über die prüfmethodenbezogenen Punkte hinaus wurden in dieser Arbeit das Verhalten unterschiedlicher additiv gefertigter Materialien unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit von Einflüssen wie Herstellungsparametern, (UV-)strahlungsbedingter Alterung sowie Temperatur und Wassergehalt untersucht.

Alle im 3D-Druck gefertigten und untersuchten Materialien zeigten dabei unabhängig von der Herstellungsmethode deutliche Anisotropien in der mechanischen Belastbarkeit, wobei vertikal hergestellte Proben horizontal hergestellten Proben deutlich unterlegen waren. Die druckrichtungsabhängig unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften konnten im Fall von pulverbettbasierten Herstellungsmethoden wie MJF oder SLS direkt mit der internen Mikrostruktur des Materials korreliert werden, welche deutlich orientierte Porositäten in XY-Richtung aufwies. Diese fungierten als interne Schwachstellen, welche die Belastbarkeit der Proben herabsetzten. Bei photopolymerbasierten Druckverfahren konnten über optische Methoden keine internen Mikrostrukturen beobachtet werden, welche die Effekte erklären würde.

Bei der detaillierten Untersuchung transparenter Körper, welche über Photopolymerisation im SLA-, SLT- oder PJ-Druck hergestellt wurden, zeigte sich zunächst, dass die in den jeweiligen Datenblättern angegebenen Werte häufig nicht mit real feststellbaren Werten übereinstimmten. So lag im Extremfall die real gemessene Biegefestigkeit von SLT-Proben bis zu 50 % unter dem im Datenblatt angegebenen Wert. Nachdem durch Auswertung real gemessener Werte sowohl die getesteten SLA- als auch die SLT-Materialien nicht weiter für einen potentiellen Einsatz als Durchflussmessgerät in Betracht kamen, wurde mit VeroClear™ ein PJ-Material gefunden, welches die benötigten Eigenschaften zu erfüllen schien.

Auch im Fall von VeroClear™ zeigten sich die herstellungsbedingt erwarteten Anisotropien hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften. Diese wurden jedoch in ihrer Größe in etwa bereits durch das Datenblatt richtig angegeben und stellten unter Miteinberechnung einer benötigten Sicherheit hinsichtlich der Materialstärke zum Erreichen der gewünschten Druckfestigkeit eines realen Durchflussmessgerätes zunächst keine Einschränkung dar.

Im Falle von einem Einbringen einer Skala (oder eines Logos) durch die Verwendung eines zweiten Materials (VeroBlackPlus™) zeigte sich, dass die Festigkeit eines Körpers durch die Kombination zweier Materialien durchaus negativ beeinflusst werden könnte. Dieses Problem hätte bei einem realen Bauteil dadurch vermieden werden können, dass eine Skala, oder beispielsweise eine Beschriftung im Bauteil, nicht in die volle

Materialstärke eingebracht worden wäre. Stattdessen hätte sie lediglich als eine dünne Schicht im Innern oder auf der Außenseite des Materials eingebracht werden können.

Eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur zeigte zudem auf, dass ein Bauteil aus VeroClear™ hier gewisse Nachteile gegenüber konventionellen Kunststoffen oder gar Glas hat. Trotz der im Datenblatt angegebenen Wärmeformbeständigkeit von 45 – 50 °C konnte bereits bei 40 °C unter geringen Lasten ein erhöhtes Kriechen festgestellt werden. Da dies bedeutete, dass der potentielle Einsatzort eines späteren Produkts genauer thermischer Überwachung und Steuerung bedürfte, schränkte dieses Ergebnis die Verwendbarkeit des Materials bereits deutlich ein.

Ein weiterer negativer Punkt hinsichtlich der Verwendung von VeroClear™ ergab sich aus der Auswertung der Belastbarkeit nach einer längeren Auslagerung unter Wasser. Hier zeigte sich, dass durch die Aufnahme von Wasser in das Polymer dieses deutlich weicher wird. Hierdurch könnte sich das Bauteil zusätzlich weiter verformen, was zu Undichtigkeiten führen könnte. Im Falle von Durchflussmessgeräten kommt hinzu, dass diese nur bei ihrem ursprünglichen Durchmesser einen kalibrierten Wert widergeben können. Eine Dehnung des Materials könnte folglich zu einer Abweichung der dargestellten Durchflussrate führen. Da Wasser eines der Hauptmedien ist, mit welchem das Material bei einem realen Einsatz in Kontakt stehen würde, wurde hierdurch die potentielle Verwendbarkeit weiter eingeschränkt.

Zusammenfassend musste daher leider gesagt werden, dass sich auch VeroClear™ nicht (beziehungsweise nur sehr eingeschränkt) für den ursprünglich geplanten Einsatz als Material für ein Durchflussmessgerät eignet.

Einige Negativpunkte des 3D-Drucks, wie die bereits genannten Anisotropien, sind für bestimmte Kombinationen aus Material und Druckverfahren bereits umfassend in der Literatur beschrieben. Wie der direkte Vergleich zwischen bei verschiedenen Druckdienstleistern hergestellten Proben unter Verwendung gleicher Materialien und Druckparameter zeigt, ergeben sich jedoch allein hierdurch zum Teil signifikant unterschiedliche Eigenschaften der gedruckten Körper. Dies stellt die ganze Grundidee vor ein nicht unerhebliches Problem: Einerseits soll es möglich sein, ein kundenspezifisch individuelles Bauteil zu erstellen und dieses, je nach Bedarf, unabhängig des Standortes „weltweit“ drucken zu können. Andererseits zeigt sich bereits beim Vergleich zweier Druckdienstleister untereinander, dass die Qualität des Druckes und damit die mechanischen Eigenschaften der Bauteile signifikant schwanken können. In der Konsequenz bedeutet dies zunächst eine genaue Kontrolle des jeweiligen Druckdienstleisters und dessen Bauteilqualität. Damit ist ein kurzfristiges Wechseln des Druckdienstleisters ohne eine zuvor stattfindende detaillierte Evaluierung ausgeschlossen. Hinzu kommt, je nach Druckverfahren, der Faktor Mensch. Benötigt ein Bauteil nach Ende des Druckprozesses noch Nachbearbeitungsschritte, wie

beispielsweise das händische Entfernen von Stützstrukturen oder von überschüssigem Restharz, eine Nachbelichtung zur weiteren Polymerisation oder das Schleifen und Polieren der Oberfläche, ergeben sich hieraus wiederum weitere Einflussparameter auf die Qualität des Bauteils. Es dürfte nahezu ausgeschlossen sein den genauen Einfluss dieser Arbeiten von Beginn an abzuschätzen. Dementsprechend muss nicht nur jeder Druckdienstleister und die verwendeten Druckparameter kontrolliert werden, sondern je nach Methode, Material und Nachbearbeitung letztendlich jeder einzelne Druckauftrag. Es müsste also eine 100%-Kontrolle aller Bauteile stattfinden. Die Lösung hierzu läge in der Anschaffung und dem Unterhalt eigener 3D-Drucker, wobei alle Prozessparameter evaluiert und selbst eingestellt werden könnten. Dies würde, abgesehen von den hohen Anschaffungskosten, jedoch die Flexibilität hinsichtlich des Standorts und der verwendbaren Materialien wieder einschränken und stellt somit ebenfalls keine valide Option dar.

Zudem muss nach Auswertung aller im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse das Fazit gezogen werden, dass nahezu im gesamten Bereich des 3D-(Dienstleistungs-)Drucks stellenweise eine nicht zu vernachlässigende Diskrepanz zwischen Werbe- beziehungsweise Produktinformationen und der Realität besteht. Häufig werden 3D-Bauteile unterschiedlichster Herstellungsmethoden auf den ersten Blick als isotrope Körper beworben, von denen alle Eigenschaften bekannt und definiert sind. Dass dies nicht immer der Fall ist zeigen die dargestellten Ergebnisse. Auch Materialdefinitionen wie *Thermo-* oder *Duroplast* werden teilweise verwendet, ohne dass die damit beschriebenen Materialien die den Begriffen assoziierten Eigenschaften erfüllen. All dies zeigt, dass man sich bei einer theoretischen Erweiterung der Produktpalette auf additiv gefertigte Teile jedes Mal von Grund auf mit den Prozessparametern der gewählten Methoden beschäftigen muss, um ein gleichmäßig hohes Maß an Qualität gewährleisten zu können.

9 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aufgrund erster vielversprechender Ergebnisse VeroClear™ als Material mit der höchsten Erfolgswahrscheinlichkeit gewählt und entsprechend detailliert charakterisiert. Wie sich anhand der gewonnenen Ergebnisse jedoch zeigte, scheint es nicht möglich dieses Material für den angedachten Einsatzzweck als Durchflussmessgerät zu verwenden.

Aus wissenschaftlicher Sicht und im Sinne einer möglichst vollständigen Materialcharakterisierung gibt es dennoch weitere Experimente, welche einen tieferen Einblick ermöglichen könnten. So konnte unter anderem anhand der UV-Auslagerungsversuche sowie der Untersuchung des Wärmeverhaltens gezeigt werden, dass es sich bei dem Material in frisch gedrucktem Zustand womöglich um einen nicht vollständig vernetzten Duroplast handelt. Die Vernetzung scheint durch zusätzliche UV-Bestrahlung zuzunehmen, wobei zu diesem Zeitpunkt nicht vollständig geklärt ist, wann diese endet beziehungsweise ab welchem Zeitpunkt die weitere Vernetzung unter UV-Licht in eine Degradation übergeht. Eine genauere Untersuchung des Polymerisationsgrades über eine Molmassenbestimmung könnte hierüber Aufschluss geben.

Zudem könnte es von Interesse sein, wie sich VeroClear™ bei Kontakt mit anderen Medien verhält. Änderungen in der Belastbarkeit durch Kontakt mit Wasser wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits nachgewiesen. Ob diese durch andere Medien wie Alkohole, Öle, Säuren oder ähnliches jedoch in gleichem Umfang beziehungsweise noch stärker auftreten, könnte durch Auslagerungsexperimente mit anschließenden mechanischen Prüfungen untersucht werden.

Abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Interesse einer weiteren Charakterisierung der grundlegenden Eigenschaften von VeroClear™, welches für den Projektpartner Meister Strömungstechnik GmbH aufgrund der bis zu diesem Zeitpunkt bestimmten Parameter nicht mehr weiter zur Herstellung eines Durchflussmessgerätes in Frage kommt, könnten weitere Materialien betrachtet werden, um doch noch ein additiv gefertigtes transparentes Funktionsbauteil realisieren zu können.

Bislang scheint es, als hätten alle gängigen photopolymerbasierten Druckverfahren und die damit hergestellten transparenten Polymere Nachteile, die den Einsatz als Durchflussmessgerät nicht erlauben. Wie Eingangs bereits erwähnt ist es jedoch mittlerweile ebenso möglich dreidimensionale Objekte aus Glas herzustellen. Die Herstellung funktionierte dabei bislang meisten unter Verarbeitung von geschmolzenem Glas ähnlich dem FDM-Druck oder von Glaspulver ähnlich dem SLM-Druck. Neuere Methoden, welche erst in den letzten Jahren verfügbar wurden, machen es jedoch möglich Glas mittels herkömmlichen Photopolymerisationsverfahren herzustellen. Hierbei kann zunächst ein Körper aus einem Harz-Glas-Gemisch gedruckt, anschließend in einem Pyrolyse-Schritt vom Harzanteil befreit und schließlich zu einem dichten Körper gesintert werden [132]. Noch neuere Methoden scheinen über

Multiphotonenpolymerisation beinahe isotrope Körper mit einer Dichte nahe der theoretischen maximalen Dichte des Glases herstellen zu können [133]. Diese Methoden sind zwar bislang rein akademisch und aufgrund des Aufwands und des damit hohen Preises nicht wirtschaftlich nutzbar, jedoch könnte sich dies mit der Weiterentwicklung der Methoden und der benötigten Geräte in der Zukunft ändern.

10 Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

A	Querschnittsfläche
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.
ASO	Analytik Service Obernburg GmbH
ATR	attenuated total reflection, dt: abgeschwächte Totalreflexion
b	Breite
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
C=C	Kohlenstoffdoppelbindung
CAD	Computer-Aided Design
D	Diffusionskoeffizient
D	Durchmesser
D1-D8	Druckdienstleister 1 – Druckdienstleister 8
d	Dicke
d	Tag(e)
DIN	Norm des Deutschen Instituts für Normung
DIN EN	DIN + Europäische Norm
DIN EN ISO	DIN EN + Norm d. International Organization for Standardization
DM	Direct Manufacturing
E(-Modul)	Elastizitätsmodul
FDM	Fused Deposition Modelling
Gew.	Gewicht
h	Höhe
h	Stunde(n)
i.d.R.	in der Regel
IR (S)	Infrarot (-Spektroskopie)
L	Auflagerabstand (3-Punkt-Biegeversuch)
LED	Light-emitting diode
LSM	Laser-Scanning-Mikroskop
m	Monat(e)
max.	maximal
min.	minimal
MJF	Multi Jet Fusion
Mrd.	Milliarde
NA	Numerische Apertur
NIR	Nahinfrarot
P	Druckorientierung
PA11	Polyamid 11
PA12	Polyamid 12
PJ	PolyJet
PMMA	Polymethylmethacrylat
R ²	Bestimmtheitsmaß
rel. F.	relative Feuchte
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFDA	Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse
RFID	radio-frequency identification
RP	Rapid Prototyping

s	Durchbiegung
SLA	Stereolithographie
SLS	Selektives Lasersintern
SLT	Scan LED Technology
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
UV	Ultraviolettstrahlung
vgl.	vergleiche
w	Woche(n)
XRD	Röntgendiffraktion
XYZ	Druckorientierung
XZY	Druckorientierung
YXZ	Druckorientierung
ZeWiS	Zentrum für wissenschaftliche Services und Transfer
ZIM	Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand
ZXY	Druckorientierung
°C	Temperatur
bar	Druck
cm ⁻¹	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
cm ⁻¹	Ramanverschiebung
cm ² /s	Diffusionskoeffizient
g	Gewicht
kV	(elektrische) Spannung
mA	Stromstärke
MJ/m ²	Strahlendosis
MPa	Spannung
N	Kraft
N/mm ²	E-Modul
nm, μm, mm, m	Distanz
Pa	Druck
s, min, h, d, w, m	Zeit
ε	Dehnung
λ	Wellenlänge
σ	Spannung
τ	Ausgleichszeit

11 Literaturverzeichnis

- [1] C. DECKARD, „Method and apparatus for producing parts by selective sintering“, *US Patent* 4863538 (1986)
- [2] R. LACHMAYER, R. B. LIPPERT, T. FAHLBUSCH, „3D-Druck beleuchtet. Additive Manufacturing auf dem Weg in die Anwendung“, *Berlin Heidelberg* (2016)
- [3] FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, „3D Printing Market Size, Share, Analysis | Forecast Report, 2026“, *Report ID: FBI101902* (2020)
- [4] CONTEXT WORLD LIMITED, „COVID-19 concerns make 2020 3D printer sales outlook challenging“, *Pressemitteilung* (2020)
- [5] OnePoll Umfrage, Auftraggeber: reichelt elektronik GmbH & Co. KG, online: www.reichelt.de/magazin/studien/umfrage-3d-drucker (abrufbar 16.10.2020)
- [6] C. D. WINNAN, „3D printing: The next technology gold rush: future factories and how to capitalize on distributed manufacturing“, *CreateSpace Independent Publishing Platform* (2012)
- [7] WOHLERS ASSOCIATES, „Wohlers report 2019: 3D printing and additive manufacturing state of the industry“, *Wohlers Associates Inc*, Fort Collins, Colorado, S. 148, 158-161 (2018)
- [8] T. ROBERTS, A. B. VAROTSIS, „3D printing trends 2020 – Industry highlights and market trends“, *3D HUBS Report* (2020)
- [9] J. PLOCHER, A. PANESAR, „Review on design and structural optimisation in additive manufacturing: Towards next-generation lightweight structures“, *Materials & Design*, 183. Jg., S. 108164 (2019)
- [10] V. PETROVIC, et al., „Additive layered manufacturing: sectors of industrial application shown through case studies“, *International Journal of Production Research*, 49. Jg., Nr. 4, S. 1061-1079 (2011)
- [11] B. DEPOORTER, „Intellectual property infringements & 3d printing: Decentralized piracy“, *Hastings LJ*, 65. Jg., S. 1483 (2013)
- [12] B. RIDEOUT, „Printing the impossible triangle: the copyright implications of three-dimensional printing“, *J. Bus. Entrepreneurship & L.*, 5. Jg., S. 161 (2011)

- [13] H. ALI, S. BATAI, D. SARBASSOV, „3D printing: a critical review of current development and future prospects“, *Rapid Prototyping Journal* (2019)
- [14] Y. KOK et al., „Anisotropy and heterogeneity of microstructure and mechanical properties in metal additive manufacturing: A critical review“, *Materials & Design*, 139. Jg., S. 565-586 (2018)
- [15] 3D HUBS, „What is 3D printing? The definitive guide“ (2020)
- [16] D.L. BOURELL et al., „Selective laser sintering of metals and ceramics“, *International journal of powder metallurgy*, 28. Jg., Nr. 4, S. 369-381 (1992)
- [17] Z. H. LIU et al., „Selective laser sintering of high-density alumina ceramic parts“, *Proceedings of the 35th international MATADOR conference*. Springer, London, S. 351-354 (2007)
- [18] D. SOFIA et al., „Laser sintering of unimodal distributed glass powders of different size“, *Procedia engineering*, 102. Jg., S. 749-758 (2015)
- [19] F. KLOCKE, A. McCLUNG, C. ADER, „Direct laser sintering of borosilicate glass“ *Proceedings of the 15th Annual Symposium on Solid Freeform Fabrication*. Austin: The University of Texas, 214–219 (2004)
- [20] M. SEEFRIED, „Simulation des Prozessschrittes der Wärmebehandlung beim Indirekten-Metall-Lasersintern“, *Dissertation*, Technische Universität München (2005)
- [21] X. DENG, G. ZONG, J. J. BEAMAN, „Parametric analysis for selective laser sintering of a sample polymer system“, *1992 International Solid Freeform Fabrication Symposium* (1992)
- [22] T. F. PEREIRA et al., „Effect of process parameters on the properties of selective laser sintered Poly (3-hydroxybutyrate) scaffolds for bone tissue engineering“, *Virtual and Physical Prototyping*, 7. Jg., Nr. 4, S. 275-285 (2012)
- [23] A. STWORA, G. SKRABALAK, „Influence of selected parameters of Selective Laser Sintering process on properties of sintered materials“, *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, 61. Jg., Nr. 2, S. 375-380 (2013)

-
- [24] W. S. TAN et al., „3D printing by selective laser sintering of polypropylene feed channel spacers for spiral wound membrane modules for the water industry“, *Virtual and Physical Prototyping*, 11. Jg., Nr. 3, S. 151-158 (2016)
- [25] S. M. YUSUF, N. GAO, „Influence of energy density on metallurgy and properties in metal additive manufacturing“, *Materials Science and Technology*, 33. Jg., Nr. 11, S. 1269-1289 (2017)
- [26] Y. ANG, „Direct laser sintering of a copper-based alloy for creating three-dimensional metal parts“, *Journal of Materials Processing Technology*, 140. Jg., Nr. 1-3, S. 368-372 (2003)
- [27] H. ZARRINGHALAM et al., „Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12“, *Materials Science and Engineering: A*, 435. Jg., S. 172-180 (2006)
- [28] D. T. PHAM, K. D. DOTCHEV, W. A. Y. YUSOFF, „Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process“, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 222. Jg., Nr. 11, S. 2163-2176 (2008)
- [29] K. DOTCHEV, W. YUSOFF, „Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process“, *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 15 No. 3, pp. 192-203 (2009)
- [30] S. DADBAKHSH et al., „Effect of PA12 powder reuse on coalescence behaviour and microstructure of SLS parts“, *European Polymer Journal*, 92. Jg., S. 250-262 (2017)
- [31] I. GIBSON, D. SHI, „Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process“, *Rapid prototyping journal* (1997)
- [32] C. CAI et al., „Comparative study on 3D printing of polyamide 12 by selective laser sintering and multi jet fusion“, *Journal of Materials Processing Technology*, 288. Jg., S. 116882 (2020)
- [33] E. C. HOF LAND, I. BARAN, D. WISMEIJER, „A. Correlation of process parameters with mechanical properties of laser sintered PA12 parts“, *Advances in materials science and engineering*, 2017. Jg (2017)
- [34] HP INC., „HP MJF Handbook“, online: enable.hp.com/us-en-3dprint-mjfhandbook (abrufbar 19.10.2020)

- [35] A. EMAMJOMEH, „Detailing agent for three-dimensional (3D) printing“, *US Patent* 10392512B2 (2015)
- [36] K. P. M. LEE, C. PANDELIDI, M. KAJTAZ, „Build orientation effects on mechanical properties and porosity of polyamide-11 fabricated via multi jet fusion“, *Additive Manufacturing*, 36. Jg., S. 101533 (2020)
- [37] H. J. O’CONNOR, A. N. DICKSON, D. P. DOWLING, „Evaluation of the mechanical performance of polymer parts fabricated using a production scale multi jet fusion printing process“, *Additive Manufacturing*, 22. Jg., S. 381-387 (2018)
- [38] F. SILLANI et al., „Selective laser sintering and multi jet fusion: Process-induced modification of the raw materials and analyses of parts performance“, *Additive Manufacturing*, 27. Jg., S. 32-41 (2019)
- [39] M. GALATI et al., „Disclosing the build-up mechanisms of multi jet fusion: Experimental insight into the characteristics of starting materials and finished parts“, *Journal of Manufacturing Processes*, 57. Jg., S. 244-253. (2020)
- [40] S. GOGOLEWSKI, K. CZERNTAWSKA, M. GASTOREK, „Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylauro lactam)“, *Colloid and Polymer Science*, 258. Jg., Nr. 10, S. 1130-1136 (1980)
- [41] J. RIEDELBAUCH, D. RIETZEL, G. WITT, „Analysis of material aging and the influence on the mechanical properties of polyamide 12 in the Multi Jet Fusion process“, *Additive Manufacturing*, 27. Jg., S. 259-266 (2019)
- [42] M. MELE et al., „Investigation into effects of cooling rate on properties of polyamide 12 parts in the multi jet fusion process“, *Rapid Prototyping Journal* (2020)
- [43] C. W. HULL et al., „Method and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography“, *US Patent* Nr. 5,137,662 (1992)
- [44] S. CORBEL, O. DUFAUD, T. ROQUES-CARMES, „Materials for stereolithography“, *Stereolithography*. Springer, Boston, MA, S. 141-159 (2011)
- [45] M. L. GRIFFITH, „Stereolithography of ceramics“, *Dissertation*, University of Michigan (1996)

-
- [46] P. J. BARTOLO, J. GASPAR, „Metal filled resin for stereolithography metal part”, *CIRP annals*, 57. Jg., Nr. 1, S. 235-238 (2008)
- [47] S. JAYANTHI, B. HOKUF, J. LAWTON, „Influence of post curing conditions on the mechanical properties of stereolithographic photopolymers” *1995 International Solid Freeform Fabrication Symposium* (1995)
- [48] M. KAZEMI, A. RAHIMI, „Stereolithography process optimization for tensile strength improvement of products”, *Rapid Prototyping Journal* (2018)
- [49] J. ZHAO, Y. YANG, L. LI, „A comprehensive evaluation for different post-curing methods used in stereolithography additive manufacturing”, *Journal of Manufacturing Processes*, 56. Jg., S. 867-877 (2020)
- [50] D. A. SCHAUB, K. CHU, D. C. MONTGOMERY, „Optimizing stereolithography throughput”, *Journal of Manufacturing Systems*, 16. Jg., Nr. 4, S. 290-303 (1997)
- [51] P. S. BANERJEE, A. SINHA, M. K. BANERJEE, „A study on effect of variation of SLA process parameters over strength of Built model”, *Proceedings of the 2nd National Symposium on Rapid Prototyping & Rapid Tooling Technologies*. S. 79-84 (2002)
- [52] K. CHOCKALINGAM, N. JAWAHAR, U. CHANDRASEKHAR, „Influence of layer thickness on mechanical properties in stereolithography”, *Rapid Prototyping Journal* (2006)
- [53] D. AMBROSIO et al., „Influence of manufacturing parameters on the mechanical properties of projection stereolithography–manufactured specimens”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 106. Jg., Nr. 1-2, S. 265-277 (2020)
- [54] R. HAGUE et al., „Materials analysis of stereolithography resins for use in rapid manufacturing”, *Journal of materials science*, 39. Jg., Nr. 7, S. 2457-2464 (2004)
- [55] J.M. DULIEU-BARTON, M. C. FULTON, „Mechanical properties of a typical stereolithography resin”, *Strain*, 36. Jg., Nr. 2, S. 81-87 (2000)
- [56] R. QUINTANA et al., „Effects of build orientation on tensile strength for stereolithography-manufactured ASTM D-638 type I specimens”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 46. Jg., Nr. 1-4, S. 201-215 (2010)
- [57] Innovation MediTech, „Generativ-Innovativ – FotoDent® LED”, *Firmenbroschüre*

- [58] P. FASTERMANN, „3D-Drucken“, Springer Berlin Heidelberg, S. 36 (2014)
- [59] Internetauftritt 3D-LABS GmbH, www.3d-labs.de/slt-2 (abrufbar 19.10.2020)
- [60] A. KĘSY, J. KOTLIŃSKI, „Mechanical properties of parts produced by using polymer jetting technology“, *Archives of civil and mechanical engineering*, 10. Jg., Nr. 3, S. 37-50 (2010)
- [61] A. CAZÓN, P. MORER, L. MATEY, „PolyJet technology for product prototyping: Tensile strength and surface roughness properties“, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 228. Jg., Nr. 12, S. 1664-1675 (2014)
- [62] A. KAMPKER, K. KREISKÖTHER, C. REINDERS, „Material and parameter analysis of the PolyJet process for mold making using design of experiments“, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 11. Jg., Nr. 3, S. 242-249 (2017)
- [63] A. PUGALENDHI, R. RANGANATHAN, M. CHANDRASEKARAN, „Effect of process parameters on mechanical properties of VeroBlue material and their optimal selection in PolyJet technology“, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, S. 1-11 (2019)
- [64] R. UDROIU, L. A. MIHAIL, „Experimental determination of surface roughness of parts obtained by rapid prototyping“, *CSECS*, 9. Jg., S. 283-286 (2009)
- [65] J. P. MOORE, C. B. WILLIAMS, „Fatigue properties of parts printed by PolyJet material jetting“, *Rapid Prototyping Journal* (2015)
- [66] A. PUGALENDHI, R. RANGANATHAN, S. GANESAN, „Impact of process parameters on mechanical behaviour in multi-material jetting“, *Materials Today: Proceedings* (2020)
- [67] I. Q. VU et al., „Characterizing the effect of print orientation on interface integrity of multi-material jetting additive manufacturing“, *Additive Manufacturing*, 22. Jg., S. 447-461 (2018)
- [68] T. S. LUMPE, J. MUELLER, K. SHEA, „Tensile properties of multi-material interfaces in 3D printed parts“, *Materials & Design*, 162. Jg., S. 1-9 (2019)

-
- [69] J. P. FOUASSIER, J. LALEVÉE, „Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity, and efficiency“, John Wiley & Sons (2012)
- [70] M. BACH, „Near infrared laser sensor system for in-line detection of conversion in UV-cured polymer coatings“, *KIT Scientific Publishing* (2014)
- [71] E. GRUBER, „Polymerchemie - Eine Einführung in die Chemie und Physikalische Chemie der Makromoleküle“, Steinkopff-Verlag (1980)
- [72] S. KOLTZENBURG, M. MASKOS, O. NUYKEN, „Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen“, Springer-Verlag (2013)
- [73] Q. MICHAUDEL, V. KOTTISCH, B. P. FORS, „Kationische Polymerisation: von der Photoinitiierung zur Steuerung durch Licht“, *Angewandte Chemie*, 129. Jg., Nr. 33, S. 9798-9808 (2017)
- [74] H. R. HÄHNEL, H. STEFFENS, F. SAUERWALD, „Festigkeit und Dehnung von Perlonfäden in Abhängigkeit von einem Rührvorgang während der Polymerisation“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 211. Jg., Nr. 1, S. 52-62 (1959)
- [75] K.-H. HELLWEGE, W. KNAPPE, „Die Festigkeit thermoplastischer Kunststoffe in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen“ VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden (1960)
- [76] P. C. HIEMENZ, T. P. LODGE, „Polymer chemistry“, CRC press (2007)
- [77] C. BERTHOLD, A. BJEUMIKHOV, L. BRÜGEMANN, „Fast XRD² Micro-diffraction with Focusing X-Ray Microlenses,“ *Particle & Particle Systems Characterization*, 26. Jg., Nr. 3, S. 107-111 (2009)
- [78] S. NAKASHIMA, H. HARIMA, „Raman investigation of SiC polytypes“, *physica status solidi (a)*, 162. Jg., Nr. 1, S. 39-64 (1997)
- [79] A. ALLABAR, M. NOWAK, „High spatial resolution analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflection FTIR spectroscopy coupled with a focal plane array detector“, *Chemical Geology*, 556. Jg., S. 119833 (2020)
- [80]* Stratasy Ltd. „Objet350 and Objet500 Connex 3“, *Spezifikationsdatenblatt* (2016)

- [81] N. LANGNER, „Kurzzeitversuche zur baupraktischen Einstufung des Langzeitverhaltens diffusionsoffener Polymerfolien für Dachkonstruktionen“, *Dissertation*, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2005)
- [82]* ALPHACAM, „HP 3D High Reusability PA12“, *Materialdatenblatt* (2017)
- [83]* EOS GmbH, „Datenblatt PA12 für SLS“, *Materialdatenblatt* (2010)
- [84]* FIT AG, „Materialdatenblatt für Bauteile aus Polyamid, die im Selektiven Lasersintern hergestellt werden. PA12“, *Materialdatenblatt* (2018)
- [85] G. WYPYCH, „Handbook of nucleating agents“, Elsevier (2016)
- [86] T. KIEMLE, „Einfluss externer Spannungen auf Phasenumwandlungen in tetragonalem Zirkoniumdioxid“, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen (2017)
- [87]* Innovation MediTech GmbH, „FotoMed LED.A – Technische Daten“, *Materialdatenblatt* (2018)
- [88]* Innovation MediTech GmbH, „Abnahmeprüfzeugnis – Material FotoMed LED.A klar transparent“, *Prüfbericht* (2018)
- [89]* FIT AG, „Materialdatenblatt für Bauteile aus Kunststoff, die mit Stereolithographie hergestellt werden. Accura ClearVue“, *Materialdatenblatt* (2018)
- [90]* Röhm GmbH, Datenblatt, „Anwendungsbezogene Charakteristik von PLEXIGLAS®“, Kenn-Nr. 211-1 | 02/2, *Materialdatenblatt*
- [91] H. JEBSEN-MARWEDEL, R. BRÜCKNER, „Glastechnische Fabrikationsfehler: Pathologische Ausnahmestände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; Eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis“ Springer-Verlag (2010)
- [92] R. NITSCHKE, K. A. WOLF, „Kunststoffe Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung: Erster Band: Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe“, Springer Berlin Heidelberg (1962)
- [93]* Stratasys, „VeroBlackPlus RGD875 – Safety Data Sheet“, *Sicherheitsdatenblatt* (2016)

* Auswahl eines Materialdatenblatts stellt nicht zwangsläufig unmittelbaren Bezug zu einem Druckdienstleister her

-
- [94] L. A. CARLSSON, R. B. PIPES, „Biegeverhalten der Laminatschichten“, *Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe*. Vieweg+ Teubner Verlag, Wiesbaden (1989)
- [95] T. S. LUMPE, J. MUELLER, K. SHEA, „Tensile properties of multi-material interfaces in 3D printed parts“, *Materials & Design*, 162. Jg., S. 1-9 (2019)
- [96] G. MARCHESI et al., „The effect of ageing on the elastic modulus and degree of conversion of two multistep adhesive systems“, *European journal of oral sciences*, 118. Jg., Nr. 3, S. 304-310 (2010)
- [97] T. RIZZUTO, StellarNet Inc., „Fundamentals of Raman Spectroscopy“ (2017)
- [98] M. BACH, Dissertation, „Near infrared laser sensor system for in-line detection of conversion in UV-cured polymer coatings“, *KIT Scientific Publishing* (2014)
- [99] P. Y. BRUICE, „Organic Chemistry, 8th Edition“, Pearson (2016)
- [100] X. CHEN et al., „An investigation into the depth and time dependent behavior of UV cured 3D ink jet printed objects“, *Journal of Materials Research*, 32. Jg., Nr. 8 (2017)
- [101] S. WALKER, „Functional Materials and Techniques for Additive Manufacturing in Soft Robotics“, *Dissertation*, Oregon State University (2018)
- [102] Z. WANG et al., „Effect of Ultraviolet Absorber on Photo-Degradation of Epoxy Coating Studied by Slow Positron Beam“, *Acta Physica Polonica A*, 132. Jg., Nr. 5, S. 1523-1526 (2017)
- [103] A. ANDONI et al., „Investigation of planar Ziegler-Natta model catalysts using attenuated total reflection infrared spectroscopy“, *Catalysis letters*, 130. Jg., Nr. 3-4, S. 278-285 (2009)
- [104] H. C. ALLEN Jr., E. K. PLYLER, „The Structure of Ethylene from Infrared Spectra“, *Journal of the American Chemical Society*, 80. Jg., Nr. 11, S. 2673-2676 (1958)
- [105] L. S. BARTELL, R. A. BONHAM, „Structure of Ethylene“, *The Journal of Chemical Physics*, 27. Jg., Nr. 6, S. 1414-1415 (1957)
- [106] S. J. OPELLA, J. S. WAUGH, „Two-dimensional ¹³C NMR of highly oriented polyethylene“, *The Journal of Chemical Physics*, 66. Jg., Nr. 11, S. 4919-4924 (1977)

- [107] W. L. MATTICE, F. C. STEHLING, „Branch formation in low-density polyethylene“, *Macromolecules*, 14. Jg., Nr. 5, S. 1479-1484 (1981)
- [108] P. POLITZER, S. RANGANATHAN, „Bond-order-bond-energy correlations“, *Chemical physics letters*, 124. Jg., Nr. 6, S. 527-530 (1986)
- [109] M. KAUPP, B. METZ, H. STOLL, „Zusammenbruch der Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke–eine Fallstudie“, *Angewandte Chemie*, 112. Jg., Nr. 24, S. 4780-4782 (2000)
- [110] N. GRASSIE, J. G. SPEAKMAN, „Thermal degradation of poly (alkyl acrylates). I. Preliminary investigations“, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 9. Jg., Nr. 4, S. 919-929 (1971)
- [111] L.-P. SUNG et al., „Use of laser scanning confocal microscopy for characterizing changes in film thickness and local surface morphology of UV-exposed polymer coatings“, *JCT research*, 1. Jg., Nr. 4, S. 267-276 (2004)
- [112] M. J. MELO et al., „Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone“, *Polymer degradation and stability*, 66. Jg., Nr. 1, S. 23-30 (1999)
- [113] D. H. TEW, B. Y. R. SURNAM, „Atmospheric corrosion of Nylon 6, 6 in Mauritius“, *Matéria (Rio de Janeiro)*, 21. Jg., Nr. 4, S. 841-852 (2016)
- [114] N. M. STARK, L. M. MATUANA, „Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy“, *Polymer degradation and stability*, 86. Jg., Nr. 1, S. 1-9 (2004)
- [115] G. SCHREYER, „Der Einfluß der Witterung auf die Eigenschaften von Methacrylat-Polymeren“, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 11. Jg., Nr. 1, S. 159-173 (1970)
- [116] C. JOUWERSMA, „Die Diffusion von Wasser in Kunststoffe“, *Chemie Ingenieur Technik*, 31. Jg., Nr. 10, S. 652-658 (1959)
- [117] K. LUTTERBECK, „Das Verhalten von Kunststoffen unter dem Einfluss wechselnder Umgebungsfeuchte und-temperatur“, RAM-Verlag (2016)
- [118] K. OBERBACH et al., „Saechtling Kunststoff Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG (2004)

-
- [118] M. FLEMMING, S. ROTH, „Faserverbundbauweisen Eigenschaften: Mechanische, konstruktive, thermische, elektrische, ökologische, wirtschaftliche Aspekte“, Springer (2003)
- [119] P. EYERER, T. HIRTH, P. ELSNER, „Polymer engineering. Technologien und Praxis“, Berlin (2008)
- [120] S. KOLTZENBURG, M. MASKOS, O. NUYKEN, „Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen“, Springer-Verlag (2013)
- [121] B. SCHRÖDER, „Kunststoffe für Ingenieure: Ein Überblick“, Springer-Verlag (2014)
- [122] W. WEISSBACH, M. DAHMS, C. JAROSCHEK, „Werkstoffe und ihre Anwendungen“, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden (2018)
- [123] W. KORTE, M. STOJEK, M. STOMMEL, „Spannungs- oder dehnungsbasierte statische Auslegung von Kunststoffbauteilen-Was ist richtig?“, *Part Engineering Whitepaper* (2018)
- [124] G. BASCHEK, G. HARTWIG, F. ZAHRADNIK, „Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures“, *Polymer*, 40. Jg., Nr. 12, S. 3433-3441 (1999)
- [125] J. I. R. I. SAFKA, M. ACKERMANN, D. MARTIS, „Chemical resistance of materials used in additive manufacturing“, *MM Science Journal*, 6. Jg., S. 1573-1578 (2016)
- [127] J. W. TUKEY, „Exploratory data analysis“ (1977)
- [128] M. KRZYWINSKI, N. ALTMAN, „Visualizing samples with box plots“, *Nature Methods*, 11, 119-120 (2014)
- [129] G. MENGES et al., „Menges Werkstoffkunde Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG (2011)
- [130] J. KUNZ, „Auslegung von Kunststoffkonstruktionen, Kriechmodul-Abschätzung und Kriechbeständigkeit“, *Kunststoffextra* (2014)
- [131] E. SCHMACHTENBERG, „Die mechanischen Eigenschaften nichtlinear viskoelastischer Werkstoffe“, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1985)

[132] D. MOORE et al., „Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins“, *Nature materials*, 19. Jg., Nr. 2, S. 212-217 (2020)

[133] T. DOUALLE, J.-C. ANDRÉ, L. GALLAIS, „3D printing of silica glass through a multiphoton polymerization process“, *Optics Letters*, 46. Jg., Nr. 2, S. 364-367 (2021)

12 Normenverzeichnis

[N1] DIN 8580, „Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung“ (2020, Entwurf)

[N2] DIN EN ISO / ASTM 52900, „Additive Fertigung – Grundlagen – Terminologie (ISO/ASTM DIS 52900:2018); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO/ASTM 52900:2018 (2018, Entwurf)

[N3] DIN EN ISO 178, „Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften“ (2017, Entwurf)

[N4] DIN EN ISO 527-1, „Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze“ (2012)

[N5] DIN EN ISO 527-2, „Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen“ (2012)

[N6] DIN EN ISO 868, „Kunststoffe und Hartgummi - Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte) (ISO 868:2003)“ (2003)

[N7] DIN EN ISO 62, „Kunststoffe - Bestimmung der Wasseraufnahme (ISO 62:2008); Deutsche Fassung“ (2008)

[N8] DIN EN ISO 4892-2, „Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 2: Xenonbogenlampen“ (2013)

[N9] DIN EN ISO 75, „Kunststoffe - Bestimmung der Wärmeformbeständigkeits-temperatur“ (2013)

[N10] DIN EN ISO 899-1, „Kunststoffe - Bestimmung des Kriechverhaltens – Teil 1: Zeitstand-Zugversuch“ (2017)

13 Auflistung der an dieser Arbeit mitwirkenden Personen

Universitätsintern:

- **Barbara Maier** (Feinmechaniker-Meisterin): Herstellung von Komponenten und Hilfsmitteln für experimentelle Versuchsaufbauten
- **Simone Schafflick** (Präparatorin): Probenpräparation
- **Annette Flicker**: Unterstützung bei der Anfertigung von ATR-IR-Messungen
- **Dr. Anja Allabar**: Unterstützung bei der Anfertigung von ATR-IR-Messungen
- **Dr. Manuel Scharrer**: Unterstützung bei Aufnahme hochauflösender REM-Bilder

Extern:

- **Dr. Melanie Keuper** (Meister Strömungstechnik GmbH): Projektkoordination beim mittelständischen Projektpartner