

edited by Aleksander Gurlo

Mathias Czasny

Additive Fertigung mit endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen: Von der Faser-Matrix-Auswahl über die Druckkopfentwicklung bis zum Faserverbund



Mathias Czasny

**Additive Fertigung mit endlosfaserverstärkten
Verbundwerkstoffen: Von der Faser-Matrix-Auswahl
über die Druckkopfentwicklung bis zum Faserverbund**

Die Schriftenreihe Advanced Ceramic Materials wird herausgegeben von Prof. Dr. Aleksander Gurlo.

Mathias Czasny

**Additive Fertigung mit endlosfaserverstärkten
Verbundwerkstoffen: Von der Faser-Matrix-Auswahl
über die Druckkopfentwicklung bis zum Faserverbund**

Universitätsverlag der TU Berlin

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Universitätsverlag der TU Berlin, 2022

<https://verlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88, 10623 Berlin

Tel.: +49 (0)30 314 76131

E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2021

Gutachter: Prof. Dr. Aleksander Gurlo

Gutachter: Prof. Dr. Gerald Berger-Weber (Johannes Kepler Universität Linz)

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Bardenhagen

Die Arbeit wurde am 12.01.2021 an der Fakultät III unter

Vorsitz von Prof. Dr. Walter Reimers erfolgreich verteidigt.

Diese Veröffentlichung – ausgenommen anderweitig gekennzeichnete Teile – ist unter der CC-Lizenz CC BY 4.0 lizenziert.

Lizenzvertrag: Creative Commons Namensnennung 4.0

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

Umschlagfoto: David Karl | Segerkegel | 2017

Druck: Pro Business

Satz/Layout: Mathias Czasny

ORCID iD Mathias Czasny: 0000-0002-7743-0274

<https://orcid.org/0000-0002-7743-0274>

ISBN 978-3-7983-3266-9 (print)

ISBN 978-3-7983-3267-6 (online)

ISSN 2569-8303 (print)

ISSN 2569-8338 (online)

Zugleich online veröffentlicht auf dem institutionellen Repositoryum der Technische Universität Berlin:

DOI 10.14279/depositonce-15771

<http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-15771>

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Aleksander Gurlo für seine Hilfe bedanken. An seinem Fachgebiet hatte ich die Möglichkeit, mich wissenschaftlich und menschlich weiter zu entwickeln und mit seiner Unterstützung neue Technologien aufzubauen und zu erforschen. Seine Expertise half mir, die Komplexität der eingereichten Arbeiten in die jeweiligen Ziele zu strukturieren und viele fachliche Probleme zu lösen.

Bei Prof. Dr. Gerald Berger-Weber bedanke ich mich, für seine Unterstützung und den wissenschaftlichen Austausch zu den Oberflächeneigenschaften von Polymerschmelzen und weiteren Eigenschaften der Polymere. Da ich mich in das Themengebiet der Oberflächeneigenschaften einarbeiten musste, war der Besuch an der Montanuniversität Leoben für einen schnellen Einstieg in die Materie sehr hilfreich.

Prof. Dr. Andreas Bardenhagen danke ich für seine Unterstützung im Bereich der Faserverbundwerkstoffe. Versuche an seinem Fachgebiet sowie der Austausch mit seinen Mitarbeitern haben dazu beigetragen, die mechanischen Untersuchungen für die Additive Fertigung anzupassen.

Dem Prüfungsvorsitzenden Prof. Dr. Walter Reimers danke ich für die Übernahme dieses Amtes.

Mein Betreuer Dr. Oliver Görke hat mich nicht nur bei der Dissertation, sondern auch schon bei meiner Bachelor- und Masterarbeit unterstützt. Wir sind viele Jahren ein gutes Team und ich wertschätze unsere gemeinsame Arbeit sehr.

Mein Dank gilt auch Dr. Michael Meyer (Ottobock SE & Co. KGaA) für den ebenfalls langjährigen Austausch. Das von ihm initiierte ADDcarbori Projekt hat es mir ermöglicht, im Bereich der Additiven Fertigung mit Faserverbundwerkstoffen zu forschen. Maximilian Segl möchte ich für die praktischen Einblicke in der Composite Abteilung bei Otto Bock ebenfalls meinen Dank aussprechen. Dadurch sind wichtige Ideen für diese Arbeit entstanden. Bei Dr. Franziska Schmidt und den Partnern des ADDcarbori Projektes möchte ich mich für den wissenschaftlichen Austausch bedanken.

Mein Dank gehört auch Peter Schnepfmüller, der mir viele tolle Aufbauten und Druckköpfe gefertigt hat, sowie Kai Weisser, der mich bei der Elektronik und Steuerung unterstützt hat. Ich danke Harald Link für die Unterstützung im Labor und Heinrich Sap bei den thermischen Analysemethoden.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Onur Kaba für die gute Zusammenarbeit seit seiner Masterarbeit, sowie bei Stephan Körber, der viele Druckversuche durchgeführt hat. David Aumüller und Nishant Jain danke ich ebenfalls für die Zusammenarbeit während der Abschlussarbeiten.

Bei Dr. Johannes Schmidt möchte ich mich für die XPS Analyse und bei Dr. John Eckelt für die Messung der Viskositätszahlen der verwendeten Polymere bedanken. Bei Prof. Dr. Auhl bedanke ich mich für die Möglichkeit an seinem Fachgebiet die Schmelze-Massenfließrate und Schmelze-Volumenfließrate zu messen, sowie bei Oliver Löschke für seine Unterstützung.

Mein Dank gehört auch meinen Kollegen und Freunden aus dem Raum 312: Dr. Hiba Bensalah, Dr. Xifan Wang, Dr. Anthony Wang und Dr. David Karl. Der Austausch mit euch, den Kollegen am Fachgebiet Keramische Werkstoffe und

weiteren Fachgebieten der Technischen Universität Berlin war mir eine große Hilfe.

Zum Schluss möchte ich meiner Frau Mareike danken, die mich während der Bearbeitungszeit immer unterstützt hat.

Zusammenfassung

Die Integration eines endlosfaserverstärkten Faserverbundwerkstoffes in die Additive Fertigung ermöglicht es, Werkstoffe mit hohen mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit, automatisiert zu verarbeiten. Im aktuellen Stand der Technik wurde die Infiltration in Verfahren mit getrennter Zuführung von Faser und Matrix zu Beginn nicht aktiv unterstützt. Was dann in Kombination mit Thermoplasten mit niedriger Fließfähigkeit zu einer schlechten bis nicht vorhandenen Infiltration der Matrix im Faseroving führt. Die Verbesserung der Druckkopftechnologie in dieser Arbeit und die Untersuchung eines Infiltrationseffektes, führt zu einer deutlich besseren Infiltration. Die Werkstoffauswahl der thermoplastischen Matrix (PA6) und der Faserverstärkung (Kohlenstofffasern) ist auf die neuen Prozessparameter abgestimmt. Die Auswahl der Faser-Matrix-Kombinationen wird mittels berechneter Grenzflächenspannung bei Raumtemperatur vorgenommen. Die polaren und dispersen Oberflächenenergien von zwei Kohlenstofffasern werden gemessen, sowie die Benetzung von PA6 Polymeren auf Kohlenstofffasern und Aluminiumträgern. Die Berechnungen mit den Daten der verwendeten Fasern und Matrix ergeben die Prozessfenster für die Lagenhöhe, Lagenbreite und Düsengröße. Außerdem können die mechanischen Eigenschaften des Verbundes und die Kosten in Abhängigkeit der verwendeten Materialien und dem Faservolumengehalt berechnet werden. Der Einfluss der hohen Verarbeitungstemperaturen auf die Faserschichte und

deren Zusammensetzung werden mit TGA, FTIR Spektroskopie und XPS Analyse bestimmt. Die verwendeten PA 6 Typen werden insbesondere auf die Verarbeitung und die Fließfähigkeit untersucht und eine Mischung aus 75 % Ultramid B3k und 25 % B50l wird für den 3D-Druck des Verbundes verwendet. Die Untersuchung des Extrusionsprozesses erlaubt die Herstellung von Filamenten mit hoher Fließfähigkeit (niedrigere Null-Viskosität), die die Infiltration verbessert. Die selbst aufgebauten und untersuchten Druckköpfe ermöglichen es, Proben mit 3 unterschiedlichen Kohlenstofffasern für die mechanische und optische Untersuchung herzustellen. Es werden die 3-Punktbiegeeigenschaften in Abhängigkeit der Lagenhöhe und der Verarbeitungstemperatur sowie die Zugversuchseigenschaften für Einzelstränge mit verschiedenen Verarbeitungstemperaturen und im Mehrschichtverbund untersucht. Der Faservolumengehalt und die Porosität werden mit Schlicfbildern analysiert. Es kann gezeigt werden, dass die untersuchten Materialkombinationen, Auswahl der Prozessparameter und der untersuchte Effekt zur Infiltration des Faserrovings im Druckkopf zu einer hohen Festigkeit und niedriger Porosität führt.

Abstract

The integration of endless fiber reinforced composites in additive manufacturing enables the automated production of materials with high mechanical properties such as strength. The current state of the art utilizing print heads with separate fiber and matrix feeds showed that, without active infiltration, the fiber infiltration is poor or not possible for thermoplastics with low flowability (high viscosity). In this work, the improvement of the print head technology and the investigated infiltration effect lead to a significantly higher infiltration. The material selection of thermoplastic matrix (PA6) and fiber reinforcement (carbon fiber) were adjusted for the new process parameters. The selection of the fiber matrix combination was conducted using the interfacial tension calculations at room temperature. The polar and dispersive surface energy of two different carbon fibers as well as the wetting of PA6 polymer melts on carbon fibers and on aluminum carriers were investigated. The calculation of composite properties using material data of the matrix and fiber was used to determine the process windows for specific parameters such as layer height, layer width and nozzle size. Furthermore, the mechanical properties and the cost of the composite can be determined in relationship with the materials used and the fiber volume content. The composition of the fiber sizing and the influence of high processing temperatures was characterized using TGA, FTIR-spectroscopy and XPS analysis. The processing parameters and rheological behavior of PA6 thermoplastic

resins and mixtures were investigated, and a mixture of 75 wt.% Ultramid B3k and 25 wt.% of Ultramid B50l from BASF was used for the composite fabrication by material extrusion. The optimization of the extrusion process enables the production of filaments with higher flowability (low zero viscosity), with the fiber infiltration improved by the adjusted rheological behavior. Samples for mechanical and optical analysis were fabricated using the self-developed print head and three different types of carbon fibers. Three-point bending properties were investigated as a function of layer height and printing temperature; tensile properties of single composite strands fabricated with different printing temperatures and multilayer composite were also characterized. The fiber volume content and the porosity were evaluated in cross-sectional analyses. The investigated material combinations, optimization of process parameters and the fiber roving infiltration effect in the print head leads to higher mechanical properties and lower porosity in the composite.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	V
Zusammenfassung.....	VIII
Abstract.....	X
Kapitel 1. Motivation, Ziele und Gliederung der Dissertation.....	1
1.1 Motivation	1
1.2 Methodik, Ziele und Gliederung der Dissertation	5
Kapitel 2. Stand der Technik.....	13
2.1 Additive Fertigung mit faserverstärkten Werkstoffen.....	13
2.1.1 Photopolymerisation im Bad	13
2.1.2 Binder-Jetting-Verfahren und Pulverbettbasiertes Schmelzen	16
2.1.3 Material-Jetting-Verfahren und gerichtete Energiedeposition.....	19
2.1.4 Sheet-Lamination-Verfahren (dt. Schichtlaminierung).....	22
2.1.5 Materialextrusionsverfahren.....	24
2.1.6 Vergleich der Faserlänge und -orientierung in der Additiven Fertigung.....	26
2.2 Endlosfaserverstärkte Verbundwerkstoffe mit der Materialextrusion	28
2.2.1 Einteilung nach Ausgangsmaterialien.....	28
2.2.2 Technologien mit vorinfiltriertem Faserroving im Filament.....	29
2.2.3 Verfahren mit Fasern oder Pulver als Matrixmaterial in den Verstärkungsfasern	35
2.2.4 Verfahren mit getrennter Faser- und Matrixpolymerzuführung	38

2.2.5	Weitere Ansätze zur additiven Herstellung von endlosfaserverstärkter Verbundwerkstoffen.....	41
2.2.6	Gegenüberstellung und Bewertung von AM Verfahren für Verbundwerkstoffe mit endlosen Fasern	45
2.3	Herstellungstechnologien für thermoplastische Faserverbundwerkstoffe.....	48
2.3.1	Pultrusion von thermoplastischen Verbundwerkstoffen.....	48
2.3.2	Automated Fiber Placement mit thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen.....	56
2.4	Faser-Matrix-Anbindung in thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen.....	59
2.4.1	Adhäsion und Kohäsion	59
2.4.2	Messverfahren zur Analyse der Oberflächeneigenschaften	66
Kapitel 3.	Untersuchungsverfahren.....	73
3.1	Mikroskopie.....	73
3.2	Stereomikroskopie	73
3.3	Rasterelektronenmikroskopie	74
3.4	Bestimmung Benetzungsverhalten von Kohlenstofffasern und Thermoplastschmelze.....	74
3.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	76
3.6	Thermogravimetrische Analyse.....	77
3.7	Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie.....	77
3.8	Restfeuchtigkeitsbestimmung	77
3.9	Bestimmung der Viskositätszahl.....	78

3.10	Schmelze-Massenfließrate und Schmelze- Volumenfließrate (MFR/MVR)	78
3.11	Mechanische Untersuchung der additiv gefertigten PA6 Probekörper.....	79
3.12	Mechanische Untersuchungen der additiv gefertigten Verbundwerkstoffe.....	81
Kapitel 4. Werkstoffauswahl.....		86
4.1	Auswahl der Fasern- und Matrixkombination ..	86
4.2	Auswahl der PA6 Granulate und Kohlenstofffasern.....	94
4.3	Benetzung der ausgewählten Fasern und Thermoplaste.....	97
4.4	Berechnung der Verbundeigenschaften	101
4.4.1	Auswahl der Fasergarnstärke nach Geome- trierandbedingungen und Verbundmaterialkosten.....	101
4.4.2	Berechnung der Geometrieparameter für 3k Fasern.....	105
4.4.3	Berechnung der mechanischen Eigenschaften durch die mikromecha- nischen Mischungsregeln.....	109
Kapitel 5. Oberflächencharakterisierung der Kohlenstofffasern.....		113
5.1	Oberflächenmorphologie der ausgewählten Fasern	113
5.2	Chemische Zusammensetzung der Faseroberfläche.....	117
5.3	Temperaturstabilität der Faserschichte.....	125

Kapitel 6. Filamentextrusion und Optimierung der Fließfähigkeit	133
6.1 Verarbeitungseigenschaften der verwendeten Polyamid 6 Granulate	133
6.1.1 Restfeuchtigkeit bei Polyamid 6.....	133
6.1.2 Temperaturstabilität von Polyamid 6.....	134
6.1.3 Rheologische Eigenschaften der Thermoplastschmelzen (PA6)	138
6.2 Analyse des Slicing-Prozesses und Bildung des Massenstrommodells.....	148
6.3 Filamentextrusion	153
6.3.1 Optimierung des Extrusionsprozesses und Einfluss auf den Filamentdurchmesser	155
6.3.2 Additive Fertigung mit den extrudierten PA6 Filamenten mit niedriger Fließfähigkeit.....	164
6.3.3 Mechanische Eigenschaften der Polyamid 6 Probekörper	166
Kapitel 7. Design und Funktion des Druckkopfes.....	170
7.1 Infiltrationsmechanismus durch Umlenkung des Faserstranges.....	170
7.2 Druckkopfdesign zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen.....	177
Kapitel 8. Mechanische und optische Charakterisierung von additiv gefertigten Faserverbundwerkstoffen.....	184
8.1 Additive Fertigung der Verbundprobekörper..	184
8.2 Einfluss der Lagenhöhe auf die mechanischen Eigenschaften im 3-Punkt-Biegeversuch.....	186

8.3	Einfluss der Verarbeitungstemperatur auf die 3-Punkt-Biegeeigenschaften	198
8.4	Zugversuche an Einzelstrangproben in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur.....	205
8.5	Bestimmung der Verbundeigenschaften im Zugversuch optische Untersuchung.....	211
Kapitel 9. Zusammenfassung und Ausblick.....		218
Literaturverzeichnis.....		225
Abkürzungen		255
Symbole.....		260
Auflistung der verwendeten industriellen Programme und Maschinen.....		264
Abbildungsverzeichnis.....		266
Tabellenverzeichnis.....		278
Veröffentlichungen.....		283

Kapitel 1. Motivation, Ziele und Gliederung der Dissertation

1.1 Motivation

Die Additive Fertigung hat in den letzten Jahren auf Seiten der Industrie und der Forschung neue Innovationen hervorgebracht. Neuartige Designmöglichkeiten wurden geschaffen und die werkzeuglose Fertigung von Einzelstücken und Kleinserien ermöglichte eine Kostenreduktion. Als Werkstoffe haben sich vor allem Metalle und Polymere durchgesetzt, neben Spezialanwendungen mit Keramiken und Verbundwerkstoffen. Die Additive Fertigung mit Metallen wird auf Grund der hohen Festigkeiten und ihrer schnellen und einfachen Verfügbarkeit für viele Anwendungen in der Industrie verwendet. Polymere sind in der Additiven Fertigung jedoch kostengünstiger auf Grund der einfacheren Maschinenteknik, niedrigeren Materialkosten und einer einfacheren Nachbehandlung. Der Nachteil dieser Werkstoffklasse ist aber die niedrige Festigkeit. Bei beiden Werkstoffen ist die Verarbeitung mittels Pulverbett basierter Verfahren in der Industrie am häufigsten vertreten. Dabei werden die Partikel in Schichten mit einem Laser verschmolzen.

Der Hype der Additiven Fertigung begann mit dem RepRap Projekt und einer deutlich einfacheren Technologie, dem Fused-Filament-Fabrication (FFF), das auf dem gleichen Prinzip des Fused-Deposition-Modeling (FDM) aufbaut [1-

3]. Das FDM-Verfahren wurde von der Firma Stratasys entwickelt, patentiert und dessen Name geschützt. Das RepRap Projekt ermöglichte durch die kostenlosen Open Source Projekte und der dahinterstehenden Community, dass die 3D-Drucker einfacher selbst hergestellt werden konnten und somit der Preis für Einsteiger deutlich reduziert wurde. Durch neue Anbieter wie Ultimaker, Prusa Research und weitere Firmen konnte auch der Preis für fertige 3D-Drucker reduziert werden. Es wurde auf dem damals auslaufenden Patent des Fused Deposition Modeling der Firma Stratasys aufgebaut, bei dem ein Filament (Polymerdraht) durch eine beheizte Düse gepresst und in Bahnen abgelegt wird. Hohe Kostentreiber wie Software und Elektronik wurden ebenfalls in Open Source Projekten zur Verfügung gestellt und mussten so nicht mehr extra entwickelt werden. Am häufigsten werden Polylactide (PLA) und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) als Thermoplaste verwendet. Außerdem sind weitere Materialien wie mit Glycol modifiziertem Polyethylenterephthalat (PETG), Polycarbonate (PC), thermoplastisches Polyurethan (TPU), thermoplastische Elastomere (TPE), die Gruppe der Polyamide (PA) und Hochleistungspolymere nutzbar. Durch die einfache Herstellung der Filamente konnten auch Füllstoffe wie Holzfaser-, Kohlenstofffaser- oder eine Partikelverstärkung mit Glaskugeln integriert werden.

Die Extrusion der Filamente ist deutlich einfacher und kostengünstiger als die Pulverherstellung für andere AM-Prozesse. Es wird auf bestehende Verfahren und Maschinen aus der Thermoplastverarbeitung zurückgegriffen. Die Material Extrusion ist daher auf Grund des Kostenvorteils und seiner

Einfachheit sehr interessant für die Herstellung von Prototypen und auch für die Verwendung durch Privatpersonen. Zur Herstellung von Produkten, die über das Prototypenstadium hinausgehen, werden höhere Festigkeiten benötigt, um ein Versagen zu vermeiden. Durch Kurzfasern oder Partikel können zwar die mechanischen Eigenschaften erhöht werden, die Faserlänge ist aber zu gering, um Festigkeiten von über 500 Pa zu erreichen. Eine Erhöhung der Faserlänge und Orientierung in Belastungsrichtung würde dies ermöglichen, weshalb Faserverbundwerkstoffe mit endloser Faserlänge für eine hohe mechanische Festigkeit entscheidend sind.

Die Firma Markforged hat hierfür ein Verfahren auf den Markt gebracht, bei welchem endlose Kohlenstofffasern in das thermoplastische Filament integriert werden. Durch die Patentierung und den hohen Maschinen- und Materialpreis ergeben sich aber Einschränkungen für die Kunden und Privatpersonen, die zu Beginn von der Kostenreduktion des Hypes am stärksten profitiert haben. Dazu kommt, dass Markforged nur ein Closed-System anbietet, d. h. Material, Software und 3D-Drucker können ausschließlich von Markforged verwendet werden und eine Optimierung ist nur durch wenig freigegebene Parameter möglich. Eine Kostenreduktion in der Fertigungstechnologie und der Materialien wird hier zu weiteren Innovationen führen und die Serienfertigung von Bauteilen ermöglichen.

Als Anwendung von Verbundwerkstoffen mit endlosen Kohlenstofffasern bietet sich die Medizintechnik mit der Orthetik und Prothetik an, siehe Abbildung 1. Prothesenschäfte können patientenspezifisch in Stückzahl 1 automatisiert gefertigt werden. Mehrere tausend Schäfte im Jahr

werden durch Handarbeit aktuell hergestellt. Die Additive Fertigung kann die Herstellung automatisieren und benötigt hierfür optimierte Werkstoffe und Fertigungstechnologien.

Das Fachgebiet Keramische Werkstoffe hat mit Partnern aus der Industrie eine solche Fertigung im Projekt ADDcarbori (Nov. 2016 – Okt. 2019) untersucht. Das Projekt wurde von der Investitionsbank Berlin und dem EFRE Fond unterstützt. Aufgabe des Fachgebiets war die Bereitstellung von Druckköpfen und die Herstellung von Filamenten mit endlosen Kohlenstofffasern, da diese einfacher in den Druckprozess integriert werden konnten.

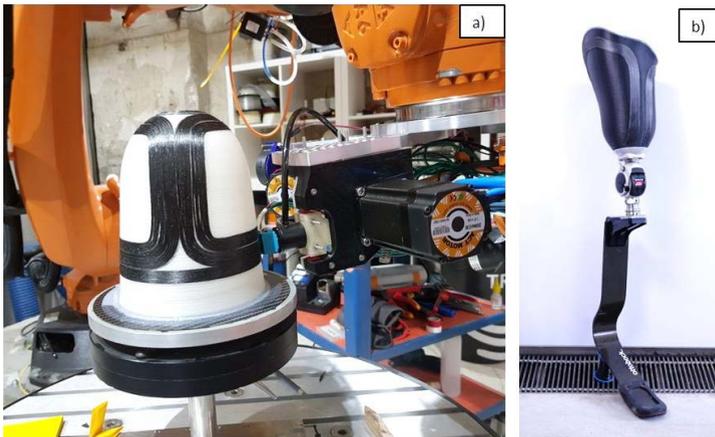


Abbildung 1. a) Roboter-Druckzelle der Firma Makea Industries GmbH und b) additiv gefertigter Prothesenschaft an einer Otto Bock Beinprothese aus dem Projekt ADDcarbori. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Makea Industries GmbH. Copyright 2019 Makea Industries GmbH

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz untersucht, der die Additive Fertigung mit endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen zur Steigerung der Festigkeit ermöglichen soll. Der verwendete technologische Ansatz beinhaltet die Infiltration des Faserrovings im Druckkopf und ermöglicht eine unabhängige Verwendung von Preformen wie den endlosfaserverstärkten Filamenten, siehe Abbildung 2.

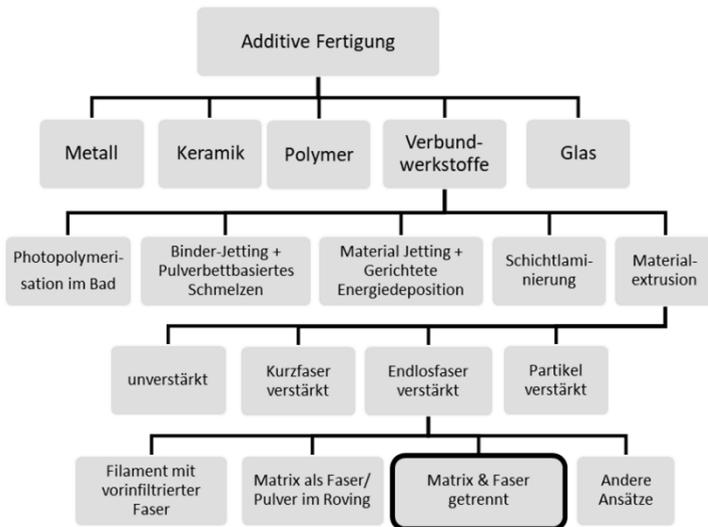


Abbildung 2. Technologieauswahl zur Herstellung von additiv gefertigten Faserverbundwerkstoffen

1.2 Methodik, Ziele und Gliederung der Dissertation

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Additiven Fertigung von endlosfaserverstärkten Ver-

bundwerkstoffen im Hinblick auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Festigkeit. Dabei werden die jeweiligen Themengebiete aus den Bereichen Werkstoffe (Verbundwerkstoffe, Thermoplaste, Kohlenstofffasern) mit den Fertigungsverfahren (Additive Fertigung, Pultrusion, Extrusion) verbunden.

Die Methodik dieser Arbeit basiert zu Beginn auf einer Betrachtung des Faserverbundwerkstoffes. Durch vorangegangene Forschung können vier Herausforderungen für thermoplastische Faserverbundwerkstoffe identifiziert werden, die es insbesondere mit dem Fokus auf die Additive Fertigung zu lösen gilt. Diese werden in Abbildung 3 dargestellt.

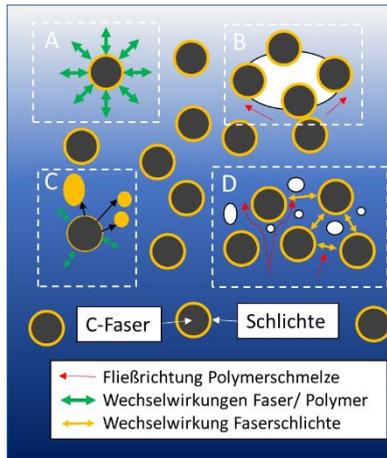


Abbildung 3. Darstellung von zu untersuchenden Effekten in thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen. A) Wechselwirkung Matrix und Faser/ Schlichte, B) Benetzung der Faser mit Polymerschmelze C) Porenbildung durch Ausgasen der Schlichte D) Durchdringung der Matrixschmelze in den Faseroving.

Die vier Herausforderungen bei der Herstellung und Verarbeitung thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe sind:

A: Hier wird die Faser-Matrix-Anbindung gezeigt. Bei einer sehr guten Faser-Matrix-Anbindung können höhere Kräfte zwischen den Fasern übertragen werden. Dies führt zu höheren Festigkeiten im Verbund. Beeinflusst wird die Faser-Matrix-Anbindung vor allem durch die Auswahl der Matrix und der Faseroberfläche.

B: Die Benetzung von Oberflächen, in diesem Fall die Faseroberfläche, spielt eine wichtige Rolle und muss eingestellt werden. Eine schlechte Benetzung kann dazu führen, dass die Polymerschmelze die Lufteinschlüsse zwischen den Fasern nicht verdrängen kann. Diese Lufteinschlüsse befinden sich zwischen den Fasern und sorgen dafür, dass die Matrix keine Kräfte zwischen Fasern überträgt, sodass es zum vorzeitigen Versagen des Faserverbundes kommt.

C: Hier wird die Porenbildung durch das Ausgasen der organischen Schlichte dargestellt. Bei Hochleistungspolymeren mit hohen Verarbeitungstemperaturen kann es zur Zerstörung der organischen Schlichte kommen, die eine wichtige Grenzfläche zwischen Faser und Matrix darstellt. Die Schlichte ist abhängig vom Faserhersteller, des Fasertyps und dem Verwendungszweck. Die Verarbeitungstemperatur wird hingegen vom verwendeten Polymer und dem Prozess bestimmt.

D: Die Infiltration des Faserrovings mit der Thermoplastschmelze muss durch den Prozess selbst möglich sein, da vermutlich Kapillareffekte nicht zu einer Infiltration führen.

Es muss eine Technik oder konstruktive Lösung entwickelt werden, mit der eine vollständige Infiltration möglich ist. Es gibt hierzu viele Arbeiten aus dem Bereich der Pultrusion, bei der die Infiltration untersucht wurde. Die drei wichtigsten Themengebiete zur Unterstützung einer Infiltration sind die Packung und Schlichte der Fasern, das Fließverhalten der Matrixschmelze sowie die Infiltrationstechnik zur Durchdringung des Rovings mit der Schmelze.

Aus den vier genannten Herausforderungen wurden sechs Ziele für diese Arbeit entwickelt, um die Festigkeit des additiv hergestellten Verbundes deutlich zu erhöhen, siehe Abbildung 4. Die sechs Ziele werden wie folgt beschrieben:

- 1) Die Werkstoffauswahl soll mittels der Maximierung der Faser-Matrixanbindung vorgenommen werden. Hier muss eine Auswahl getroffen werden, damit eine optimale Kombination gefunden wird. Die Benetzung wird ebenfalls in diesem Ziel mit adressiert.

- 2) Der zu fertigende Faserverbund und die Prozessparameter sollen mit typischen Kennzahlen ausgelegt werden. Es wird versucht, durch die Kennwerte der einzelnen Ausgangsstoffe die Eigenschaften des Verbundes zu berechnen, um darauf aufbauend Versuchsparameter und das Druckkopfdesign zu entwickeln.

- 3) Es müssen die Kohlenstofffasern charakterisiert werden, insbesondere die Faseroberfläche mit der Schlichte. Die Schlichte gilt als Grenzfläche zwischen Faser und Matrix und wird vom Faserhersteller vorgegeben. In der Regel werden diese für Epoxidharze aufgebracht. Darüber hinaus

muss die Wechselwirkung mit einer thermoplastischen Matrix überprüft werden.

4) Es sollen Filamente basierend auf Granulaten mit hoher Fließfähigkeit extrudiert werden. Dies stellt einen Widerspruch dar, da in der Regel bei der Extrusion Granulate mit einer hohen Molmasse und einer niedrigen Fließfähigkeit (hohe Viskosität) verwendet werden. Der Strang behält nach dem Düsenaustritt seine Form auf Grund der hohen Viskosität, die als Widerstand gegen eine äußere Verformung definiert wird. Für die Additive Fertigung von Verbundwerkstoffen ist aber die Infiltration entscheidend. Es wird erwartet, dass durch eine hohe Fließfähigkeit der Matrix die Infiltration begünstigt wird, da bei einer niedrigen Viskosität der Widerstand gegen eine äußere Verformung geringer ist.

5) Ein angepasstes Druckkopfdesign muss erforscht werden, das aktiv die Matrix mit einem Infiltrationseffekt in den Faseroving einbringt. Aus der Literatur zur Additiven Fertigung ergibt sich, dass häufig die Faser nur durch die Schmelze gezogen wird und eine Infiltration nicht vollständig stattfindet.

6) Durch Zusammenführung der obigen Ergebnisse, soll die Additive Fertigung mit endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen und verbesserter Infiltration ermöglicht werden. Das übergeordnete Ziel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des additiv gefertigten Verbundes kann dann mittels mechanischer Untersuchung überprüft und optimiert werden.

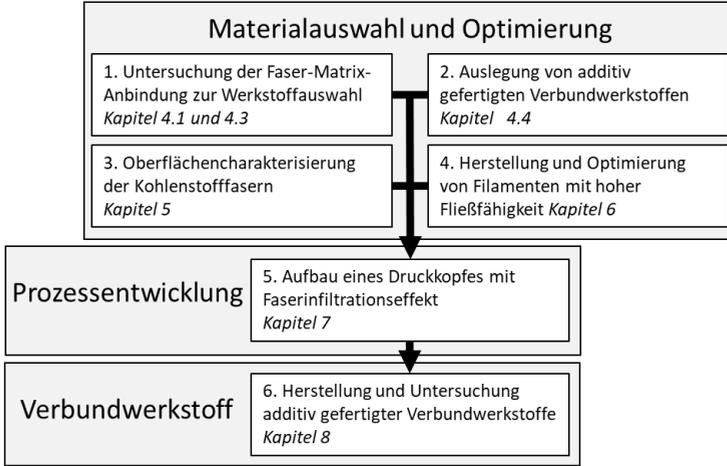


Abbildung 4. Definierung der Ziele von der Materialauswahl und Optimierung über die Prozessentwicklung zum Verbundwerkstoff.

Zum Abschluss dieses Kapitels werden die folgenden Kapitel kurz dargestellt.

In Kapitel 2 wird der Stand der Technik reflektiert. Es wird zur Additive Fertigung in Bezug auf Verfahren, Faserlänge und Werkstoffe recherchiert. Dies wird zu Beginn für alle 7 Grundtechnologien der Additiven Fertigung durchgeführt, wobei verschiedene Technologien zusammengeführt werden, sofern diese gleichen Ausgangsmaterialien (z. B. Pulver) oder einen ähnlichen physikalischen Hintergrund (z. B. Flugphase von Materialtröpfchen) hatten. Durch die Analyse klassischer Technologien für Faserverbundwerkstoffe werden Gemeinsamkeiten mit der Pultrusion, bei der Profile mit Faserverstärkung hergestellt werden, und dem Automated Fiber Placement gefunden. Durch die Recherche konnten Entwicklungspotentiale besser eingeschätzt und

Werkstoffkombinationen ausgewählt werden.

In Kapitel 3 werden die Untersuchungsmethoden mit den jeweiligen Probenformen und Prüfparametern festgehalten.

Kapitel 4 befasst sich mit der Werkstoffauswahl (Ziel 1 und 2). Die Kombination aus Faser und thermoplastischer Matrix wird durch die Berechnung der Grenzflächenspannung bestimmt. Als Matrixpolymer wird Polyamid 6 mit drei verschiedenen Fließfähigkeiten von einem Hersteller und drei Kohlenstofffasertypen mit unterschiedlichen Faseroberflächen von zwei Herstellern ausgewählt. Mit Hilfe von Berechnungen zum Faserverbundwerkstoff, werden weitere Parameter wie z. B. die Garnstärke sowie Prozessparameter für die Additive Fertigung ausgewählt.

Kapitel 5 untersucht die Oberflächenmorphologie, chemische Zusammensetzung und die Temperaturstabilität der Kohlenstofffasern (Ziel 3). Die Zusammensetzung der Schlichte hat großen Einfluss auf die Prozessierbarkeit. Es kann bei den verwendeten Prozesstemperaturen eine Veränderung der Schlichte nachgewiesen werden. Schließlich wird versucht, Rückschlüsse auf die Schlichte durch Analyse der Faseroberfläche und der Verbrennungsgase zu ziehen.

Das Kapitel 6 befasst sich mit der Extrusion und Untersuchung von Filamenten mit hoher Fließfähigkeit (Ziel 4). Die Fließ- und Extrudierfähigkeit wird durch eine Mischung verschiedener PA6 Typen eingestellt. Dabei werden die Feuchtigkeitsaufnahme und die Temperaturstabilität mit untersucht. Durch die Optimierung des Extrusionsprozesses können PA6-Filamente hergestellt und gedruckte Strukturen mechanisch untersucht werden. Der Filamentdurchmesser hat hier einen großen Einfluss auf den Materialfluss

und damit auf die Porosität im Bauteil, was Berechnungen und Untersuchungen zeigen.

In Kapitel 7 wird auf das entwickelte Druckkopfverfahren eingegangen (Ziel 5) und hierbei der Infiltrationseffekt und die Prozessintegration untersucht. Der Infiltrationseffekt wird durch ein Umlenken der Faser und Einpressen der Matrix an Stiften ermöglicht. Der Druckkopf kann in einen Open-Source 3D-Drucker integriert werden. Die Herstellung von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen erfolgt ähnlich zum klassischen FFF 3D-Druck.

Das Kapitel 8 untersucht die additiv hergestellten Verbundwerkstoffe mechanisch und optisch (Ziel 6). Nur durch die Zugrundelegung der Unterziele 1-5, kann ein infiltrierter Faserverbundwerkstoff hergestellt werden. Dabei werden Biege- und Zugeigenschaften in Mehrlagen- und Einzelstrangproben berücksichtigt. Es stellt sich heraus, dass Geometrieparameter wie beispielsweise die Lagenhöhe und Breite der Bahn einen stärkeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, als die Extrusionstemperatur.

Kapitel 2. Stand der Technik

2.1 Additive Fertigung mit faserverstärkten Werkstoffen

Zur Einteilung der Technologien wird die Nomenklatur nach DIN EN ISO/ASTM 52900 sowie Verfahrensbeschreibung nach DIN ISO 17296-2 verwendet [4, 5]. Die bekannten Markennamen der Hersteller werden in die jeweiligen Verfahren aufgenommen, um eine Verbindung zu älteren Veröffentlichungen zu schaffen.

2.1.1 Photopolymerisation im Bad

Bei der Photopolymerisation im Bad wird ein flüssiges Harz in Schichten selektiv ausgehärtet, um aus den Schichten ein 3d dimensionales Bauteil aufzubauen, siehe Abbildung 5. Die Aushärtung erfolgt durch Licht aktivierte Polymerisation mittels UV-Strahlung oder Lichtstrahlung höherer Wellenlänge [5]. Das Verfahren ist unter dem Namen Stereolithografie (SLA) bekannt. Die Verstärkungsfasern können als Kurzfaser dem Harz beigemischt werden. Die Faserlänge, Orientierung und Integration der Faserverstärkung in dem Prozess wird im Folgenden dargestellt.

Es wurde untersucht, wie Fasern mit unterschiedlicher Länge in das Verfahren integriert werden können [6]. Gemahlene Glasfasern, geschnittene Glasfasern und ein Glas-

fasergewebe werden mit einem epoxidbasierten Harzsystem verwendet. Anhand der optischen Aufnahmen erkennt man, dass die Oberflächenqualität mit den gemahlenen Fasern (10–55 Gew.%) wegen der herausschauenden Faserenden eher matt ist (Fig. 3 in [6]).

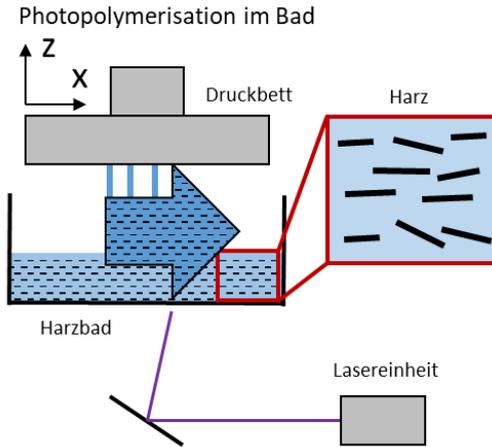


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Photopolymerisation im Bad, hier in Bottom-Up Bauweise mit einem UV-Laser. Die Verstärkung kann als Kurzfasern in das Harz gegeben und mittels äußerer Anregung ausgerichtet werden. Die Pfeilrichtung zeigt die Belastungsrichtung an.

Bei den geschnittenen Fasern (Länge 30 mm, 1 Gew.%) ist zu erkennen, dass die Fasern aus der Probe herauschauen und unregelmäßig orientiert sind. Bei der Glasfasermatte muss die ausgehärtete Probe anschließend freigeschnitten werden. Die Zugfestigkeit ließ sich von 10 MPa ohne Verstärkung auf ca. 20 MPa mit 50 Gew.% gemahlener Glasfasern erhöhen. Bei der Glasfasermatte werden Festigkeiten

von ca. 80 MPa erreicht. Der E-Modul beträgt unverstärkt ca. 0,1 GPa, mit 50 Gew.% Glasfasern 1,2 GPa und bei dem Glasfasergewebe ca. 1,8 GPa. Die Bruchdehnung verringert sich von über 20 % beim unverstärkten Werkstoff auf ca. 3 % mit 50 Gew.% Glasfasern und ca. 7 % bei dem Glasfasergewebe [6].

Es werden auch Composite mit gemahlene Glasfasern sowie Acrylharzmatrix untersucht. Mit einem Faservolumengehalt bis 20 % konnte eine Zugfestigkeit von 26 MPa erreicht werden im Vergleich zu ca. 19,5 MPa ohne Faserverstärkung. Der E-Modul wird von ca. 1 GPa auf 4 GPa erhöht, die Bruchdehnung verringert sich von ca. 20 % auf 1,5 % [7].

Des Weiteren ist die Orientierung der Fasern wichtig zur Steigerung der Festigkeit durch eine lastorientierte Ausrichtung. Es kann gezeigt werden, dass die Ausrichtung mittels Vibrationen/Schallwellen [8–10], mittels elektrischem [11, 12] und magnetischem Feld [13] möglich ist. Dabei ist zu beachten, dass nicht jedes Fasermaterial ausgerichtet werden kann, da je nach Art der Verstärkung dieses nicht auf magnetische oder elektrische Felder reagiert.

Außerdem ist es wichtig, dass die Lichtquelle, die mit den Fasern gefüllte Schicht auch an die vorher gedruckte Schicht anbinden kann. Es stellt sich heraus, dass dies aber auch mit ungeordnetem Glas-, Kohlenstoff- und Aramidfasergelege durchgeführt werden kann. Die Zugfestigkeit wird hierbei nur gering erhöht, da nur eine einzelne Lage Faserverstärkung eingebracht wird [14].

In Anbetracht der direkten Fertigung von Bauteilen ohne Eingreifen während des Druckprozesses und langem Post-processing, scheint nur eine Verwendung von sehr kurzen

Fasern bei der Polymerisation im Bad sinnvoll zu sein. Dabei werden die Fasern in allen Schichten verteilt und können nach Bedarf auch ausgerichtet werden.

2.1.2 Binder-Jetting-Verfahren und Pulverbettbasiertes Schmelzen

Beim Binder-Jetting Verfahren und dem Pulverbettbasierten Schmelzen werden Ausgangswerkstoffe in Pulverform verwendet, die mittels eines Rakels oder Rollers schichtweise aufgetragen werden. Beim Binder-Jetting-Verfahren werden anschließend die Partikel mit einem flüssigen Medium miteinander verklebt. Beim Pulverbettbasierten Schmelzen werden mit einem Laser die Partikel versintert (Selective Laser Sintering) bzw. verschmolzen (Selective Laser Melting, Electron Beam Melting) [5].

Bei beiden Verfahren muss die Faserverstärkung in das Ausgangsmaterial eingearbeitet werden, was bedeutet, dass die Faserlänge kleiner sein muss, als der Korndurchmesser des Pulvers. Als Matrixwerkstoff wird häufig PA12 Pulver eingesetzt. Die Verstärkungsart geht von Carbon Black Pulver über Carbon Nanotubes bis hin zu Kohlenstofffasern.

Carbon Black wird als Verstärkung eingesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit des Verbundes zu erhöhen [15, 16]. AM gefertigte Proben erreichen eine Zugfestigkeit von ca. 47 MPa ohne Carbon Black und ca. 28 MPa mit Carbon Black. Der E-Modul sinkt von ca. 1,8 GPa auf ca. 1,1 GPa. Die Verringerung der mechanischen Eigenschaften wird mit einer schlechten Anbindung von Polymer und Carbon Black begründet [16].

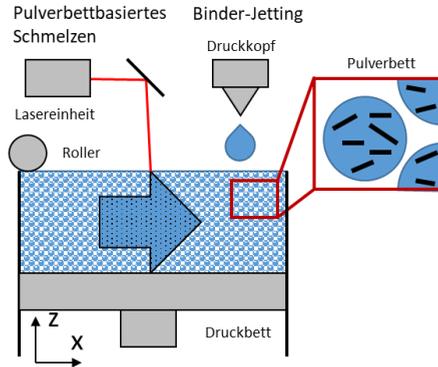


Abbildung 6. Schematische Darstellung des Pulverbettbasierten Schmelzens und dem Binder-Jetting. Das Bauteil wird aus Pulverschichten aufgebaut, die versintert/verschmolzen oder verklebt wurden. Durch den Roller ist eine Orientierung in Abhängigkeit der Pulverform möglich.

Kohlenstoff-Nanofasern ($D=50 - 150 \text{ nm}$, $L=30 - 100 \text{ }\mu\text{m}$) können in ein PA12 Polymer über einen Schmelzmischprozess bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ eingearbeitet werden. Der Verbund wird anschließend zu einer Platte gepresst und bei tiefen Temperaturen gebrochen, um ein Pulver mit einem Durchmesser von ca. $50 \text{ }\mu\text{m}$ zu erhalten. Es kann festgestellt werden, dass die Morphologie der gebrochenen Pulver für das SLS Verfahren nicht ausreichend ist [17].

Multiwalled Carbon Nanotubes werden mit einem PA12 untersucht. Die Carbon Nanotubes (CNT) werden mit dem Pulver vermischt und anschließend additiv verarbeitet. Die Biegefestigkeit kann von 86 MPa unverstärkt auf 94 MPa und der Biegemodul von $0,55 \text{ GPa}$ auf $0,72 \text{ GPa}$ erhöht werden [18]. Carbon Nanotubes können an der Oberfläche der PA12 Partikel angelagert werden [19].

Weitere Untersuchungen zeigen, dass Carbon Nanotubes in

einer PA12 Matrix die Zugfestigkeit von 44 MPa unverstärkt auf 58 MPa erhöhen. Der E-Modul bleibt nahezu unverändert, während die Bruchdehnung von 24 % auf 33 % zunimmt [20].

Außerdem werden Kohlenstofffasern mit einer Länge von 38 μm verwendet und mit dem PA12 Polymer zu einer Suspension verarbeitet. Das Lösemittel wird durch Vakuumtrocknen entzogen und anschließend wird die getrocknete Masse vermahlen. Die Biegefestigkeit erhöht sich dadurch von ca. 55 MPa auf ca. 115 MPa durch die 50 Gew.% Fasern. Die Biegemodule erhöht sich von 1,5 GPa auf 4,7 GPa. Ein Verbund mit 30 Gew.% wird außerdem auf dünn gedruckte Strukturen hin untersucht [21].

Die mechanischen Eigenschaften eines kommerziellen Pulvers von EOS mit Kohlenstoffkurzfaser werden in verschiedene Raumrichtungen hin untersucht. Die Zugfestigkeit beträgt in X Richtung 66,7 MPa, der Biegemodul 6,3 GPa und die Bruchdehnung in Y-Richtung 5,1 %. Die Porosität beträgt 11 – 15° und ist auch richtungsabhängig. Die Faserausrichtung in X-Richtung wird mittels Rakel erzeugt [22].

Durch die Sichtung der verschiedenen Publikationen (Tabelle 1) kann festgestellt werden, dass die Faserlänge, wie vermutet, durch den Pulverdurchmesser begrenzt wird. Die mechanischen Eigenschaften der Festigkeit und Steifigkeit können in der Regel durch eine Faserverstärkung erhöht werden, bis zu einer maximalen Zugfestigkeit von 115 MPa. Dabei ist die Art und Länge der Faserverstärkung entscheidend, mit einem geringen Einfluss von Carbon Black, Carbon Nanotubes und Nanofasern bis hin zu Kurzfasern mit einer Länge von 38 μm . Die Ausrichtung der Fasern kann

durch den Rakel vorgegeben werden [22]. Bei den kommerziellen Pulvern von EOS ist die hohe Porosität von 10–15 % aufgefallen, die sich vermutlich auf Grund der Pulverpackungsdichte ausbildet.

Tabelle 1. Zusammenhang Pulverdurchmesser und Fasergröße für Binder-Jetting- und Pulver-Schmelz-Verfahren.

Zusammensetzung	Pulverdurchmesser D50	Verteilung der Verstärkung	Größe/Menge Verstärkung	Quelle
Carbon black- PA12	50- 100 µm	ummantelt	Nanopulver, 4 Gew.%,	[15]
Carbon Nanofiber PA12	50 µm	verteilt	3 Gew.% D=60–150 nm L=30–100 µm	[17]
Carbon nanotubes PA12	58 µm	ummantelt	0,5 Gew.% D= 140 nm L = 7 µm	[18]
Carbon nanotubes PA12	/	ummantelt	0,1–0,2 Gew.% D= 10 nm L = 1,5 µm	[19]
Carbon nanotubes PA12	60 – 70 µm	ummantelt	3 Gew.% D= 20–30 nm L = 10–30 µm	[20]
Carbon fiber PA12	/	verteilt	30–50 Gew.% L= 38 µm	[21]
Carbon fiber PA12	Kommerzielles Pulver von EOS			[22]

2.1.3 Material-Jetting-Verfahren und gerichtete Energiedeposition

Beim Material-Jetting Verfahren (auch bekannt als Direct Ink Writing) wird tröpfchenweise das Material, häufig ein Harz oder Wachs, auf einer Druckplattform abgelegt und anschließend z. B. mittels UV-Licht ausgehärtet. Die Materi-

altröpfchen durchlaufen eine Flugphase zwischen Druckkopf und Bauteiloberfläche und limitieren dabei die Einbringung von Füllstoffen. Bei der gerichteten Energiedeposition unterliegt der Werkstoff je nach Anordnung auch einer Flugphase. Durch fokussierte thermische Energie wird das Material aufgeschmolzen und durch Einschmelzen mit der vorher aufgetragenen Schicht verbunden [5]. Hier gibt es Überschneidungen mit der Materialextrusionstechnologie, wenn z. B. ein Draht oder Filament eingesetzt wird. Dieses wird direkt in den Strahl bzw. das Schmelzbad eingeführt. In dieser Arbeit wird daher beim Verfahren der gerichteten Energiedeposition sowie beim Material-Jetting von einem Verfahren mit Flugphase ausgegangen. In Abbildung 7 sind beide Verfahren mit einer Flugphase dargestellt.

Es wurden keine Veröffentlichungen identifiziert, bei denen Kohlenstofffasern oder ähnliche Fasern verwendet wurden. Zur Einschätzung der Länge können gefüllte Tinten mit keramischen Füllstoffen herangezogen werden [23–27]. Die Tinten werden mit Druckköpfen verarbeitet und die Partikelgröße liegt im Bereich bei einer 3Y-TZP von $D_{50} = 0,28 \mu\text{m}$ Tinte [26] und $D_{50} = 0,328 \mu\text{m}$ und bei einer Al_2O_3 Tinte bei $D_{50} = 0,065 \mu\text{m}$ [27].

Bei Verfahren der gerichteten Energiedeposition wird ein Pulver oder Draht mittels einer Energiequelle aufgeschmolzen und auf die Bauteilfläche aufgebracht [5]. Bei der Verwendung von Pulvern als Ausgangsmaterial entsteht ebenfalls eine Flugphase, welche die Faserlänge wie beim Material-Jetting Verfahren limitiert. Die Tropfen/Pulverpartikel können größer sein, als beim Material-Jetting Verfahren.

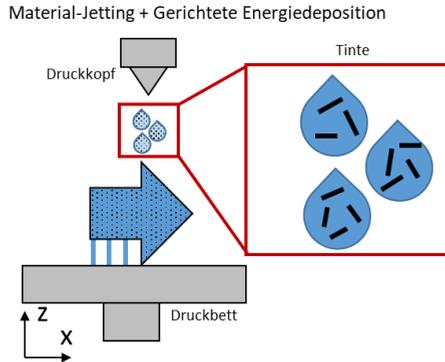


Abbildung 7. Schematische Darstellung des Material-Jetting-Verfahrens und der gerichteten Energiedeposition. Im Prozess entsteht eine Flugphase, die der Werkstoff zwischen Düse und Bauteiloberfläche durchlaufen muss. Auf Grund der Flugphase ist eine Orientierung der Partikel in Belastungsrichtung, siehe Pfeilrichtung, nur schwer möglich.

Aktuell werden vor allem Metalle wie Edelstähle, Titan oder Nickel [28–30] mit dem Verfahren verarbeitet und laut Norm können keramische Partikel hinzugefügt werden [5]. Der Partikeldurchmesser liegt bei dem verwendeten Nickel Pulver bei 44 und 125 μm [29].

Bei beiden Verfahren werden aktuell keine Verstärkungsfasern eingesetzt. Die Tröpfchen-/Pulverpartikelgröße limitiert dabei die Faserlänge. Wenn eine Integration von Kurzfasern möglich sein sollte, wird die Orientierung der Fasern durch die Flugphase erschwert. Dies führt dann zu niedrigen mechanischen Eigenschaften.

2.1.4 Sheet-Lamination-Verfahren (dt. Schichtlamini- erung)

Beim Sheet-Lamination-Verfahren werden Folien oder Materialien auf Rollen verwendet und übereinandergelagt. [5] Durch die Verwendung eines Lasers, Fräskopfes oder einer Schneideinheit werden aus den abgelegten Schichten die benötigten Geometrien herausgetrennt, siehe Abbildung 8.

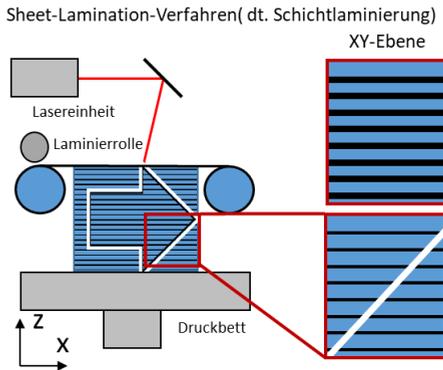


Abbildung 8. Schematische Darstellung des Sheet-Lamination-Verfahrens (dt. Schichtlamini-
erung). Die Fasern werden durch die Bandrichtung in die Belastungsrichtung, siehe Pfeil, orien-
tiert.

Nach dem Fertigungsprozess müssen die Reste entfernt werden [31]. Aufgrund der komplett abgelegten Schicht ist die Geometrievielfalt eingeschränkt. So sind feine Strukturen vom Schneidprozess abhängig und Hohlräume können nicht gebildet werden, da das Material nicht entformt werden kann.

Wie bei allen Additiven Fertigungsverfahren, weist dieses Verfahren eine hohe Automatisierbarkeit auf, was unter anderem für die Herstellung von Bauteilen aus Faserverstärkter Keramik genutzt wird. Es wird die Möglichkeit beschrieben, faserverstärkte SiC Keramik und monolithische Keramiken herzustellen [32–36]. Es zeigt dabei auf, dass die Schichten auch gewölbt sein können, um den Faserverlauf der Belastungsrichtung anzupassen. Die faserverstärkten Schichten werden dabei mit einem Laser zugeschnitten. Nach der Fertigung werden die Bauteile gesintert bzw. pyrolysiert und anschließend mit Silizium infiltriert [33, 35]. Die Fertigung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit Glasfaser/Epoxid-Prepregs wird in Betracht gezogen [32]. Es werden Glasfaser/Polypropylen-Tapes verwendet, die eine Zugfestigkeit von 217 MPa und ein Zugmodul von 6 GPa bei 66,5 % Glasfasern erreichen [37].

Die vorgestellten Publikationen zeigen auf, dass die Additive Fertigung von Faserverbundwerkstoffen in Form von Prepregs (Duromermatrix) oder Organoblechen (thermoelastischer Matrix) möglich ist, indem die Schicht aufeinander laminiert und anschließend mit einem Laser die Kontur ausgeschnitten wird. Bei Faserverbundwerkstoffen ist die Ausrichtung der Verstärkungsfaser entscheidend, und für die Wirtschaftlichkeit muss der Verschnitt reduziert werden. Dies ist mit dem Sheet-Lamination Verfahren nur bedingt möglich. Im Bereich der Faserverbundwerkstoffe wurde daher das Automated-Fiber-Placement Verfahren entwickelt, bei dem Roboter Verstärkungspatches oder Bahnen auf eine Form auflaminiert und später durch einen Fräsprozess in die finale Form bringen. Das Automated-Fiber-Placement wird in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

2.1.5 Materialextrusionsverfahren

Beim Materialextrusionsverfahren, auch bekannt als Fused Deposition Modeling oder Fused Filament Fabrication, wird das Ausgangsmaterial (thermoplastische Filamente oder Pasten) durch eine Düse gepresst und so in Strängen abgelegt. Durch Abkühlen der Polymerschmelze bzw. Aushärten/Austrocknen der keramischen Pasten verfestigt sich der Werkstoff[5]. In den abgelegten Strang können endlose Fasern integriert und in der X-Y-Schicht orientiert werden, siehe hierzu Abbildung 9.

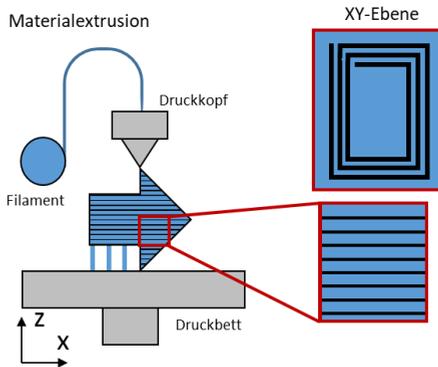


Abbildung 9. Schematische Darstellung des Material-Extrusionsverfahrens. In der Düse wird das Material mit Faserverstärkung aufgeschmolzen und in Bahnen abgelegt. Endlose Fasern können integriert werden. Die Orientierung erfolgt in der X-Y-Schicht.

Die Endlosen Kohlenstofffasern können durch die Strangablage im Bauteil orientiert werden, da die Faserrichtung durch die Bahnrichtung vorgegeben wird. Durch eine Schneideeinheit sind komplexere Verstärkungen möglich.

So kann die Verstärkungsfaser in die Hülle integriert werden oder in Schichten mit spezifischem Orientierungswinkel. Im Vergleich zu den Kurzfasern führt eine endlose Faserverstärkung zu deutlich höheren Festigkeiten und Steifigkeiten.

Aus Tabelle 2 ergibt sich, dass die Zugfestigkeit von unverstärktem Nylon und Kurzfaserverstärktem Nylon (Onyx) nur gering durch die Beimischung von Kurzfasern von 31 MPa auf 36 MPa erhöht werden kann. Durch die Verwendung von endlosen Kohlenstofffasern kann die Zugfestigkeit von 31 MPa des reinen Nylons auf 700 MPa mit Kohlenstofffaser/Nylon erhöht werden. Die Bruchdehnung verringert sich hierbei durch die Zugabe von Verstärkungsfasern von 260 % ohne Verstärkung, zu 30 % mit Kurzfasern und 1,5 % endlosen Kohlenstofffasern.

Tabelle 2. Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Faserverstärkung anhand der Materialien von Markforged (CFF = Continuous Fiber Filament) [38].

Eigenschaft	Einheit	Test	Nylon	Onyx	Carbon CFF
Faserverstärkung		ASTM	unver- stärkt	Kurz- faser	Endlos- faser
Dichte	g/cm ³		1,2	1,1	1,4
Zugmodul	GPa	D638	0,94	27	54
Zugfestigkeit	MPa	D638	31	36	700
Bruchdehnung	%	D638	260	30	1,5
Biegemodul	GPa	D790'	0,84	2,9	51
Biegefestigkeit	MPa	D790'	32	81	470
Formbeständig- keitstemperatur	°C	D648B	49	145	105
Schlagzähigkeit gekerbt	J/m	D256- 10A	1000	330	960

Die Festigkeit/Steifigkeit kann durch die Kombination des Materialextrusionsverfahrens und der Verwendung von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen stark erhöht werden. Durch den strangbasierten Aufbau der Bauteile können die Endlosfasern orientiert und ein komplexer Lagenaufbau erzeugt werden. In Kapitel 2.2 wird die Verwendung von Endlosfasern detaillierter beschrieben.

2.1.6 Vergleich der Faserlänge und -orientierung in der Additiven Fertigung

Durch die Gegenüberstellung der Additiven Fertigungsverfahren in Bezug auf die Einbringung von einer Faserverstärkung, kann das Potential für faserverstärkte Kunststoffe besser eingeschätzt werden. In Tabelle 3 werden die Verfahren gegenübergestellt und der Verstärkungseffekt in Abhängigkeit der Faserlänge und Faserorientierung bestimmt. Dabei konnte in der Gegenüberstellung festgestellt werden, dass beim Material-Jetting Verfahren, der gerichteten Energiedeposition, dem Pulverbettbasierten Schmelzen, Binder-Jetting Verfahren und der Photopolymerisation im Bad, die Faserlänge physikalisch durch die jeweiligen Ausgangsmaterialien wie Flüssigkeiten, Pasten oder Pulver reglementiert werden, wodurch nur kleine Faserlängen realisierbar sind. Außerdem ist die Orientierung der Verstärkung eingeschränkt.

Es wird festgestellt, dass beim Verfahren der Sheet-Lamination endlose Fasern eingebracht werden können. Aktuell wird diese Technologie im Bereich der Faserverbundwerkstoffe als Automated-Fiber-Placement bezeichnet. Durch die Roboter gestützte Ablage können vor allem ressourcenschonende Bauteile automatisiert auf Formen aufgebaut

werden, siehe Kapitel 2.3.2. Es muss aber anschließend das Bauteil beschnitten und nachgehärtet werden. Die Optimierung der Ablagepfade führt zu einem hohen Aufwand und lässt sich nur durch höhere Stückzahlen wirtschaftlich sinnvoll umsetzen.

Beim Materialextrusionsverfahren wird ermittelt, dass Kurzfasern und Endlosfasern in die abgelegten Stränge mit eingebracht und durch die Bahnrichtung orientiert werden können. Somit können Kunststoffe deutlich verstärkt und ähnlich hohe Festigkeiten/Steifigkeiten wie Metalle bei deutlich niedrigerer Dichte erzeugt werden. Der Verstärkungseffekt wird am höchsten angesehen, da die Kombination aus endloser Faserlänge und Orientierung entscheidend für die Aufnahme von Lasten in Faserverbundwerkstoffen ist. Daher wird dieses additive Fertigungsverfahren für diese Arbeit ausgewählt.

Tabelle 3. Beurteilung der Additiven Fertigungsverfahren anhand der Faserlänge und -orientierung.

Name	Faserlänge	Faserorientierung	Verstärkungseffekt
Material-Jetting Verfahren und gerichtete Energiedeposition	sehr kurz	Nein	gering
Binder-Jetting Verfahren und Pulverbettbasiertes Schmelzen	kurz	in Rakelrichtung	mittel
Photopolymerisation im Bad	kurz	einstellbar in der Schicht	mittel
Sheet-Lamination-Verfahren	endlos	in Bandrichtung	hoch
Materialextrusionsverfahren	endlos	in Strangrichtung	am höchsten

2.2 Endlofaserverstärkte Verbundwerkstoffe mit der Materialextrusion

2.2.1 Einteilung nach Ausgangsmaterialien

Im folgenden Kapitel wird auf die Kombination der Additiven Fertigung mit Hilfe des Materialextrusionsverfahrens und den endlofaserverstärkten Verbundwerkstoffen eingegangen.

Um die Funktionen, Materialeigenschaften und Potentiale der in der Literatur vorgestellten Unterverfahren verstehen und einschätzen zu können, muss eine verfeinerte Einteilung vorgenommen werden, siehe Abbildung 10. Die Einteilungskriterien werden anhand der Rohmaterialien vorgenommen, die in den Druckkopf eingeführt werden.

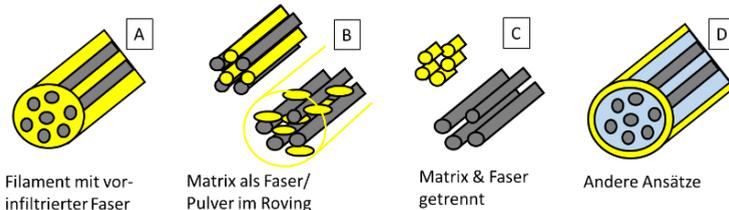


Abbildung 10. Einteilung der AM-Technologien mit endlofaserverstärkten Verbundwerkstoffen anhand der Ausgangsmaterialien A) Filament mit vorinfiltrierter Faser, B) Matrix und Faser getrennt, C) Matrix als Faser/Pulver im Roving und D) andere Ansätze. Die Fasern werden in Grau und der Thermoplast in Gelb dargestellt. Die Verwendung von Duromeren ist mit Blau symbolisiert.

In Tabelle 4 werden die drei Kriterien mit den jeweils wichtigsten Abgrenzungen aufgelistet. Es wird hierbei aufgeteilt

in A) Filament mit vorinfiltrierten Fasern, B) Matrix als Faser/Pulver im Roving und C) Faser und Matrix getrennt. Weitere Verfahren, die nicht zu den 3 genannten Kategorien passen, werden in D) andere Ansätze zusammengefasst. Voraussetzung ist die Endlosfaserverstärkung (graue Fasern) und die Verwendung mindestens eines Matrixpolymers (Thermoplast in Gelb und Duomere in Blau), um einen Verbundwerkstoff zu bilden.

Tabelle 4. Einteilung der AM Verfahren für endlose Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix.

Kriterium	A) Vorinfiltrierter Faserroving	B) Matrix als Faser/Pulver im Roving	C) Faser und Matrix getrennt
Herstellung Verbundwerkstoff	Vorherige Pulltrusion	im Druckkopf	im Druckkopf
Verteilung Polymer in Faserroving vor AM	Ja	Ja	Nein
Konsolidiertes Ausgangsmaterial	Ja	Nein	Nein
Drucktechnologie kommerziell erhältlich	Ja	Nein	Nein
Kommerzielle Anbieter	Markforged	/	/

2.2.2 Technologien mit vorinfiltriertem Faserroving im Filament

Bei dieser Technologie wird ein vorinfiltrierter Faserstrang als Filament in den Druckkopf geführt, das Matrixpolymer aufgeschmolzen und dann anschließend in einer Schicht abgelegt. Im Vergleich zu den anderen Technologien ist die

Komplexität bei diesem Verfahren deutlich niedriger, da die Infiltration des Faserrovings bereits in einem vorherigen Verfahrensschritt durchgeführt wird. Hier kann auf Fachwissen aus dem Bereich Pultrusion mit trockenen Fasern oder Commingled Yarns und anderen Vorprodukten aufgebaut werden. Ein weiterer Vorteil ist das einfache Schneiden des Faserfilaments. Das Filament ist auf Grund der endlosen Kohlenstofffasern sehr spröde und kann mittels einer Klinge geschnitten oder gebrochen werden. Da durch die Additive Fertigung komplexe Bauteile gefertigt werden sollen, ist eine lokale Verstärkung an mehreren, nicht zusammenhängenden Bereichen notwendig, was die Möglichkeit des Schneidens unabdingbar macht. Einer der Nachteile ist, dass durch den Verbund der Biegeradius im Vergleich zu reinen Fasern deutlich höher ist. Bei kleinen Garnstärken hat die Spule einen Durchmesser von ca. 100 mm bei 3k ca. 250 mm und bei größeren Garnstärken ist ein Wickeln so nicht mehr durchführbar. Auch der Faservolumengehalt spielt eine Rolle, da er neben der Garnstärke die Querschnittsfläche des Filaments bestimmt. Markforged bietet ein kommerzielles Drucksystem an. Dieses wird auf Grund der Verbreitung nun näher betrachtet.

Die Firma Markforged bietet aktuell 4 verschiedene endlosfaserverstärkte Filamente mit Kohlenstofffasern, Kevlar, Glasfasern und einer Hochtemperaturglasfaser an [38], siehe Tabelle 5. Die Kohlenstofffaser soll verwendet werden, wenn hohe mechanische Eigenschaften gefordert sind. Die Kevlarfaser soll kleinere Biegeradien ermöglichen. Bei der reinen Glasfaser fallen für das Filament geringere Materialkosten an. Der Vorteil der Hochtemperaturglasfaser hin-

gegen ist, dass Bauteile mit höheren Formbeständigkeits-temperaturen erzeugt werden können.

Tabelle 5. Vergleich der verschiedenen endlosen faserverstärkten Filamente der Firma Markforged mit Nylonmatrix [38].

Eigenschaft Fasern	Einheit	Kohlenstoff	Kevlar	Glas	HSHT Glas
Dichte	g/cm ³	1,4	1,2	1,5	1,5
Zugmodul	GPa	54	27	21	21
Zugfestigkeit	MPa	700	610	590	600
Bruchdehnung	%	1,5	2,7	3,8	3,9
Biegemodul	GPa	51	26	22	21
Biegefestigkeit	MPa	470	190	210	420
Formbeständigkeitstemperatur	°C	105	105	105	150
Schlagzähigkeit gekerbt	J/m	960	2000	2600	3100
Kosten 50 cm ³ *	\$	149	99	75	99
Kosten 150 cm ³ *	\$	447	297	225	297

*aus [39]

In Tabelle 6 werden Veröffentlichungen miteinander verglichen, die auf den Materialien und Druckern der Firma Markforged gründen. Bei den Veröffentlichungen werden teilweise die mechanischen Eigenschaften untersucht, wobei dies zu unterschiedlichen Lagenaufbauten und Faservolumengehalten führt, die wichtig für die mechanischen Eigenschaften sind [40–51]. Größtenteils nutzt man Nylon und das endlose kohlenstofffaserverstärkte Filament. Bei einigen Veröffentlichungen wird die Porosität im Verbund untersucht, welche bis zu 15 % betragen kann und damit den Verbund stark schwächt [50]. Außerdem wird der Einfluss der Feuchtigkeit auf die gedruckten Proben untersucht mit dem Ergebnis, dass sich je nach Feuchtigkeitsgehalt die

mechanischen Eigenschaften um ca. 20 % verringern können [50]. In weiteren Arbeiten werden Proben mittels FEM simuliert [52]. Mit Hilfe des Materials und des Druckers von Markforged werden zum Beispiel Füße für Prothesen gedruckt [53].

Tabelle 6. Vergleich verschiedener Veröffentlichungen bei denen ein Markforged Drucker und Material verwendet wird.

Werkstoffe	Bemerkung zu mechanischen Eigenschaften	Quelle
Nylon-CFF	Standardzugprüfkörper, Verstärkung mit verschiedener Anzahl von Perimetern nahe äußerer Schichten. FVG von 4 % bis 10 %, Zugfestigkeit von ca. 83 MPa und E-Modul von ca. 9 GPa	[40]
Nylon-CFF	Unterschiedlicher Lagenaufbau. Maximale Zugfestigkeit von ca. 500 MPa. Poren in und um gedruckte Bahnen.	[41]
Nylon-CFF	Außen Nylon, sonst gefüllt mit C-Fasern, FVG ~27 %, rechteckige Zugproben mit Faser in Belastungsrichtung. Zugfestigkeit 986 MPa E-Modul 64 GPa. Untersuchung von kleinen Biegeradien. Feststellung von Poren im und um den Faserstrang.	[42, 43]
Nylon-CFF, KFF, GFF	Unterschiedlicher Lagenaufbau. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von Lagenaufbau und FVG. Maximale Zugfestigkeit ~450 MPa bei FVG	[44]
Nylon-CFF	Unterschiedlicher Lagenaufbau. Biegefestigkeit 396 MPa mit Nylon und 602 MPa ohne Nylon berechnet. Biegemodul 18 GPa mit Nylon. Porosität ~7-12 %	[45]
Onyx-CFF	Zugversuch mit gekerbten Proben. Bruchbild in Abhängigkeit vom Lagenaufbau	[46]
Nylon-CFF, KFF, GFF	Untersuchung der Charpy Schlagzähigkeit mit unterschiedlichem Lagenaufbau/ Orientierung. CFF ~75 kJ/m ² ; KFF ~200 kJ/m ² ; GFF ~290 kJ/m ²	[48]
CFF	Untersuchung des Biegeradius für Faserfilamente.	[56]

Werkstoffe	Bemerkung zu mechanischen Eigenschaften	Quelle
Nylon-CFF, GFF	Untersuchung von Zug-, Druck- und Biegeeigenschaften. Feststellung von Porosität in C- und G-Faserverstärkung.	[49]
Nylon-CFF, GFF	Verringerung der Mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes. Porosität Filament 1,3–1,9 %; Porosität gedruckte Probe 12,3–15 %.	[50]
Nylon-CFF	Postprocessing durch Heißpressen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und bei komplexen Lagenaufbauten.	[51]
Nylon-CFF	FEM Simulation von Zugproben in Abhängigkeit des Lagenaufbaus.	[52]

Neben den Veröffentlichungen mit Markforged Druckern und Materialien gibt es weitere Veröffentlichungen, bei denen vorinfiltrierte Filamente mit anderen Druckern verarbeitet werden, siehe Tabelle 7. So wird das Markforged Filament in offenen Druckern verwendet und Strukturen mit Webstruktur [54] oder Sandwichstruktur [55] untersucht. Über die Pultrusionsroute kann so auch ein Glasfaser-Polypropylen Commingled Yarn zu einem Filament verarbeitet und anschließend mittels AM in Form gebracht werden [57]. Auf Basis von bestehenden thermoplastischen Verbundwerkstoffen (CF und PA6 Matrix) werden aus einer Platte Streifen herausgeschnitten und anschließend mit einem beheizten Werkzeug in Filamentform gebracht [58]. Mittels Pultrusion werden PLA und C-Fasern direkt als Filament hergestellt [59]. Eine PA6 Matrix kann außerdem über eine 2-Komponenten Reaktion in die Faser eingebracht werden [60].

Tabelle 7. Vergleich weiterer Veröffentlichungen mit vorinfiltriertem Verbundfilament.

Werkstoffe	Bemerkung	Quelle
CFF Markforged	Additive Fertigung von Sandwichstrukturen	[55]
CFF Markforged	Untersuchung der Tragfähigkeit von gewebten Strukturen mit der Additiven Fertigung	[54]
Carbon-nanotubeyarn - Ultem (PEI) 10-20 Gew.% Polymer	Aufbau mit unverstärktem und verstärktem Bereich. Zugfestigkeit 125 MPa des Carbon-nanotubeyarns und 98 MPa des reinen Ultem	[61]
GF-PP Commingled Yarn 60 Gew.% Glasfaser 1870 tex	Filamentpultrusion auf der Basis von Commingled Yarns, 20 % Porosität, Biegemodul ~13 GPa	[57]
Filamentstrang geschnitten aus TR50s Plattenmaterial mit PA6 FVG 50%	Düse mit C-Faser Filament und unverstärktem Filament. Faservolumengehalt 20-50 %, Zugfestigkeit bei gedruckten Proben 700 MPa, E-Modul 53 GPa. Bei nachverpressten Proben Zugfestigkeit 1400 MPa und 90 GPa E-Modul Feststellung von Poren im und um den Strang	[58]
1k C-Faser T300-PLA	Selbstextrudiertes Filament. Biegefestigkeit 610 MPa und Biegemodul 40 GPa	[59]
1k C-Faser T300B-PA6	PA6 Schlichte für C-Faser Biegefestigkeit ~530 - 570 MPa und Biegemodul 60-70 GPa. Interlaminare Scherfestigkeit 18MPa ohne Schlichte und 25 MPa mit Schlichte	[60]

2.2.3 Verfahren mit Fasern oder Pulver als Matrixmaterial in den Verstärkungsfasern

Bei diesem Verfahren verwendet man ein Halbzeug, bei dem die Matrix in Form von Fasern oder Pulver in den Faserroving eingearbeitet wird. Das Rohmaterial mit zusätzlichen Polymerfasern ist auch als Commingled Yarn bekannt und wird in der Pultrusionstechnik genutzt. Der Vorteil besteht darin, dass das Matrixmaterial im Roving fein verteilt ist und somit die Matrix nicht anderweitig eingebracht werden muss [62, 63]. Die Konsolidierung geschieht bei dem Verfahren im Druckkopf und ermöglicht eine niedrige Porosität, wenn die Luft im Roving herausgepresst wird. Da die Fasern vor dem Druckverfahren noch nicht konsolidiert werden, ist die Biegesteifigkeit des Rovings sehr gering und er kann wie normale Faserrovings auf einer Spule aufgespult werden. Wenn Stränge mit einer hohen Anzahl an Fasern verarbeitet werden sollen, um große Bauteile oder einen hohen Ausstoß zu erzeugen, dann weist dieses Verfahren deutliche Vorteile gegenüber der Verwendung von vorfiltriertem Strängen (Filament mit 3k Roving hat einen Spulendurchmesser von ca. 30 cm) auf. Die Infiltration des Matrixmaterials muss nicht durch äußere Anregung erfolgen, da dieses schon in Form von Pulver oder Polymerfasern eingearbeitet wurde.

Dieses Verfahren wird in der additiven Herstellung von Bauteilen und Sandwichstrukturen mit Stabwerken/Gitterstrukturen verwendet [64–67].

Der Druckkopf besteht aus einer verkleinerten Pultrusionseinheit bei der zu Beginn die Fasern (STS40 Tenax Fasern und PA12 Fasern) aufgeheizt und konsolidiert werden. Ab-

schließlich werden sie mit einer Vorschubeinheit abgezogen, sodass sie in einer zweiten Düse ein zweites Mal aufgeheizt und in Form gebracht werden können. Zwischen Düsen und Vorschubeinheit wird eine Schneideinheit eingebaut, um den Faserstrang trennen zu können. Somit zeigt sich, dass 3 oder auch 7 Faserrovings durch eine hexagonale Packung zu einem Strang verarbeiten lassen. Der Porenanteil ist abhängig von der Abzugsgeschwindigkeit und dem Düsendurchmesser am Ausgang des Pultrusionswerkzeugs. Die Porosität liegt je nach Messverfahren und Verfahrenparameter zwischen ca. 3 und 30 % [64]. Des Weiteren wird die Fertigung von stabwerk-/gitterstrukturartigen Sandwichkernen für große Faserverbundbauteile beschrieben. Die abgelegten Stränge können durch ihre Dicke von 1,6mm und Steifigkeit auch in den freien Raum gedruckt werden. Sie werden auf einer unteren Platte mit Verbindungselementen aufgedruckt und anschließend mit einer Deckplatte verbunden, um eine Sandwichstruktur mit außenliegenden Platten zu bilden. Die Zugfestigkeit der abgelegten Stränge beträgt 560 MPa, der E-Modul beträgt 83 GPa, die Anzahl der Rovings 7 und der gemessene Porengehalt 4 % [65]. Durch Simulation und Untersuchung weiterer Prozessparameter kann der Porenanteil durch die Pultrusion auf unter 1 % reduziert werden. Jedoch besteht jetzt das Problem, dass Lufteinschlüsse bei der Pultrusion unter Druck stehen und sich in der zweiten Düse beim Aufheizen ausdehnen. Dadurch kann sich der Porenanteil stark erhöhen [66, 67]. Außerdem wird das Schweißverhalten zwischen dem abgelegten Strang und der Oberfläche mit Hilfe einer Vorwärmeinheit und einer Anpressrolle untersucht [68].

Neben den Kohlenstofffasern wird auch ein Commingled Yarn mit Glasfasern und PP Matrix verwendet. Es kann ein FVG von 30 % und 6,4 % Porosität erreicht werden. Die gedruckten Proben weisen mechanische Eigenschaften von 374 MPa Zugfestigkeit, 16,9 GPa E-Modul, eine 110 MPa Biegefestigkeit und ein 4,5 GPa Biegemodul auf. Ein Post-processing durch Pressen im Autoklav führt zu einer Zugfestigkeit von 569 MPa, einem E-Modul von 27,9 GPa, einer Biegefestigkeit von 534 MPa und ein Biegemodul von 23,5 GPa. Die Porosität der gedruckten Proben liegt bei 9,6 % und ist kaum noch sichtbar nach dem Autoklavprozess [69].

Es wird in einer weiteren Arbeit ebenfalls ein Rohmaterial mit PA12 Fasern in einem Kohlenstoffaserveroving verwendet. Zur Verarbeitung werden keine weiteren Informationen zum Druckkopf angegeben, außer dass ein FDM/FFF Verfahren verwendet wird und es somit zur Technologie der Materialextrusion gehört. Für das Material mit 3k Kohlenstofffasern wird eine Zugfestigkeit von 153 MPa und maximale Biegefestigkeit von 81 MPa erreicht. Bei dem Material mit 1k Kohlenstofffasern wird eine Biegefestigkeit von 48 MPa erzielt. Die niedrigen mechanischen Eigenschaften können mit den niedrigen angegebenen Faservolumengehalten von 3 % bei 1K Kohlenstofffasern und 11 % bei 3K Kohlenstofffasern erklärt werden. Es werden keine Aussagen zur Porosität gemacht [70].

Durch die vorgestellten Arbeiten kann festgehalten werden, dass bei der Additiven Fertigung, Rohmaterialien bestehend aus einem Matrixanteil (Pulver oder Faser) in einem Kohlenstoffaserveroving nutzbar sind. Durch die Arbeiten von Eichenhofer et al. [64–67] hat sich herausgestellt, dass

sich der Porenanteil durch optimierte Prozessparameter, Simulation und einer Anpassung der Pultrusionseinheit verringern lässt und dass die Gitterstruktur von Sandwichbauteilen fertigbar ist. Die Festigkeit/Steifigkeit ist deutlich höher, was mit dem hohen Faservolumengehalt und der niedrigen Porosität zusammenhängt.

2.2.4 Verfahren mit getrennter Faser- und Matrixpolymerzuführung

Bei diesem Verfahren werden nicht infiltrierte Kohlenstofffasern und das Matrixpolymer getrennt in den Druckkopf zugeführt und dort zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet. Als größter Vorteil wird angesehen, dass auch dickere Faserbündel verwendet werden können und nicht, wie in der Kategorie der Vorinfiltrierten Filamente, der minimale Biegeradius aufgrund der hohen Biegesteifigkeiten reglementiert ist. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren besteht in der homogenen Durchmischung der Fasern mit dem Matrixpolymer auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll. Darüber hinaus ist es schwieriger den Faseroving zu schneiden und wieder neu anzusetzen.

In Tabelle 8 werden aktuelle Veröffentlichungen in Bezug auf die verwendeten Werkstoffe, die mechanischen Eigenschaften und Verfahrensparameter gegenübergestellt. Eine der Ideen besteht darin, die Faser in einer speziellen Düse zuzuführen und mit dem Matrixmaterial zu ummanteln. Die Düse wurde hierbei additiv gefertigt und weist einen zweiten Kanal auf, durch den die 3k Kohlenstofffaser in den Polymerstrang, hier ein thermoplastisches Polyurethan, eingeführt werden kann. Es werden keine weiteren Angaben zur Festigkeit oder Druckparametern gemacht [71].

In weiteren Veröffentlichungen wird einem ähnlichen Ansatz nachgegangen. Dort werden 1k Kohlenstofffasern bereits vor der Düse zugeführt, sodass diese mit dem Matrixmaterial (PLA und ABS) zusammen verdrukt werden können. Gemäß der Veröffentlichungen, konnte die Festigkeit im Vergleich zu den reinen Matrixmaterialien erhöht werden [72–74].

Eine Veröffentlichung erzielte vergleichsweise hohe Faservolumenanteile von fast 30 % und damit eine hohe Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit. Anhand der optischen Aufnahmen und REM-Bilder ist zu erkennen, dass die Faser aber nicht infiltriert wird, sondern nur ummantelt [72].

Es wurde zusätzlich untersucht, ob eine PLA-Schicht die Festigkeit stärker erhöhen kann. Die Biege- und Zugfestigkeiten sind relativ niedrig, was sich mit einem niedrigen Faservolumenanteil und den nicht infiltrierten Fasern erklären lässt. Die REM-Bilder zeigen, dass die Schicht relativ dick aufgetragen wird und teilweise eine Verbindung zwischen den Fasern besteht, was die Festigkeit erhöht, ohne dass das Matrixpolymer homogen im Stang eingebracht wird [73].

Im Verbund wird ein Gewichtsanteil von 10 % Faser erreicht und Parallelen zu Spritzgussproben mit ABS mechanisch untersucht. Die Interlaminare Scherfestigkeit verringert sich sehr stark bei der Verwendung von Fasern. Den optischen Aufnahmen kann man entnehmen, dass keine Infiltration stattfindet [74].

Tabelle 8. Vergleich von Veröffentlichungen in Bezug auf die verwendeten Werkstoffe, mechanischen Eigenschaften und Druckparameter. (gepresst = Pressverfahren nach dem 3D-Druck)

Fasern	Zugversuch		3-Punkt-Biegeversuch			Quelle
	E	σ_M	E_f	σ_{fM}	Bemerkung	
Einheit	GPa	MPa	GPa	MPa		
C-Faser 3k TPU	/	/	/	/	/	[71]
C-Faser 1k (Tenax-) PLA	/	/	30	335	/	[72]
FVG= 27 %; LH = 0,3 mm W= 0,4 mm						
C-Faser 1k HTA30 (Tei- jin) PLA	/	80	/	59	ohne	[73]
	/	91	/	156	mit PLA- Schlichte	
C-Fasern Jutegarn PLA	19,5	185	5,9	133	C-Fasern	[77]
	5	57	/	/	Jutegarn	
C-Faser 1k ABS	4,19	147	7,7	127	10 Gew.% Faser	[74]
Aramidfaser Technora FYT PLA	9,34	203	/	/		[78]
FVG = 8,6 %; LH= 0,15 mm W= 0,6–0,8 mm, 240 220dtex						
C-Faser 1k, T300B (Toray) PLA	49,1	393	25	157	gedruckt	[75]
	64,9	536	24	222	gepresst	
FVG = 30 %, Anpressrolle integriert						
C-Faser 1k, T300B (Toray) PLA	72,4	674	/	/	Filament	[76]
	60,0	399	32,4	185	gedruckt	
	64,7	599	48,6	843	gepresst	
FVG = 30 %; LH = 0,2 mm W= 0,7 mm, An- pressrolle integriert						
	105,0	975	/	/	Filament	
	81,1	731	60,4	340	gedruckt	
	95,0	917	80,1	137	gepresst	
				6		
FVG = 50 %; LH = 0,2 mm W= 0,4 mm. An- pressrolle integriert						

Durch eine Anpressrolle nach der Düse konnten höhere Faservolumenanteile und Festigkeiten erreicht werden. Es werden gedruckte Proben mit verschiedenen Faservolumenanteilen untersucht und festgestellt, dass die Zugfestigkeit mit 400 MPa (FVG = 30 %) und 731 MPa (FVG = 50 %) im Vergleich zu den bisherigen Ansätzen deutlich höher ist. Durch ein Heißpressen nach dem Druck konnten die mechanischen Festigkeiten deutlich erhöht werden. Dies ist auf eine stärkere Infiltration der Faser, Verringerung der Poren und längere Energieeinbringung zurückzuführen [75, 76].

Bei allen Veröffentlichungen konnte festgestellt werden, dass die Fasern im Druckkopf nicht infiltriert werden und nur unter Einsatz von Hilfsmitteln, wie einer Anpressrolle, die Porosität verringert und damit die Festigkeiten erhöht werden konnte. In der Tabelle 8 werden die mechanischen Kennwerte der jeweiligen Verfahren aufgelistet. Es ist daraus ersichtlich, dass durch die Verwendung der Anpressrolle und der anschließenden Nachverdichtung die Festigkeiten deutlich erhöht wird. Bei den anderen Verfahren muss die Infiltration des Rovings näher untersucht und verbessert werden, um höhere Festigkeiten zu erreichen.

2.2.5 Weitere Ansätze zur additiven Herstellung von endlosfaserverstärkter Verbundwerkstoffen

Neben den vorgestellten Verfahren gibt es weitere Ansätze, die im Folgenden vorgestellt werden. Hierbei unterscheiden sich die Verfahren von den vorangegangenen durch die Verwendung von Duromerharzen als Matrixwerkstoff bzw. Fasern, die in gedruckte Strukturen eingelegt werden.

So wird gezeigt, dass Endlosfasern und eine Epoxidharzmatrix sich additiv verarbeiten lassen. Dazu wird ein 3D-Drucker umgebaut, um Gitterstrukturen auf einer Plattform und einer rotierenden Einheit zu fertigen. Für Zugversuche werden Proben mit $250 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ hergestellt und anschließend geprüft. Die Zugfestigkeit beträgt 792 MPa und die Biegefestigkeit 202 MPa. Es werden keine Informationen wie die Tropfzeit des Harzes angegeben oder andere Aushärtemechanismen [79].

Es wird auch eine Möglichkeit vorgestellt, große Bauteile additiv zu fertigen, bei dem ein Roboter mit einer Bewegungseinheit kombiniert wird. Dadurch lassen sich große Bauteile mit Abmessungen von $10 \times 3 \times 2 \text{ m}^3$ herstellen, wie z. B. Rotorblätter für Windkraftanlagen [80].

Es wird ein weiteres Verfahren mit zwei Matrixwerkstoffen vorgestellt, bei dem ein Duromerharz die Matrix in der Verstärkungsfaser bildet und diese wiederum von einer thermoplastischen Matrix z. B. Polyamid, PETG, PLA ummantelt wird. Durch das Abkühlen der zweiten Matrix (Thermoplast) werden komplexe Bauteile erzeugt, da sich der duromerbasierte Faserverbund nicht mehr verschieben kann. Anhand der REM Bilder ist zu erkennen, dass die Packungsdichte im Verbund C-Faser mit Epoxidharz sehr hoch ist (FVG = 62 %), diese aber durch die Verwendung des Thermoplastes, in dem der Verbundstrang eingebettet ist, den Faservolumengehalt auf 35 % verringert [81]. Die Autoren haben diesen Ansatz weiterentwickelt und die Firma Anisoprint gegründet [82]. Die mechanischen Eigenschaften des hergestellten Dual-Matrix-Verbundwerkstoffes werden in Tabelle 9 aufgezeigt. Es werden die geometrischen Bedingungen dieser Technologie untersucht [83].

Es wird auch untersucht, welchen Einfluss separat eingebrachte Verstärkungsfasern in 3d gedruckte Strukturen haben. Die Fasern werden hier von Hand eingelegt und nicht über eine Düsentechologie, wie es in Kapitel 2.2.4 diskutiert wird.

Tabelle 9. Eigenschaften kommerziellen Materials der Firma Anisoprint.

Parameter	Einheit	CCF-1,5k	CCF-1,5k-PETG
E-Modul	GPa	140	60
Zugfestigkeit	MPa	1950	740
Druckfestigkeit	MPa	/	290
Biegefestigkeit	MPa	/	520
Dichte	g/cm ³	/	1,24
Faservolumengehalt	%	60	/
Durchmesser	mm	0,35	/

So werden Glas und Kohlenstofffasern eingearbeitet und ein relativ niedriger Faservolumengehalt von ca. 6 % erreicht. Es wird versucht, die Fasern einfach mit einzudrucken und eine erhöhte Verbindung mittels einer aufgeheizten Nadel zu erreichen. Diese sticht durch die Schichten. Das Anlösen des ABS Materials mit Aceton wird ebenfalls untersucht. Die Zugfestigkeit konnte bei der Nutzung von Glasfasern von 40 MPa auf ca. 49 MPa und der E-Modul konnte von 1,7 GPa auf 2 GPa erhöht werden. Anhand der Bilder ist zu erkennen, dass die Fasern nur unzureichend infiltriert werden. Die unzureichende Infiltration und der niedrige Faservolumengehalt begründen die niedrigen Festigkeitswerte [84]. In einer Arbeit wird angesprochen, Fasern gemeinsam in der Düse zu verarbeiten bzw. diese einzulegen und zu über-

drucken. Es wird versucht, durch eine Variation der thermischen Anbindung an die Faser, die Festigkeiten zu erhöhen, wobei diese auf Grund der fehlenden Infiltration und des niedrigen Faservolumengehaltes sehr niedrig sind (unter 30 MPa) [85].

Auch werden Fasern im Druck ummantelt, wobei die Fasern mit einem Epoxidharz getränkt wird. Außerdem wird der Anteil der Füllstruktur in den gedruckten Proben variiert. Die Zugfestigkeit liegt unter 50 MPa ohne Verstärkungsfasern bei einer zu 100 % gefüllten PLA Probe. Bei 20 % Füllgehalt werden 19 MPa Zugfestigkeit erreicht und durch die Einarbeitung eines 12k Rovings mit Epoxidharz konnte die Zugfestigkeit auf 32 MPa gesteigert werden. Die niedrigen Festigkeiten lassen sich mit dem niedrigen Faservolumengehalt begründen, da nur ein einzelner Strang in den Querschnitt eingearbeitet worden ist [86].

Neben dem Ansatz der Faserverstärkung wird der Ansatz vorgestellt, metallische Drähte in die gedruckte Struktur zu integrieren. Es wird dabei eine Ummantelungstechnik gewählt, die vergleichbar mit den beschriebenen Technologien in Kapitel 2.2.4 ist. Hierfür werden Kupfer- und Nickel-Chrom-Draht genutzt. Bei einer Drahtdicke von 0,075 mm wurde ein Faservolumengehalt von 0,7 % erreicht. Die mechanischen Eigenschaften konnten im Vergleich zum reinen PLA-Material nur geringfügig gesteigert werden. Der E-Modul beträgt im Verbund ohne Draht 2,9 GPa, mit Ni-Cr-Draht 3,8 MPa und mit Kupferdraht 3,2 GPa. Die Zugfestigkeit erhöht sich von 49 MPa auf 51 MPa mit Ni-Cr-Draht und verringert sich auf 47 MPa mit Kupfer [87].

Um die verschiedenen Vor- und Nachteile der einzelnen

Verfahren einzuschätzen, können die mechanischen Eigenschaften herangezogen werden. Dabei ist ersichtlich, dass in [79] und [81] hohe mechanische Festigkeiten erreicht werden, da der Faservolumengehalt vergleichsweise hoch ist und die Fasern mit dem Matrixmaterial infiltriert worden sind. Bei [79] wird die Infiltration vor der Düse durchgeführt und bei [81] durch den vorherigen Herstellungsprozess des Kohlenstofffaserrovings mit dem Duroplast. Der Faservolumengehalt wird durch die zweite Matrix verringert, wobei eine höhere Biegefestigkeit erreicht werden kann [81].

Beide Technologien ermöglichen eine automatisierte Fertigung, wobei eine Schneideeinheit noch nicht vorgesehen ist, bzw. Informationen dazu fehlen. Bei den Veröffentlichungen, bei denen Fasern in gedruckte Bauteile per Hand eingelegt werden, konnte festgestellt werden, dass der Faservolumengehalt sehrniedrig ist und durch die fehlende Matrix nur niedrige Festigkeiten erzielt werden.

2.2.6 Gegenüberstellung und Bewertung von AM Verfahren für Verbundwerkstoffe mit endlosen Fasern

Durch die Kommerzialisierung der Technologie mit einem vorinfiltrierten Faserroving im Filament durch die Firma Markforged sind hier viele Publikationen zu finden, die jeweils die mechanischen Eigenschaften charakterisieren. Es gibt aber auch weitere Publikationen, die eine Bewertung der weiteren Verfahren zulassen, siehe Tabelle 10.

Tabelle 10. Bewertung der verschiedenen AM Verfahren und endloser Faserverstärkung.

	A) Vorinfiltrierter Faserroving	B) Matrix als Faser/Pulver im Roving	C) Faser und Matrix getrennt	D) Andere Ansätze
Komplexität	einfach	mittel	mittel	einfach
Schneidemechanismus	vor Düse	nach Konsolidierung	nach Infiltration	vor Düse
Konsolidierung	vorher	im Druck	im Druck	vorher
Multimaterial	Ja	Ja	Ja	Ja
Große Garnstärken	Nein	Ja	Ja	Nein
Materialauswahl	eingeschränkt	mittel	sehr hoch	eingeschränkt
Materialkosten	sehr hoch	mittel	sehr niedrig	hoch

Dabei werden in den Verfahrensgruppen verschiedene Kategorien zur Bewertung mit einbezogen. In der ersten Kategorie der Komplexität wird das Druckkopfverfahren selbst betrachtet. Markforged zeigt, dass sich dies einfach mit einer beheizten Düse und einer Schneideeinrichtung vor der Düse umsetzen lässt. Bei dem Verfahren Matrix als Faser/Pulver im Roving muss das Material konsolidiert und anschließend in eine zweite beheizte Düse geführt werden. Die Schneideeinheit ist hierbei zwischen den zwei beheizten Bereichen angebracht. Bei der Gruppe Faser und Matrix getrennt, muss der Druckkopf aus einer Infiltrationseinheit bestehen und die Faser nach der Infiltrationseinheit geschnitten werden. Beide Verfahren werden mit mittlerer Komplexität eingestuft. Bei den anderen Ansätzen kommt

es auf die Technologie an, wobei bei Anisoprint die Technologie ebenfalls als einfach eingestuft werden kann. Bei allen 4 Gruppen ist der Multimaterialansatz durchführbar.

Unterschiede der Verfahren können vor allem in den verwendeten Materialien festgestellt werden. So ist bei der Gruppe A) mit dem vorinfiltriertem Faserroving die Verwendung nur von kleinen Garnstärkten möglich, da bei großen Rovings die Biegeradien für die Spule sehr groß sind. Gleiches gilt je nach Technologie auch für andere Ansätze. Bei den Gruppen B) Matrix als Faser/Pulver im Roving und Faser und Matrix getrennt ist die Faser vor dem Verfahren nicht konsolidiert, sodass ein Aufwickeln dickere Faserhalbzeuge auf Spulen möglich ist.

Auf Grund der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien ist der Preis und die Materialauswahl sehr begrenzt. So sind alle Gruppen bis auf C) Faser und Matrix getrennt von wenigen Halbzeugherstellern abhängig, die dementsprechend die Preise ansetzen. Die Auswahl wird aktuell eher durch andere Herstellungsverfahren mit gleichen Ausgangsstoffen vorgegeben, um größere Mengen des Verbundes oder der Halbzeuge herzustellen. Bei der Verfahrensgruppe C) mit getrennter Zuführung von Matrix und Fasern bietet sich eine größere Flexibilität, da die Fasern einfach ausgetauscht werden können. Wenn das Matrixmaterial als Schmelze durch einen Schneckenextruder erzeugt wird ist hier die Nutzung von verschiedenen Polymertypen deutlich einfacher als bei den anderen Verfahren. Insgesamt ergibt sich daraus eine vielseitige Verfahrensgruppe, mit der verschiedene Materialkombinationen einfach und schnell verarbeitet werden und den Material-/Halbzeugpreis auf Grund der

Verwendung von Rohprodukten (Faser und Polymergranulat) reduzieren können.

Auf Grund der großen Auswahl von Faserwerkstoffen und Matrixpolymeren wird in dieser Arbeit das Verfahren mit getrennter Faser- und Matrixpolymerzuführung favorisiert. Es wird erwartet, dass durch eine gezielte Untersuchung verschiedene Probleme verstanden und Werkstoffe, Druckkopfkonzepte und Verfahrensparameter aufeinander abgestimmt werden können.

2.3 Herstellungstechnologien für thermoplastische Faserverbundwerkstoffe

In diesem Kapitel wird auf die klassische Verarbeitung von Faserverbundwerkstoffen eingegangen, um Ähnlichkeiten und Ergebnisse darzustellen, die hilfreich für die Additive Fertigung sind. Dazu werden Veröffentlichungen aus dem Bereich Pultrusion von thermoplastischen Verbundwerkstoffen und das Automated Fiber Placement näher betrachtet.

2.3.1 Pultrusion von thermoplastischen Verbundwerkstoffen

Bei der Pultrusion von thermoplastischen Verbundwerkstoffen werden Faser oder Halbzeuge durch ein beheiztes Werkzeug gepresst und somit Profile mit der jeweiligen Form hergestellt, siehe Abbildung 11.

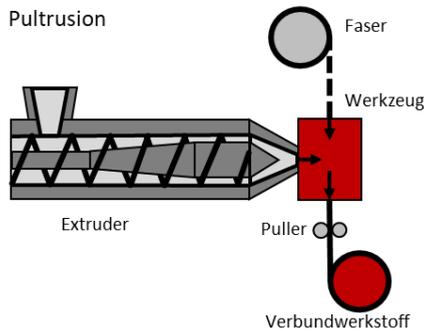


Abbildung 11. Darstellung des Pultrusionsprozesses mit thermoplastischer Matrix bereitgestellt durch einen Extruder. Charakteristisch ist, dass der abgekühlte Faserverbund mit dem Puller aus dem Werkzeug gezogen wird und anschließend aufgespult oder zugeschnitten werden kann.

Durch das Abkühlen des thermoplastischen Matrixwerkstoffes wird die Form nach dem Werkzeug beibehalten und der Strang kann abgezogen werden. Die Pultrusionslinie besteht dabei aus einem Rack um die Fasern zu lagern, der Führung, einer Vorheizstrecke, dem Werkzeug zur Formgebung, Kühleinheit, Abzugsmechanismus und einer Schneideeinheit [88–90]. Thermoplastische Verbundwerkstoffe können im Vergleich zur Duromermatrix schneller verarbeitet werden, da die Härtung durch das Abkühlen des Thermoplasts schneller erfolgt als bei der Aushärtung eines Duromers. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, können die Technologien anhand der Einbringung des Matrixmaterials eingeteilt werden. So wird mit Halbzeugen gearbeitet, bei denen die Matrix als Pulver oder Faser in den Roving oder durch eine Schmelzimpregnierung des Rovings eingebracht wird [90, 91]. Bei der Schmelzimpregnierung gibt es noch

ein Sonderverfahren, in dem sich Polyamide auch mit Hilfe einer reaktiven Imprägnierung aus den einzelnen Chemikalien in der Faser als Matrixwerkstoff ausbilden können [89]. Dabei ist wichtig, dass die Matrix gleichmäßig verteilt ist, um eine gleichmäßige Imprägnierung zu erreichen [92]. Es wird versucht, verschiedene Modelle für den Pultrusionsprozess aufzustellen [91, 93].

Bei den pulverimprägnierten Halbzeugen werden die Fasern aufgefächert und anschließend mit dem Polymerpulver infiltriert. Zur Anhaftung kann das Pulver mittels Wärmequelle angeschmolzen und somit im Roving verankert werden [94, 95].

Bei den Commingled Yarns werden Polymerfasern einer Düse und Druckluft eingearbeitet [96]. Teilweise wird ein Polymerband zur Stabilisierung um den Roving gelegt bzw. der Roving eingewoben [97].

Als Faserwerkstoffe werden vor allem Glasfasern (GF) verwendet, aber auch Kohlenstofffasern (CF) und Naturfasern (NF). Als Matrix kommen vermehrt Polypropylen (PP), Polyamide (PA) und PEEK zum Einsatz (siehe Tabelle 11).

Es werden verschiedene technische Verbesserungen erzielt, wie z. B. ein vakuumunterstütztes Pultrusionswerkzeug oder durch Verwendung von Maleinanhidrid eine höhere Faser-Matrixanhaftung [98, 99]. Es konnte festgestellt werden, dass sich ein niedriger Porengehalt und ein hoher Faservolumengehalt bei guter Imprägnierung positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Die mechanischen Eigenschaften werden durch Kohlenstofffasern im Vergleich zu Glasfasern deutlich erhöht, wobei letztere deutlich günstiger sind.

Tabelle 11. Auflistung der verschiedenen Matrix/Faser Kombinationen in Bezug auf die Art (CY = Commingled Yarn, PR = Pulver imprägnierter Roving), die mechanischen Eigenschaften, Faservolumengehalt und Porosität.

Werkstoffe	Art	Bemerkung	Quelle
GF-PEEK GF-PA11	PR PR	/	[92]
GF-PBT	PR	Faser von Pulver und Ummantelung umgeben. Maximale Abzugsgeschwindigkeit 1,25 m/min	[111]
GF-PP GF-PA12		Commingled Yarn und Pulverimprägnierte Rovings. Biegefestigkeit ~ 690 MPa bei 1 m/min, ~ 600 MPa bei 10 m/min	[91]
GF-PP	CY		[93]
GF-PP	PR	55 % FVG, Zugfestigkeit 305 MPa, E-Modul 29 GPa, Biegefestigkeit 124 MPa, Biegemodul 27 GPa	[94]
Flachs-PP GF-PP	CY CY	38 % FVG, Zugfestigkeit 145 MPa, E-Modul 15 GPa, Biegefestigkeit, 110 Pa, Biegemodul 14 GPa 50 % FVG, Zugfestigkeit 515 MPa, E-Modul 33 GPa, Biegefestigkeit 333 MPa, Biegemodul 28 GPa	[98]
Jute-GF-PLA	CY	32,6 % FVG Jutefasern, 13,6 % FVG Glasfasern, Biegefestigkeit 30 MPa, Biegemodul 10 GPa	[97]
CF-PEEK	CY	60 % FVG, Zugfestigkeit 1388 MPa, E-Modul 138 GP	[96]
CF-PEEK	CY	50 % FVG, Zugfestigkeit 1507 MPa, E-Modul 125 GPa	
CF-PEEK	CY	56 % FVG, Porosität ~1 % bei 100 mm/min Extrusionsgeschwindigkeit	[99]
CF-PA12	CY	55 % FVG, Biegefestigkeit 550 MPa, Biegemodul 62 GPa, <2 % Porosität	[112]
CF-PP	PR	51 % FVG, Biegefestigkeit 241 MPa, Biegemodul 90 GPa	[113]

Neben der Verwendung von Commingled Yarns oder pulvervorimprägnierter Rovings ist es auch möglich, die Matrix in Form einer Polymerschmelze in den Faserroving einzuarbeiten. Hierfür werden verschiedene Werkzeuge entwickelt, die alle auf dem Prinzip basieren, dass Fasern über Stifte geführt werden. Durch diese Stifte werden eine Aufweitung des Faserrovings und ein Druckfeld zur radialen Durchströmung des umgelenkten Bündels erzeugt [100–110].

Dabei werden verschiedene Anordnungen der Stifte verwendet, z. B. zwei Stifte auf einer Achse zur Einstellung des Anstellwinkels. Es konnte festgestellt werden, dass die Anzahl der Stifte wichtiger als die Orientierung ist [100] und sich die Infiltration durch eine größere Kontaktfläche erhöhen lässt [102, 103]. Darüber hinaus verbessert sich die Infiltration bei höheren Temperaturen, dies kann mit der niedrigeren Viskosität der Polymerschmelze erklärt werden. [101, 102]. Teilweise werden die Stifte rotierend in den Werkzeugen oder passiv ohne Rotation verwendet. Diese beiden Möglichkeiten werden mit der Infiltration in einer Düse untersucht [110].

Es werden verschiedene Modelle zur Infiltration durch die Umlenkung um einen Stift aufgebaut, u. a. mit Silikonöl, welches aber eine deutlich niedrigere Viskosität als die verwendeten Polymerschmelzen aufweist [107]. Auch ein Modell für Schmelzen mit höherer Viskosität wird untersucht [109].

Die schmelzeinfiltrierten Stränge werden u. a. für das Herstellen von kurzfaserverstärkten Thermoplasten verwendet, welche als Rohmaterialien im Spritzguss oder in anderen Verfahren eingesetzt werden [103].

Als Materialien werden Glasfasern, Polypropylen und Polyamide verwendet, siehe hierzu Tabelle 12. Es wird vermutet, dass Kohlenstofffasern auf Grund des höheren Materialpreises in die Untersuchungen kaum einbezogen werden.

Tabelle 12. Auflistung der untersuchten Faser/Matrix Kombinationen mit der Schmelzinfiltration.

Werkstoffe	Bemerkung	Quelle
GF-PP	Untersuchung von Prozessparametern im Werkzeug und Stiftorientierung	[100, 102]
GF-PA6	Einfluss der Stifanordnung auf Infiltrationsverhalten	[101]
GF-PA6	Infiltration von Roving, anschließend Zerschneiden in 6mm Pellets.	[103]
GF-PP	Untersuchung des Infiltrationsverhaltens	[104]
GF-PA66 GF-PP	Modellbildung für Abzugskraft	[105]
GF-PP	Untersuchung des Infiltrationsverhaltens	[106]
GF-PP	Untersuchung des Infiltrationsverhaltens	[108]
GF-PA12	Untersuchung des Infiltrationsverhalten in Abhängigkeit der Werkzeugfunktionen	[110]

Neben der Infiltration mit der Polymerschmelze gibt es je nach Synthese der Polymere auch die Möglichkeit, die Molekülkettenbildung während des Prozesses zu vollziehen, also eine Infiltration der Fasern mit einem reaktiven Polymer vorzunehmen. Der Vorteil hierbei ist, dass die Ausgangsstoffe eine niedrigere Viskosität besitzen und somit die Infiltration deutlich einfacher ist. Bei dem Verfahren werden die Ausgangsstoffe vermischt und in ein Werkzeug geleitet. Die Fasern werden infiltriert und durch die aufgebraachte Temperatur findet die Vernetzungsreaktion statt. In Tabelle 13 werden verschiedene Kombinationen und die wichtigsten Informationen angegeben. Der Faservolumen-gehalte erreicht 50–70 %, sodass aus der Kombination mit

Glasfasern und PA6 Matrix Biegefestigkeiten von ca. 1000 MPa und ein Biegemodul von 37,5–54 GPa erreicht werden [114, 115].

Tabelle 13. Verbundwerkstoffe mit reaktiv hergestellter Matrix.

Werkstoff	Bemerkung	Quelle
GF-PA6	0,5 m/min Abzugsgeschwindigkeit, 6670 % FVG, Biegefestigkeiten bis 1000 MPa, Biegemodul 5054 GPa	[114]
PA12	In-Situ Polymerisation von reiner Polymermatrix	[116]
PA66-F-PA6	Verbundwerkstoff bestehend aus PA66-Fasern und PA6 Matrix	[117]
GF-PA6	50-70 % FVG, Biegefestigkeit 1050 MPa, Biegemodul 37,5 GPa, Interlaminare Scherfestigkeit 60 MPa bis 71,5 MPa bei hoher Werkzeugtemperatur	[115, 118]

Die vorgestellten drei Pultrusionstechnologien, mithin die Verwendung von Halbzeugen mit Matrixpolymer als Faser/Pulver im Roving, Schmelzinfiltration und Reaktive Infiltration finden teilweise schon Anwendung in der Additiven Fertigung von Faserverbundwerkstoffen. So werden Commingled Yarns mit Kohlenstofffasern und Polyamid12 Matrix direkt im Druckkopf zu einem Verbund verarbeitet [64, 66, 67] und als faserverstärktes Filament durch die Pultrusion mit anschließendem zweitem Verarbeiten im Druckkopf verwendet [57]. Der Nachteil ist, dass ein zuvor hergestelltes Halbzeug benötigt wird. Dieses Halbzeug kann mit hohem Faservolumengehalt kommerziell erworben werden. Hierbei wären aber im Vergleich zur Kategorie der getrennten Zuführung von Faser und Matrix die Matrixwerkstoffe eingegrenzt, da diese entweder als Faser vorliegen und anschließend in den Roving eingearbeitet oder als Pulver auf den Roving aufgetragen werden.

In Betracht kommt die Infiltration mit reaktiven Ausgangsstoffen und einer Polymerisation im Roving. Es muss geklärt werden, ob bei der Verwendung eines zuvor hergestellten Filaments eine weitere Aufschmelzung auf Grund der Vernetzung möglich ist. Außerdem wie ein diskontinuierlicher Prozessablauf in der Additiven Fertigung mit der Polymerisation im Druckkopf durchführbar ist.

Bei der Verfahrensgruppe mit einer separaten Zuführung von Matrix und Fasern in Kapitel 2.2.4 kann im Vergleich festgestellt werden, dass bei der Schmelzinfiltration Polymere mit einer niedrigen Viskosität eingesetzt werden und durch die Umlenkung in Stifte eine stärkere Infiltration erreicht werden kann. Aktuell wird dieses Wissen aus der Pultrusion mit Schmelzinfiltration noch nicht vollständig in die Additive Fertigung übertragen.

Die Druckköpfe weisen keine Infiltrationseinheit auf und die Polymere für die Extrusion der Filamente besitzen eine sehr hohe Viskosität, damit nach dem Düsenausgang des Extruders die Form des Filaments beibehalten wird. Für die Additive Fertigung wird ein gleichbleibender Filamentquerschnitt benötigt, wie in Kapitel 6.2 gezeigt wird.

In dieser Arbeit werden durch die Recherche zu den Pultrusionstechnologien zwei Ziele definiert. Das erste Ziel bezieht sich auf das Druckkopfdesign mit der Infiltration von Faserrovings mittels Umlenkung um Stifte, siehe Kapitel 1.2 Ziel 5. Das zweite Ziel beinhaltet die Herstellung und Verarbeitungen von Filamenten mit niedriger Viskosität, um die Infiltration zu erhöhen siehe Kapitel 1.2 Ziel 4.

2.3.2 Automated Fiber Placement mit thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen

Beim Automated Fiber Placement werden mit Hilfe eines Roboters breite Bahnen, schmälere Bänder oder einzelne Stücke, bestehend aus einem Faserverbundwerkstoff, auf eine Form auflaminiert [119–122]. Im Folgenden wird hauptsächlich auf die Verwendung von thermoplastischen Matrixsystemen eingegangen.

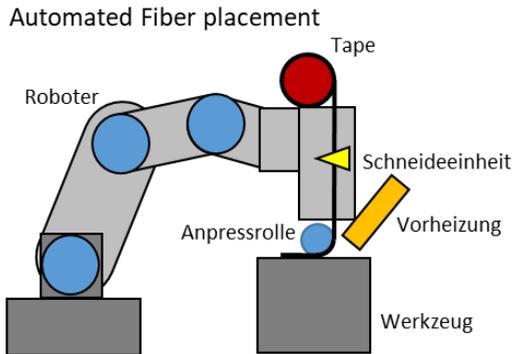


Abbildung 12. Darstellung des Automated Fiber Placements mit thermoplastischen Tapes. Der Druckkopf besteht aus Anpressrolle, Vorheizung, Tapemagazin und ist an einen Roboter montiert.

Durch die Verwendung von Robotern wird ein hoher Grad an Automatisierung erreicht, welcher zur Kostenreduktion und zur Erhöhung der Bauteilqualität beitragen kann. Damit ist diese Fertigungstechnologie sehr interessant für den Luft und Raumfahrtbereich [123]. Für große Bauteile muss die Robotergröße angepasst werden. Es besteht die Möglichkeit, den Roboter auf eine Linearachse zu montieren

[124]. Auch ist es möglich, den Druckkopf fest zu installieren und die Form bzw. Ablegeoberfläche zu bewegen [125, 126].

Klassische Verfahren wie Nasslaminat, Infusion oder die Prepregtechnologie sind auf Grund der hohen Personalkosten teuer. Eine Automatisierung durch die Nutzung von Robotern spart aber nur Kosten ein, wenn die Stückzahlen hoch sind. Der Roboter wird hierbei durch einen Ablegekopf erweitert, der in der Regel aus einem Materialmagazin, einer Schneideeinheit, Vorwärmeinheit (Laser-, Infrarot- oder Heißgasvorheizung) und einer Anpressrolle besteht [119–122]. Durch Software können Ablegepfade generiert und anschließend das Bauteil aus einzelnen Bahnen und Lagen auf einer Form aufgebaut werden [127, 128].

Nach der Ablage des Verbundwerkstoffes muss dieser häufig noch durch eine Fräsbearbeitung in seine endgültige Form gebracht werden, was als Nachteil gegenüber der Additiven Fertigung angesehen werden kann.

Die Komplexität einer geforderten Geometrie wird hierbei durch die Länge und Breite des verwendeten Tapes vorgegeben. Kleine Faserlängen erlauben komplexere Geometrien wobei die Festigkeit reduziert wird. Es gibt hierzu viele Veröffentlichungen, die untersuchen, wie die abgelegten Bänder auf gekrümmten Oberflächen Spalte oder Materialverwerfungen ausbilden und wie diese vermieden werden können [127, 129–132].

Auf Grund der hohen Einrichtungs- und Werkzeugkosten werden eher teure Werkstoffe wie Kohlenstofffasern verwendet. Als Matrixwerkstoff bieten sich duromere und thermoplastische Polymere an. Bei den duromeren Matrixwerkstoffen wird in der Prozesskette nur die Ablage des

Verbundes automatisiert, anschließend müssen die Bauteile im Ofen oder Autoklaven noch konsolidiert und ausgehärtet werden. Bei den thermoplastischen Matrixwerkstoffen ist die Konsolidierung nicht zwingend notwendig, kann aber je nach Bauteilgröße erfolgen, um die Festigkeiten zu erhöhen und den Porenanteil zu verringern. In der Tabelle 14 werden die verschiedenen Werkstoffe und die analysierten Eigenschaften verschiedener Veröffentlichungen gegenübergestellt.

Tabelle 14. Vergleich der mechanischen Eigenschaften von AFP gefertigten Proben.

Werkstoffe	Bemerkungen	Quelle
CF-PPS	Zugfestigkeit 750 MPa, E-Modul 55 GPa, Biegefestigkeit 1030 MPa, Biegemodul 60 GPa	[133]
CF-PEEK	60 % FVG	[134]
CF-PEEK	60 % FVG, Biegefestigkeit 1207 MPa nach AFP, Biegefestigkeit 1775 MPa durch Konsolidierung im Autoklaven	[135]
CF-PEEK	59 % FVG, Porosität < 1 %, Biegefestigkeiten ~ 1100 MPa	[136]
Flachs-PP	Zugfestigkeit 183 MPa, Zugmodul 29 GPa, AFP mit anschließendem Nachverpressen	[137]
GF-PBT	Zugfestigkeit ~690 MPa, Zugmodul 36 GPa, Biegefestigkeit ~840 MPa, Biegemodul 36 GPa, Material im Autoklaven nachverpresst	[138]

Aufgrund des Vergleichs verschiedener Materialien und deren Verarbeitungsweisen, kann darauf geschlossen werden, dass Bauteile mit dem Automated Fiber Placement hohe mechanische Eigenschaften von Zug- und Biegefestigkeiten größer 1000 MPa aufweisen. Das kann durch den hohen Faservolumengehalt von ca. 60 % und der niedrigen Porosität von kleiner 1 % begründet werden.

Für die Additive Fertigung kann daher vermutet werden, dass auf Grund des fehlenden Anpressdrucks durch die

Walze, kleinere Faservolumengehalte verwendet werden müssen. Die Porosität muss besonders in den gefertigten Bauteilen untersucht werden. Dabei spielt die Infiltration des Rovings im Prozess eine wichtige Rolle, da anschließend mit porösen Füllstrukturen, die typisch für die Gruppe der Materialextrusion sind, der Verbund nur schwer nachverdichtet werden kann.

In der Additiven Fertigung sind auf Grund der geringeren Breite der abzulegenden Stränge und dem vollständigen Aufschmelzen und drucklosen Ablegens deutlich kleinere Ablageradien erzeugbar. Dies ist gerade für die Verstärkung von kleineren Strukturen ein deutlicher Vorteil. Für größere Bauteile würde sich eine Kombination aus Automated Fiber Placement und Additive Fertigung anbieten, da mit dem AFP größere Flächen aufgebaut und mit der Additiven Fertigung lokale Verstärkungen oder die Füllung der Spalten ermöglicht werden kann. Dies wird in einigen Publikationen untersucht [126, 139, 140].

2.4 Faser-Matrix-Anbindung in thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen

2.4.1 Adhäsion und Kohäsion

Wenn zwei Werkstoffe miteinander verbunden werden, ist die Zuordnung der physikalischen und chemischen Effekte notwendig, um die Anbindung zu charakterisieren. In Abbildung 13 wird die Anbindung zwischen zwei Komponenten (Phase 1 und 2) grafisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Oberfläche eine Rauigkeit aufweist und die „wahre Oberfläche“ größer ist als die mittels Abmessungen berechnete. Auf Grund von Benetzungsfehlern ist die „wirksame

Oberfläche“ für die Bindung kleiner als die „wahre Oberfläche“. An der Grenzfläche zwischen Phase 1 und Phase 2 tritt Adhäsion auf, während in der flüssigen Phase (2) Kohäsion auftritt. Kohäsion beschreibt daher die Bindung innerhalb der Phase 2 bzw. beim Faserverbundwerkstoff innerhalb der Matrix.

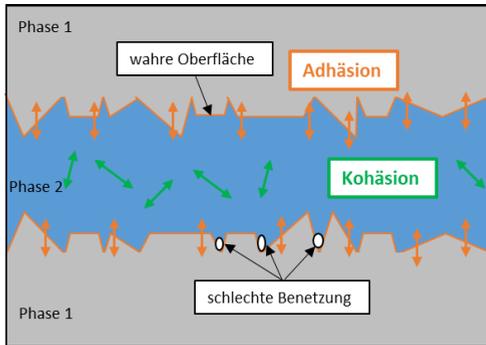


Abbildung 13. Darstellung einer Verklebung mit fester Phase (1), flüssiger Phase (2), Adhäsion und Kohäsion nebst wahrer Oberfläche und Fehlstellen durch eine schlechte Benetzung.

Für diese Arbeit werden 3 Bereiche in Abbildung 14 näher beschrieben, um die Anbindung in Faserverbundwerkstoffen zu optimieren. Die Einteilung der drei Themengebiete in Adhäsion, chemische Bindung und Formschluss werde vorgenommen, um die Untersuchungen der Adhäsion an verschiedenen Fasern und Polymeren von anderen Effekten abzugrenzen. Für diese Arbeit werden um die Wirkmechanismen einzugrenzen, aber nur thermoplastische Matrix und Kohlenstoff- bzw. Glasfasern herangezogen. Es sollen Optimierungsmöglichkeiten herausgearbeitet werden, um sie anschließend mit dem Stand der Technik zu vergleichen.

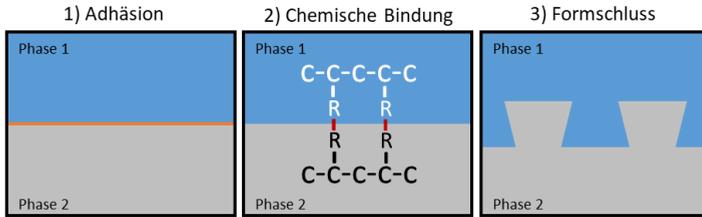


Abbildung 14. Darstellung unterschiedlicher Bindungsarten für Faserverbundwerkstoffe, 1) physikalische Bindung mittels Oberflächeneigenschaften, 2) chemische Bindung über Endungen an Molekülketten, 3) Verbindung mittels Formschluss

1) Als wichtigstes Themengebiet wird die Adhäsion betrachtet. Durch eine richtige Auswahl von Faser-Matrix-Paarungen kann mittels van-der-Waals-Kräfte eine sehr starke Adhäsion hervorgerufen werden. Durch eine bessere Benetzung oder größere Kontaktfläche durch Aufrauen kann die wirkende Oberfläche erhöht werden.

2) Bei der chemischen Bindung ist die Faser Oberfläche häufig auf das Matrixmaterial abgestimmt. Die meisten kommerziellen Fasern haben deswegen eine Schichte für Epoxidharz und Polyurethan, die sich gut mit der jeweilig gleichen Duromermatrix über die Aushärtung verbinden lassen. Bei thermoplastischen Matrixwerkstoffen ist eine Vernetzung schwieriger, da diese abhängig von der Schichte auf der Faser und der Kombination mit Thermoplasten abhängig ist. Es besteht aber die Möglichkeit einen Vernetzer als Additiv in den Thermoplasten mit einzuarbeiten, der sich dann chemisch an die Schichte anbindet. So wird in Polypropylen Malesäureanhydrid als Additiv beigemischt, damit dieses direkt an die Silanschichte der Glasfaser anbinden kann und so Vernetzung stattfindet [141–143].

3) Der Formschluss kann durch eine größere Oberfläche und Rauigkeit erreicht werden oder durch Aufbringen von beispielsweise Carbon Nanotubes (CNT) auf der Oberfläche. Dabei wird eine mechanische Verbindung zwischen Faser und Matrix erzeugt. So werden Carbon Nanotubes mittels CVD Beschichtung auf Fasern aufgebracht [138, 139], mittels elektrophoretischer Abscheidung [140, 141] und indem die CNT mittels der „Crafting-Method“ an die Faser angebunden [142, 143]. So konnte die Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) [143] und Scherfestigkeit [140] mit Epoxidmatrix verdoppelt werden. Es wurden keine Publikationen bei der Literaturrecherche identifiziert, bei denen Thermoplaste als Matrix für die mit CNTs versehenen Kohlenstofffasern verwendet werden.

In dieser Arbeit wird die Adhäsion von thermoplastischer Matrix an Kohlenstofffasern näher betrachtet und wird daher nun weiter vertieft. Die thermodynamische Interpretation der Adhäsion kann durch die makroskopische Betrachtung der Oberflächenenergie/-spannungen und der Grenzflächenspannung vorgenommen werden. Die Oberflächenenergie bezieht sich hierbei auf einen Festkörper und die Oberflächenspannung auf eine Flüssigkeit [144].

So kann mit der Young's Gleichung das Gleichgewicht zwischen einer festen Oberfläche, einer Flüssigkeit und der umgebenden Gasatmosphäre beschrieben werden [145–147], siehe Abbildung 15.

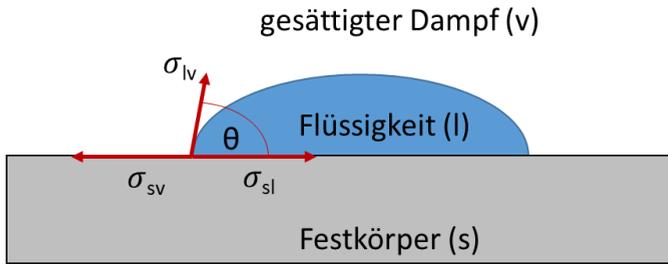


Abbildung 15. Dreiphasensystem nach Youngs mit Kontaktwinkel, fest, flüssig und Dampf [147].

Der Zusammenhang der Grenzflächenspannung σ_{sl} in Abbildung 15 lässt sich mit der Young's Gleichung erklären. Zur Berechnung wird die Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s ($\sigma_{sv} = \sigma_s$ da Kontaktwinkel $>10^\circ$) und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l ($\sigma_{lv} = \sigma_l$ da Wechselwirkungen zwischen Molekülen der Oberflächenschicht vernachlässigt werden können) sowie der Kontaktwinkel θ benötigt [146, 148].

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cos \theta . \quad \text{Formel 1}$$

Anhand der Grenzflächenspannung, Oberflächenenergie und -spannung lässt sich auch die Adhäsionsarbeit W_A berechnen und mit Hilfe der Formel 1 die Young-Dupré Gleichung bilden (Formel 3).

$$W_A = \sigma_l + \sigma_s - \sigma_{sl} . \quad \text{Formel 2}$$

$$W_A = \sigma_l (1 + \cos \theta) . \quad \text{Formel 3}$$

Die Adhäsionsarbeit ist daher größer, wenn die Oberflächenspannungen der Flüssigkeit, größer sind und der Kontaktwinkel möglichst klein ist, da $\cos 0 = 1$ gilt.

Für diese Arbeit wird auf Grund der Verwendung von Polymerschmelzen die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) zur Berechnung der Grenzflächenspannung herangezogen. Die Grenzflächenspannung wird hierbei mit Hilfe des geometrischen Mittelwertes eines dispersen Anteils σ^D und eines polaren Anteils σ^P beschrieben [149, 150]:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \left(\sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P} \right). \quad \text{Formel 4}$$

Die Oberflächenspannung σ_L besteht hierbei aus der Summe von polaren (σ_L^P) und dispersen (σ_L^D) Anteilen, siehe Formel 5. Dies gilt ebenfalls auch für die Oberflächenenergie des Festkörpers. Um die polaren und dispersen Anteile bestimmen zu können, werden disperse Messflüssigkeiten wie Hexadecan (27,6 mN/m), Diiodmethan (50,8 mN/m und 1-Bromnaphtalin (44,6 mN/m) [151] oder Oberflächen wie PTFE (18,5 mN/m) oder Paraffin (25,5 mN/m) verwendet [152]. Die OWRK Gleichung wird dabei so vereinfacht, dass der polare Anteil 0 ist und somit der Wurzelterm auch 0 ist, siehe Formel 6. Anschließend muss nach dem gesuchten dispersen Anteil der Flüssigkeit umgestellt werden, siehe Formel 7. Da die gesamte Oberflächenspannung und der disperse Anteil bekannt sind, kann mit Formel 5 auch der polare Anteil berechnet werden [152].

$$\sigma_L = \sigma_L^P + \sigma_L^D. \quad \text{Formel 5}$$

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D}. \quad \text{Formel 6}$$

$$\sigma_L^D = \frac{(1 + \cos\theta)^2 \sigma_L^2}{4\sigma_S}. \quad \text{Formel 7}$$

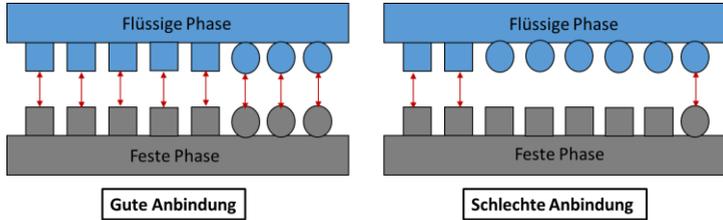


Abbildung 16. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung, dargestellt durch Vierecke und Kreise. Links eine gute Anbindung mit vielen Wechselwirkungen, rechts eine schlechte Anbindung mit wenigen Wechselwirkungen zwischen den gleichen Partnern [147].

Zur Erklärung wird die schematische Darstellung des Zweikomponenten-Modells des Phasenkontakts verwendet, siehe Abbildung 16. Dabei werden nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble die dispersen und polaren Anteile zwischen zwei Phasen miteinander verglichen. Stimmen zwischen beiden Phasen die polaren und dispersen Anteile überein, findet eine gute Anhaftung durch eine niedrige Grenzflächenspannung statt. Sind die dispersen und polaren Anteile unterschiedlich, ist die Grenzflächenspannung höher und die Anbindung damit niedriger [153]. Zur Berechnung der Grenzflächenspannung σ_{SL} werden die polaren und dispersen Oberflächenanteile der Flüssigkeit, in diesem Fall das Polymer, und die des Feststoffes, hier der Faser, benötigt. Da die die Grenzflächenspannung im Verbundwerkstoff bestimmt werden soll, werden Werte für das Polymer bei Raumtemperatur (im festen Zustand) als Flüssigkeit angenommen.

2.4.2 Messverfahren zur Analyse der Oberflächeneigenschaften

Im vorherigen Kapitel werden die Grundlagen für die Benetzung und Berechnung der Adhäsionsenergie dargestellt. Es müssen hierfür die Oberflächeneigenschaften der jeweiligen Komponenten gemessen werden. Hierzu werden in Abbildung 17 die wichtigsten Möglichkeiten und die zu untersuchenden Materialien in Tabelle 15 dargestellt.

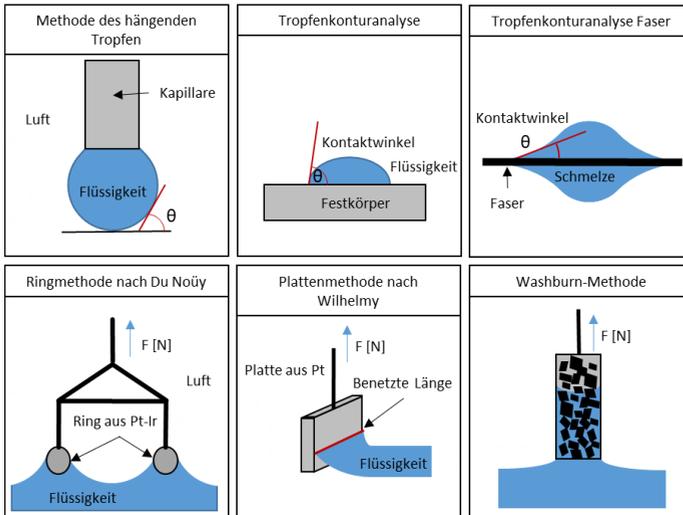


Abbildung 17. Methoden zur Analyse der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern [147].

Tabelle 15. Vergleich der Analysemethoden zur Messung von Oberflächenspannungen anhand des Messprinzips und den zu untersuchenden Materialien.

Messprinzip	Verfahren	Hängender Tropfen	Tropfenkontur-analyse	Tropfenkontur-analyse Faser	Ringmethode nach Du Noüy	Plattenmethode nach Wilhelmy	Washburn-Methode
	Zu untersuchende Materialien	Optisch:	x	x	x		
Mechanisch:					x	x	x
Messgröße [°; N]:		θ	θ	θ	F	F	F
Flüssigkeiten:		x	x		x	x	
Polymerschmelze:		x	x	x		x	
Festkörper			x			x	
Poröser Festkörper							x
Einzelfasern				x		x	
Faserbündel						x	

Bei der **Methode des hängenden Tropfens (Pendant Drop Methode)** wird ein Tropfen einer Flüssigkeit oder Polymerschmelze am Ende einer Kanüle untersucht. Durch das Schattenbild wird das Verhältnis aus Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung und der Schwerkraft untersucht. Mit der Young-Laplace-Gleichung kann die gesamte Oberflächenspannung bestimmt werden, siehe Formel 8. Dabei ist Δp die Druckdifferenz und r_1 und r_2 die Krümmungsradien der Oberfläche [147].

$$\Delta p = \sigma_L \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad \text{Formel 8}$$

Diese Methode kann verwendet werden, um die gesamte Oberflächenspannung für Polymerschmelzen zu bestimmen [154]. Dabei hat das Molekulgewicht der Polymere [155] und die Messtemperatur [155, 156] einen großen Einfluss auf die Oberflächenspannung der Polymerschmelze. Die Oberflächenspannung der Polymerschmelze hat einen Einfluss auf das Abbilden fein strukturierter Oberflächen [157]

Mit Hilfe der **Tropfenkonturanalyse** wird der statische Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit bzw. Schmelze mit einer Oberfläche untersucht. Der Kontaktwinkel kann über den Schattenwurf des Tropfes ausgemessen werden [147]. Dieses Verfahren wird häufig für die Analyse von Oberflächen bei Raumtemperatur verwendet. Neben der OWRK Formel kann auch die Formel nach Wu verwendet werden, um die polaren und dispersen Oberflächenenergien zu berechnen. Es ergeben sich aber Unterschiede in der Berechnung der polaren Anteile von Polymeroberflächen [158]. Mit dieser Methode konnte z. B. auch die Anhaftung im 3D-Druck zwischen Polymeren wie PP, aber auch verschiedene Druckbettauflagen überprüft werden [159].

Die **Tropfenkonturanalyse auf der Faser** stellt hier eine Verfeinerung der Tropfenkonturanalyse dar. Bei Fasern handelt es sich um zylindrische Elemente und der Tropfen unterscheidet sich im Vergleich zur Tropfenkonturanalyse dadurch, dass sich dieser rund um die Zylinderoberfläche ausbildet, siehe Abbildung 17. Es werden verschiedene Methoden angewendet, z. B. den Kontaktwinkel über die Länge (parallel zur Faser) und den Durchmesser (senkrecht zur Faser) des Tropfens zu berechnen [160, 161] sowie eine grafische Auswertung aus dem Schattenprofil [162].

Die **Ringmethode nach du Noüy** wird mittels eines ringförmigen Messwerkzeuges durchgeführt. Dabei wird die Kraft gemessen, die bei der Erzeugung einer Lamelle durch das nach oben ziehende Messwerkzeug entsteht. Da das Messwerkzeug aus Platin-Iridium besteht, ist die Benetzung auf Grund der hohen freien Oberflächenenergien optimal und der Kontaktwinkel beträgt 0° bzw. $\cos 0^\circ = 1$. Mit Hilfe der Formel 9 kann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnet werden. Die maximale Kraft F wird durch das Abreißen der Flüssigkeitslamelle mittels Mechanik oder elektronischem Kraftsensor bestimmt. Die benetzte Länge L wird durch das Werkzeug vorgegeben. Es ist eine Korrektur des Messwertes durchgeführt worden, da das Gewicht der Flüssigkeitslamelle mitgemessen wird [147].

$$\sigma = \frac{F}{L \cos \theta}. \quad \text{Formel 9}$$

Die **Plattenmethode nach Wilhelmy** ist ähnlich der Ringmethode und baut auf Formel 9 auf. Es wird eine Platin Platte ($\theta = 0^\circ$) in die Flüssigkeit eingeführt. Dadurch bildet sich eine Lamelle an der Platte aus. Die Lamelle gibt Aufschlüsse auf die Oberflächenspannung und kann über die auftretende Kraft F bestimmt werden. Die benetzte Länge ist hierbei der Umfang der Platte. Durch das Einführen und Ausziehen der Platte kann ein Vorzugs- und Rückzugswinkel bestimmt werden. Darüber hinaus ist auch eine Dynamische Messung durchführbar [147].

$$\sigma = \frac{F}{L \cos \theta}. \quad \text{Formel 10}$$

Die Methode kann bei Raumtemperatur für z. B. Fasern [163] und über Schmelztemperatur bei Polymeren [164]

verwendet werden. Auf Grund der kleinen Probenmassen werden mehrere Fasern, z. B. vier Fasern [165], fünf Fasern [166] oder acht Fasern [167], pro Probe auf einmal gemessen. Es gibt auch Geräte mit sehr hochauflösender Messzelle, die Einzelfasern prüfen können. [168, 169].

Bei der Literaturrecherche konnten weitere Veröffentlichungen aufgelistet werden, in denen Kohlenstofffasern auf ihre Oberflächeneigenschaften hin untersucht werden, siehe Tabelle 16.

Die **Washburn Methode** wird zur Messung der Oberflächenenergie von porösen Substanzen wie Pulver oder Pigmente sowie von Textilien und Papier verwendet. Dabei wird ein gefülltes Glasröhrchen in die Flüssigkeit eingetaucht und durch die Kapillarität die Flüssigkeit in die zu untersuchende Probe gesaugt. Die Pulverschüttung wird als Bündel von Kapillaren aufgefasst, was zur Folge hat, dass die Schüttdichte und Kompaktierung bei allen Proben gleich sein muss. Für die Messung muss die Kapillarkonstante des Pulvers c , die Dichte der Flüssigkeit ρ , der Kontaktwinkel θ und die Viskosität der Flüssigkeit η bekannt sein. Gemessen werden die Masse m und die Fließzeit t . die Kapillarkonstante c wird in der Regel durch eine Messung mit einer optimal spreitenden Flüssigkeit (n-Hexan) durchgeführt, da so der Kontaktwinkel 0° beträgt [147].

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \rho^2 \sigma \cos \theta}{\eta} .$$

Formel 11

Diese Methode eignet sich nicht nur dazu einzelne Fasern zu messen, sondern gleich das ganze Faserbündel. Es konnte aber festgestellt werden, dass mit dieser Methode der Kontaktwinkel kleiner ist als bei Einzelfasermessungen [170].

Tabelle 16. Oberflächeneigenschaften gemessen mit der Wilhelmy Methode.

Name	σ_L	σ_L^D	σ_L^P	Bemerkung:	Quelle
Einheit	mN/m	mN/m	mN/m		
T300 (Toray Industries)	35.87	29,21	6,66	unbehandelt	[171]
	53.57	35,29	18,28	CF-TEPA	
	52.45	40,42	12,03	CF-TEPA-GO	
T300, 12k (Jilin Tangu carbon fiber Co.)	38.9	25.2	13.7	EP-Schlichte	[172]
	34.5	26.3	8.2	entschlichtet	
	38.2	25.9	12.3	PES	
	49.5	28.8	20.7	PES/ GO	
	55.9	31.4	24.5	PES/ GO-DDS	
	53.2	30.3	22.9	PES/ GO-DDE	
T300, 3k (Toray industries, Inc.)	40.06	34.98	5.08	entschlichtet	[173]
	74.32	47.88	26.44	MPVDF-Schlichte	
	54.70	47.43	7.27	PVDF-Schlichte	
T-700SC-13000, 12K unidirectional fabric (Toray)	28.7	26.6	2.1	ohne Schlichte	[174]
	33.3	29.9	3.4	VTEs-CF	
	35.7	32.1	3.6	APS-CF	
	38.3	33.8	4.5	MPTS-CF	
Toray	11.78	8.32	3.46	T300	[175]
	20.42	14.04	6.38	T400	
	13.50	11.56	1.94	T700	
	21.28	12.06	12.96	T800	
	24.00	17.66	7.34	T1000	
T300B-3000-40B und T700SC-12000-50C (Toray)	40.30	31.17	9.13	T300	[176]
	45.15	39.71	5.44	Entschlichtet T300	
	49.29	32.71	16.58	T700	
Tenax-E HTA40 (Teijin)	56.1	50.8	5.3	original CFY	[177]
	51.2	41.9	9.3	CFY treated at 430 °C	
T300 (Toray)	45.9	21.1	24.8	entschlichtet	[178]
	56.6	36.2	20.4	16 s Plasma	
	58.8	37.1	21.7	32 s Plasma	
	57.7	34.9	22.8	64s Plasma	

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern, insbesondere von Fasern vorgestellt. Im Vergleich der Verfahren zeigt sich, dass sich diese an unterschiedliche Ausgangsstoffe richten. Mit der angepassten Plattenmethode nach Wilhelmy können Einzelfasern bei Raumtemperatur auf die dispersen und polaren Oberflächeneigenschaften hin untersucht werden. Mit der Washburn-Methode stellt die Packungsdichte eine große Fehlerquelle dar. In Kombination mit der Polymerschmelze und damit bei Verarbeitungstemperatur dieser bietet sich die Tropfenkonturanalyse mit der Faser an, da nach dem Erkalten des Polymers der Zustand für die Betrachtung der Benetzung eingefroren ist.

Zur Analyse von Thermoplastschmelzen bietet sich eine Kombination aus Methode des hängenden Tropfens und Tropfenkonturanalyse an.

Für diese Arbeit werden die Grenzflächenspannung der Kohlenstofffasern bei Raumtemperatur benötigt und daher die angepasste Plattenmethode nach Wilhelmy verwendet. Zur Überprüfung der Benetzung zwischen Thermoplastschmelze und Fasern wird die Tropfenkonturanalyse verwendet.

Kapitel 3. Untersuchungsverfahren

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsverfahren, Hilfsmittel und Parameter vorgestellt, um die Ausgangswerkstoffe, den Verbund und das additive Fertigungsverfahren in Kapitel 4 bis Kapitel 8 zu charakterisieren.

3.1 Mikroskopie

Für die Schlibfbilder wird ein Leica DM4000M Mikroskop mit DMC2900 Kamera sowie die Software LAS 4.12 genutzt. Für die Analyse werden Hellfeld-, Dunkelfeld- und Fluoreszenzmodus eingestellt.

Die Schlibfe werden in Epoxidharz 1000 der Firma Cloeren eingebettet. Zur Untersuchung im Fluoreszenzmodus wird ein UV-Additive namens Epodye der Firma Struers benutzt. Die eingebetteten Proben werden dann mit 180, 320, 1000 2000 und 4000 Korn geschliffen. Anschließend erfolgt die Politur auf Stoffscheiben mit 3 μm und 1 μm Diamantsuspension der Firma Cloeren. Die Bildauswertung erfolgt mit FIJI basierend auf ImageJ 1.52p. Bei jedem Bild gleicht man die Skalierung von Pixel/mm separat mit dem Maßstab ab.

3.2 Stereomikroskopie

Für die Analyse der Polymertropfen wird ein Zeiss Stereomikroskop mit Leica Kamera DC300 und der Software IM1000 verwendet. Eine externe Beleuchtung wird durch ein Schott KL750 mit zwei Lichtleitern angebracht.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wird ein LEO Gemini 1530 der Firma Carl Zeiss AG mit einer Beschleunigungsspannung von 3 - 10KV herangezogen. Die Proben werden auf einen Aluminiumträger aufgeklebt und mit Kohlenstoff besputtert.

3.4 Bestimmung der Benetzung von C-Fasern und Thermoplastschmelze

Die Einzelfaseranalyse in Kapitel 4.1 wird mit einem Krüss K100 SF und der Software Lapdesk Version 3.2.2.3068 durchgeführt. Die Prüfparameter werden in Tabelle 17 angegeben. Als Prüfmedien wird Leitungswasser (Verwendung vom Gerätehersteller Krüss GmbH empfohlen) und Diiodmethan der Firma Acros verwendet. Die Oberflächeneigenschaften des Leitungswassers werden vor den Versuchen mit einer Platinplatte vermessen. Die gemessenen Werte stimmen mit denen in Tabelle 18 überein. Zur Vermeidung von Kontamination wird zwischen den Messungen mit der Platinplatte die Flüssigkeitsoberfläche abgezogen und Fremdstoffe anschließend mittels abflammen von der Platinplatte entfernt (Empfehlung Krüss GmbH). Die Berechnung der dispersen und polaren Oberflächeneigenschaften erfolgt über die Kontaktwinkel mittels OWRK Methode in der Lapdesk Software.

Zur Herstellung der Faser-Matrix Proben und Matrixschmelztropfen auf einem Aluminiumträger für die Analyse der Benetzungseigenschaften wird ein Aufbau, siehe Abbildung 18, bestehend aus zwei beheizten Platten (30 x 60 mm²) mit 4 Heizpatronen (40W) und Thermistor

(NTC 3950 100k Ohm 1 %) an einem Ramps 1.4 Board verwendet. Der Abstand zwischen den Platten ist auf 5 mm eingestellt.

Tabelle 17. Prüfparameter für Plattenmethode nach Wilhelmy für Einzelfasern mit Krüss K100-SF.

Parameter	Einheit	Wert
Detektionsgeschwindigkeit	mm/min	6
Messgeschwindigkeit	mm/min	6
Detektionssensivität	g	0,00002
Maximale Eintauchtiefe	mm	5
Messintervall	mm	0,001

Tabelle 18. Oberflächeneigenschaften der Prüfflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan.

Messflüssigkeit:	Wasser	Diiodmethan
	mN/m	mN/m
σ_L	72,8	50,8
σ_L^d	51,0	50,8
σ_L^p	21,8	0

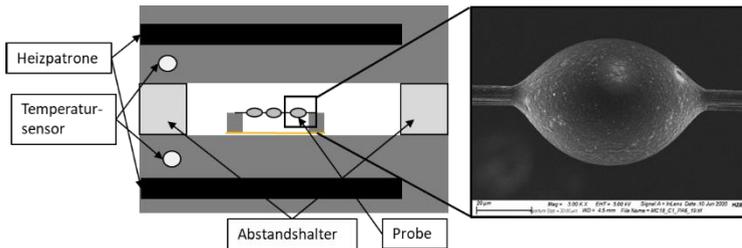


Abbildung 18. Versuchsaufbau zur Untersuchung zur Benetzung von Thermoplasttropfen auf einer einzelnen Kohlenstofffaser

Die Benetzungsversuche mit C-Fasern und Polymer B3k werden mit eigens hergestellten Proben durchgeführt. Die

C-Fasern werden auf Unterlegscheiben mit Innendurchmesser 4,2 mm aufgeklebt. Durch ein vorher aufgebracht Kaptonklebeband auf der Unterseite der Scheibe, tritt die Prüflüssigkeit nicht aus. Die Prüflüssigkeit besteht aus 3 Gew.% B3k aufgelöst in Ameisensäure der Firma Merck. Die Prüflüssigkeit wird unter einem Abzug bei 60 °C entfernt, sodass ein Polymerrest in Tropfenform auf der Faser übrig bleibt. Anschließend wird die Probe zwischen zwei beheizten Platten auf 250 °C für 3 min aufgeheizt, sodass das Polymer schmilzt und einen Schmelztropfen ausbildet, die Oxidation aber reduziert wird, siehe Abbildung 44. Die Auswertung erfolgt mit ImageJ 1.46r mit dem Dropsnake Plugin v2.1.

Die Polymerschmelztropfen in Kapitel 4.1 und 6.1.2 werden auf Aluminiumplatten bei 250 °C (3 min) unter Luft mittels der beheizten Platten hergestellt. Als Probenmenge wird ein vorher getrocknetes Granulatkorn angegebenen Typs verwendet.

3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird ein ThermoScientific K-Alpha Röntgenphotoelektronenspektrometer verwendet. Alle Proben werden mit einer mikrofokussierten, monochromatischen AL-K- α Röntgenstrahlenquelle untersucht (1486.68 eV; 400 μ m spot size). Der Analysator hat eine Durchlassenergie von 200 eV im Standardmodus und 50 eV im Hochauflösungsmodus. Um Ladungsüberschläge zu vermeiden, bleibt das Kompensationssystem immer eingeschaltet. Die Proben werden mit leitfähigen Kohlepads auf den Träger aufgeklebt. Zur Auswertung wird die Avantage Software von ThermoScientific

benutzt. Die Kalibrierung erfolgt über den C-C Peak bei 284.8 eV. Die Bindungsenergien werden mit Hilfe der Referenztafel von ThermoScientific für die Elemente bestimmt [179].

3.6 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse wird mit einer STA409 Luxx der Firma Netzsch durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mittels Netzsch Proteus Thermal Analysis v6.1.0. Das Aufheizen der Proben erfolgt mit 10 k/min unter Stickstoff oder synthetischer Luft in Alsint Tiegel.

3.7 Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie

Für die FTIR Spektroskopie wird das EQUINOX Gerät der Firma Bruker mit der Software OPUS7.8 angewandt.

Zur Untersuchung der Verbrennungsgase in Kapitel 5.3 wird die TGA mit einer FTIR Gasmesszelle verbunden. Die Verbrennungsgase werden mit Stickstoff oder synthetischer Luft in die Messzelle des FTIR-Spektroskopie-Geräts geleitet.

Die Schmelztropfen in Kapitel 6.1.2 werden auf die Messspitze der ATR Goldengate Einheit aufgedrückt, sodass die oxidierte Schicht gemessen werden kann. Die Auswertung der Peaks erfolgt über die Chemistry LibreTexts Infrared Spectroscopy Absorption Tabelle [180].

3.8 Restfeuchtigkeitsbestimmung

Die Restfeuchtigkeit wird mit dem Feuchtebestimmer MA50-1-X2.A der Firma Radwag ermittelt. Als Parameter wird das Programm „PA6-PA66 unverstärkt“ verwendet

mit 11-13g Prüfmenge, 150 °C Prüftemperatur und 20s Messintervall. Die Messung wird bei einem Abschlusskriterium von einer Massenänderung von 0,007 %/60s beendet. Es werden 5 Messungen pro Material durchgeführt und ein Mittelwert gebildet.

3.9 Bestimmung der Viskositätszahl

Die Bestimmung der Viskositätszahl wird nach ISO 307 in 96 %-iger H_2SO_4 bei 25 °C mit einem Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt [181].

3.10 Schmelze-Massenfließrate und Schmelze-Volumenfließrate (MFR/MVR)

Für die Messung der Schmelze-Massenfließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) wird ein Meltfloxer verwendet. Die Messungen werden in Anlehnung an die DIN EN ISO 1133-1 und 1133-2 durchgeführt. Es wird bei 235 °C und bei 275 °C, mit einer Belastung von 5 kg und einer 2,095 mm Düse gemessen. Die Granulate sind vorgetrocknet und im Exsikkator mit Silicagel gelagert. Es werden 8g in die Kammer eingeführt und verdichtet. Die verwendeten Polyamid6 Granulate werden in Kapitel 4.2 ausgewählt und weitere Informationen sind in Tabelle 24 aufgelistet. Die verwendeten Typen sind Ultramid B3k (Abkürzung A), Ultramid B40l (Abkürzung B) und Ultramid B50l (Abkürzung C) der Firma BASF. Mischungen aus zwei Typen sind mit den Kürzeln und dem prozentualen Gewichtsanteil der Komponente A angegeben. Die Mischung AC75 besteht daher aus 75 Gew.% B3k und 25 Gew.% B50l und wird mit dem Extruder als Filament hergestellt und dann zu Pellets zerkleinert. Bei B3k darf nur wenig Kraft zum Verdichten

aufgebracht werden, da sonst das Material leicht aus der Düse ausfließt. Die Aufschmelzzeit beträgt 5 min und der Kolben ist bei B3k, AC75 und AB66 unbelastet, bei den anderen Proben werden 500g Belastung vorab aufgebracht. Bei der Messung wird auf Grund der großen Breite an Fließfähigkeiten das komplette Volumen der Prüfphase verwendet, je 3 Messungen und parallel die Zeit gemessen für die Berechnung des MVR-Wertes. Anschließend wird das Gewicht des Extrudates gewogen und mit der gemessenen Zeit der MFR berechnet. Für jedes Material werden 3 Messungen durchgeführt, da nur so eine Vergleichbarkeit der Bandbreite von 3 bis 156 cm³/10 min gemessen werden kann. Nach jeder Prüfung wird die Düse gereinigt und die Schmelzkammer mit einem Baumwolltuch mechanisch ausgerieben, weil die PA6 Schmelze stark zur Oxidation neigt. Das Extrudat wird auf ihre Oxidation hin untersucht und bei einer Braunfärbung wiederholt.

Die Werte für MVR, MFR nebst Schmelzdichte können mit den Formel 12 sowie Formel 13 und Formel 14 berechnet werden.

$$MVR(T, m_{nom}) = \frac{600 A L}{t} . \quad \text{Formel 12}$$

$$\rho_{Schmelze} = \frac{m_{Schmelze}}{V_{Schmelze}} . \quad \text{Formel 13}$$

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 A L \rho_{Schmelze}}{t} . \quad \text{Formel 14}$$

3.11 Mechanische Untersuchung der additiv gefertigten PA6 Probekörper

Die Proben werden mit einer Universalprüfmaschine Retroline (Messdose max. 18 KN) und der Software testXpert III

der Firma Zwick Roell geprüft. Für die Analyse in Z-Richtung werden zwei Probendesigns verwendet, siehe Abbildung 19a und c. Der Probekörper in a) wird mit einer größeren Querschnittsfläche und kürzerer Gesamtlänge für bessere Druckbarkeit angepasst. Der Probekörper in c) entspricht dem Standardprüfkörper 1BA [182].

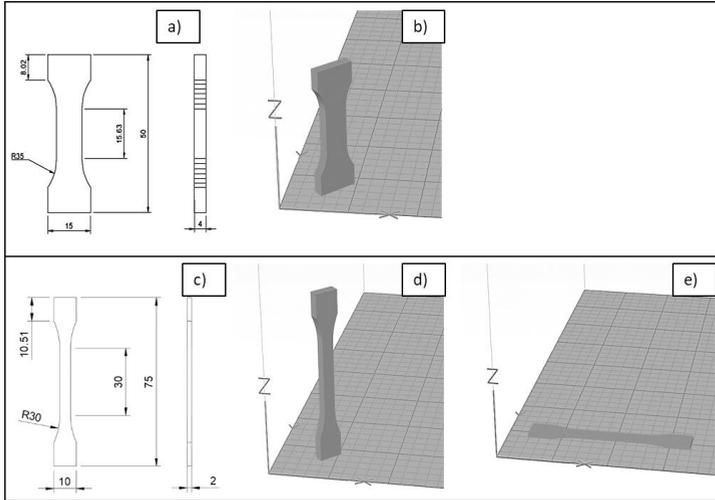


Abbildung 19. Abmessungen der Zugversuchsproben und Orientierung im Slicer a) Abmessung Zugversuchsprobe mit selbstentwickelter Geometrie, b) orientiert in Z-Richtung, c) Abmessung Zugversuchsprobe 527-1BA, d) Orientierung in Z und e) in XY-Ebene für 0° und 90° Orientierung.

Für die Proben in Z-Richtung werden die Probekörper im Slicer um 45° gedreht, sodass immer eine Bewegung des Druckkopfes bzw. des Betts in X und Y-Richtung stattfindet. Mit dieser Drehung kann vermieden werden, dass die Proben vom Bett gerissen werden. Es können im späteren Verlauf durch eine Anpassung der Druckparameter Proben mit

dem Standardprüfkörper 1BA hergestellt und untersucht werden.

Für die mechanische Analyse in 0° und 90° Richtung wird der Standardprüfkörper 1BA im Slicer in X-Richtung orientiert und die Füllrichtung mit dem Füllwinkel zur X-Richtung eingestellt.

In Tabelle 19 werden die Slicerparameter für die mechanischen Prüfkörper angegeben. Die Proben, orientiert in Z-Richtung, besteht nur aus Perimetern. Die Proben in 0° und 90° werden ohne Perimeter, dafür aber mit 100 % Füllung gedruckt. Die Proben müssen jeweils einzeln gedruckt werden, da beim Drucken Fehler auftreten, die die komplette Serie zerstören.

Tabelle 19. Druckparameter für unverstärkte PA6 Filamente.

Parameter	Einheit	Z-Richtung	0°	90°
Infillstärke	%	0	100	100
Infillausrichtung zur X-Achse	°	/	0	90
Perimeter	1	5	0	0
Brimlagen	1	1	0	0
Brimstärke	1	8	0	0
Düsendurchmesser	mm	0,4		
Extrusionsbreite	mm	0,4		
Lagenhöhe	mm	0,2		
Extrusionstemperatur	°C	265 – 295	295	295
Betttemperatur	°C	Raumtemperatur		
Druckgeschwindigkeit	mm/s	40		
Retract	1	Nicht aktiv		

3.12 Mechanische Analyse der additiv gefertigten Verbundwerkstoffe

Für die Untersuchung des additiv hergestellten Faserverbundes wird der 3-Punktbiegeversuch und der Zugversuch

ausgewählt. Der 3-Punktbiegeversuch wird dem 4-Punktbiegeversuch vorgezogen, da ein Delaminieren der Schichten unter Biegebelastung mit untersucht werden soll. Das D/L Verhältnis wird nach DIN EN ISO 14125 für die Klasse IV der Kohlenstofffaserverstärkung ausgewählt, um die Schubspannung gering zu halten [183]. Die scheinbare interlaminaire Scherfestigkeit kann an Kurzbalkenbiegeproben nach DIN EN ISO 14130 nicht untersucht werden, da der Verbund sich wegen des niedrigen Faservolumengehaltes und der thermoplastischen Matrix in Vorversuchen plastisch verformt [184]. Die Probenabmessungen von $60 \times 11 \times 1,2 \text{ mm}^3$ und die Stützweite von 48mm werden nach DIN EN ISO 14125 berechnet [183]. Es wird hierbei die Probendicke von 1,2 mm als Basis für die Berechnung genommen, da so verschiedene Lagenhöhen (0,2 mm; 0,3 mm und 0,4 mm) untersucht werden können, siehe Abbildung 26. Die Stützweite (L) von 48 und die Probenlänge (l) von 60mm ergab sich aus dem Verhältnis von $L/h = 40$ und $l/h = 50$ für die Klasse IV von Kohlenstofffasersystemen. Die vorgegebene Breite von 15mm ist auf 10–11mm reduziert, sodass durch die Lagenbreite W ähnlich viele Rovings im Verbund verwendet werden. Für die 3-Punkt-Biegeversuche werden fünfeckige Rahmen gedruckt, aus denen 5 Proben herausgetrennt werden konnten, siehe Abbildung 20.

Die Zugversuche werden an einzelnen Bahnen und einem Aufbau mit mehreren Bahnen und 2 Lagen untersucht. Die Untersuchung erfolgt angelehnt an die Norm DIN EN ISO 527-5. Die Probengröße muss reduziert werden, da die Probenlänge nach Norm für Typ A und B mit 250 mm nicht auf dem Druckbett des 3D-Druckers gefertigt werden kann.

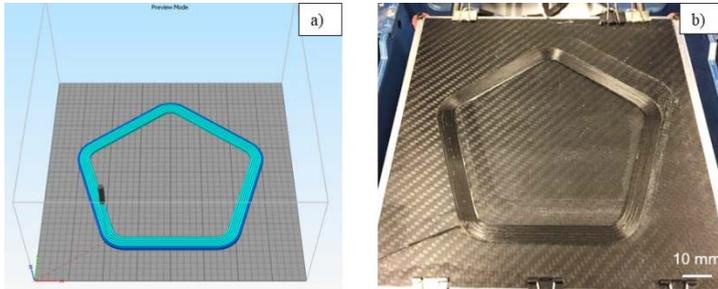


Abbildung 20. a) Darstellung des Gcodes in Simplify3d, b) gedruckte Rahmenstruktur für mechanische Untersuchungen. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Trans Tech Publications: Mathias Czasny et al. "Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers", Fig 2, **KEM**, 2019, 809: 335–340 *doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335*. Copyright 2019 Trans Tech Publications Ltd.

Die gedruckten Zugversuchsproben mit zwei Lagen, werden aus viereckigen Rahmen herausgetrennt. Die Prüfgeschwindigkeit wird auf Grund des kürzeren Messbereichs von 2 mm/min auf 1 mm/min reduziert. Für die Einzelstrangversuche werden mäanderförmige Linien auf das Druckbett gedruckt und anschließend die Stränge herausgeschnitten. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 1 mm/min.

Zur Durchführung der 3-Punktbiegeversuche und Zugversuche wird eine Universalprüfmaschine Retroline (Messdose Max. 18 KN) und die Software testXpert III der Firma Zwick Roell mit einem Aufbau für die 3-Punktbiegeprüfung und selbstverspannende Prüfbacken für den Zugversuch verwendet. Auf Grund der Nutzung von selbstverspannenden Prüfbacken, muss der Querschnitt der Zugproben verringert werden. Anderenfalls werden die Proben sonst aus

den Backen gezogen. Vorversuche ergeben, dass eine typische Zugprüfmaschine für Faserverbundwerkstoffe mit hydraulischen Spannbacken den Faserverbund wegen seines niedrigen Faservolumengehaltes und der thermoplastischen Matrix beim Einspannen plastisch verformt. Auf diese Art kann eine Prüfung nicht durchgeführt werden.

Alle Proben werden nach der Herstellung mit dem entwickelten 3D-Druck Prozess, siehe Kapitel 7, zugeschnitten, siehe Abbildung 21. Dadurch können die Probenabmessungen gemäß der Tabelle 20 erreicht werden. Der minimale Druckradius beträgt 10 mm. Bei den Proben für die Zugprüfung werden Aufleimer ($20 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$) mit Taulman Complete Nylon Glue aufgeklebt. Beim Einzelstrangversuch bestehen die Verstärkungen aus 1 mm Karton. Bei den gedruckten Zugversuchsproben hingegen aus 1 mm GFK mit $45^\circ/-45^\circ$ Orientierung zur gleichmäßigen Kraftverteilung. Es werden 5 Proben pro Serie getestet, wobei die jeweiligen Abmessungen vorher drei Mal mit einem Messschieber gemessen werden. Für die Software wird dann ein Mittelwert gebildet.

Zur Prüfung der Proben werden die Softwareparameter aus Tabelle 20 verwendet. Die Kraftabschaltschwelle beträgt 80 % von F_{\max} .

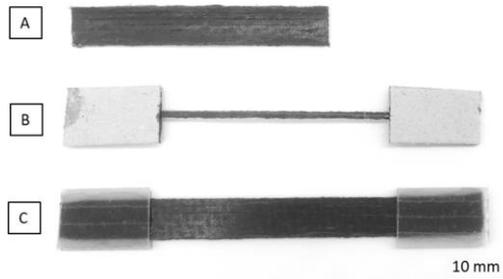


Abbildung 21. Darstellung der 3-Punkt-Biegeprobe (A), Einzelstrangzugversuchsprobe (B) und gedruckte Zugversuchsprobe (C).

Tabelle 20. Angaben zu den Proben und Einstellung in der Prüfsoftware testXpert III.

Parameter	Einheit	3-Punkt-Biegeversuch	Zugversuch Einzelstrang	Zugversuch 3D-Druck Proben
Abmessungen Probe	mm ³	60 x 11 x 1,2	100 x 1,7 x 0,2	105 x 11 x 0,4
Probenanzahl	1	5		
Stützweite	mm	48	/	/
Parallele Probenlänge	mm	/	60	65
Extensiometerlänge	mm	7	30	30
Vorkraft	N	3	3	20
Geschwindigkeit Vorkraft	mm/s	5		
Prüfgeschwindigkeit	mm/s	2	1	1
Kraftabschalt-schwelle	%F _{max}	80		
Biegemodul/ E-Modul	%	0,05–0,25		

Kapitel 4. Werkstoffauswahl

In diesem Kapitel werden die Werkstoffe für die Additive Fertigung mit Faserverbundwerkstoffen ausgewählt und erste Prozessparameter durch Berechnungen ermittelt. Es werden Berechnungen aus den Grundwerkstoffen verwendet (thermoplastische Matrix und Faserverstärkung), um eine Vorhersage zu möglichen Kombinationen und Prozessparameter treffen zu können, ohne diese mit einer großen Probenanzahl im Trial-and-Error-Prinzip herauszufinden

4.1 Auswahl der Fasern- und Matrixkombination

Die Auswahl der Faser und der Matrix ist essentiell für den Aufbau der Prozesskette und maßgeblich für die geforderten hohen mechanischen Eigenschaften. Zur notwendigen Einschränkung dieser Arbeit werden nur bestimmte Polymere und Fasertypen zur Betrachtung ausgewählt.

In Tabelle 21 werden die wichtigsten Eigenschaften von Kohlenstofffasern (HT-Fasern = hochfeste Fasern, Standardtypfasern), E-Glasfasern, Aramidfasern und Flachsfasern aufgelistet. Während Glasfasern eine kosteneffiziente Alternative darstellen, können Aramidfasern das Bruchverhalten und die Schlagzähigkeit im Verbund positiv beeinflussen. Naturfasern aus Flachs werden auf Grund ihres na-

türlichen Ursprungs und ihrer damit verbundenen Nachhaltigkeit eingesetzt. Um eine hohe Festigkeit und Steifigkeit zu gewährleisten, bieten sich Kohlenstofffasern als Verstärkung an. Auf Grund ihrer guten Verfügbarkeit und des vergleichbar niedrigen Preises, sind die Standardfasern Tenax HTA40 von Teijin und T300 von Toray interessant.

Tabelle 21. Eigenschaften Verstärkungsfasern in Faserrichtung [63].

Eigenschaft	HT-Kohlenstofffasern	Glasfasern	Aramidfasern	Flachsfasern
Dichte [g/cm^3]	1,74	2,54	1,44	1,4
E-Modul [GPa]	230	73	67	60–80
Zugfestigkeit [MPa]	3430	2400	2800	800–1500
Ausdehnungskoeffizient [$10^{-6}/^\circ\text{C}$]	-0,455	5,1	-2	/

Als Matrixpolymer kommen ABS, PET, PC und die Gruppe der Polyamide (PA12, PA6) in die engere Auswahl, da diese auch in der Materialextrusion eingesetzt werden, siehe Tabelle 22. Die Eigenschaften der Polymere unterscheiden sich zum Teil sehr stark. Die Dichte liegt zwischen 1,0 und 1,35 g/cm^3 . Im Hinblick auf den Leichtbau, wird eine niedrigere Dichte bevorzugt. Der E-Modul liegt bei ca. 2–3 GPa und die Zugfestigkeit bei ca. 50–90 MPa. Bei den Polyamiden muss man die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Feuchtigkeitsgehaltes betrachten, da eine höhere Feuchtigkeit die mechanischen Eigenschaften um ca. 50 % reduzieren kann. Für die Einsatztemperatur unter leichter Belastung wird die HDT-A 1,8 MPa Temperatur verwendet, da hierfür bereits Daten vorliegen. Bei PA12 ist diese am niedrigsten, bei PET und PA6 ist sie im Bereich von 60–80 °C, ABS und PC sind bis ca. 100 °C einsetzbar.

Tabelle 22. Vergleich der Eigenschaften von Thermoplasten [185].

Eigenschaft	ABS	PET-A	PET-K	PC	PA12	PA6	PA66
Dichte:	1,03 - 1,07	1,33 - 1,35	1,38 - 1,40	1,12 - 1,18	1,01 - 1,03	1,12 - 1,14	1,13 - 1,15
E-Modul tr.* kond.*	2,2 - 3	2,1 - 2,4	2,8 - 3,1	2,34 - 2,4	2,4 - 3,2	2,6 - 3,2	2,7 - 3,3
Zugfestigkeit tr. kond.	45 - 65	55	60 - 80	60 - 68	45 - 60	70 - 90	75 - 100
TM	/	/	250 - 260	/	35 - 40	30 - 60	50 - 70
HDT-A 1,8 MPa	95 - 105	60 - 65	65 - 75	120 - 130	175 - 180	220 - 225	255 - 260
Massetemperatur Spritz-gießen	180 - 280	260 - 290	260 - 290	280 - 320	40 - 50	55 - 80	70 - 100
Feuchtigkeitsauf- nahme	0,3 - 0,5	0,3 - 0,35	0,2 - 0,3	/	210 - 250	230 - 280	260 - 320
Wasseraufnahme	0,8 - 1,6	0,6 - 0,7	0,4 - 0,5	0,3	0,7 - 1,1	2,5 - 3,4	2,6 - 3

*tr. = trocken ; kond. = konditioniert

Für die Auswahl als Matrixwerkstoff in Faserverbundwerkstoffen muss die Anhaftung der Thermoplaste an die Faser näher untersucht werden. In Tabelle 23 ist eine Zeilen-Spalten-Matrix dargestellt. Dabei orientieren sich die Polymere in Zeilen und die Fasern in Spalten. Mittels Grenzflächen-spannung aus der OWRK-Formel, siehe Formel 4, soll die Anhaftung zwischen Faser und Matrix vorab bestimmt werden. Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften der Kohlenstofffasern wird die Wilhelmy-Plattenmethode, siehe Kapitel 2.4.2, und eine Datenbank für die Oberflächeneigenschaften der Thermoplaste verwendet [186]. Als Kriterien für eine sehr gute Anbindung gilt eine Grenzflächen-spannung kleiner als 1 mN/m (Vorschlag Firma Krüss GmbH). Werte zwischen 2–3 mN/m sprechen für eine weniger gute und größer 3 mN/m für eine schlechte Anbindung. Die Thermoplaste werden in 3 Gruppen eingeteilt, die für die Additive Fertigung und für die Oberflächeneigenschaften wichtig sind. Dabei wird unterschieden zwischen Polymeren, die typischerweise in der Materialextrusion angewendet werden. Unpolare Polymere und zuletzt Sonderpolymere können nur mit deutlich größerem Aufwand z. B. einem beheizten Bauraum verarbeitet werden. Als Kontrollgruppe werden in der ersten Spalte die Werte für Epoxidharz angegeben, da alle verwendeten Fasern eine Epoxidharzschichte (Schlichte = Sizing) besitzen. Die Fasern werden in HTA40 mit Schlichte, T300 mit Schlichte und T300 ohne Schlichte eingeteilt. Darüber hinaus werden für die Fasern und Matrixmaterialien außerdem das prozentuale Verhältnis der polaren Anteile zur gesamten Oberflächenspannung/-energie angegeben. Der polare Anteil liegt bei den

polaren Polymeren in der Regel bei über 10 %, bei den unpolaren Polymeren hingegen kleiner als 10 %. Bei den Fasern (Spalte 1, 4–6, 8) ist die Polarität in der Regel bei ca. 20 %, wobei je nach Veröffentlichung auch Werte unter 10 % (Spalte 2, 7) und über 50 % (Spalte 3, 9) ermittelt werden. Diese sind sehr abhängig von der Messmethodik und der Oberflächenbehandlung vor der Prüfung.

Bei der Vergleichsprobe Epoxidharz in der ersten Zeile ist zu erkennen, dass in Kombination mit den Fasern der Spalten 1, 4 und 5, welche eine geringe Grenzflächenspannung aufweisen, eine sehr gute Anhaftung erreicht werden kann. Bei den Spalten 2, 3 und 6 kann aufgrund der hohen Grenzflächenspannung eine niedrige Anhaftung auftreten. Bei den Spalten 2 und 3 werden sehr hohe Gesamtoberflächenenergien angegeben, bei der Spalte 2 eine niedrige Polarität von unter 10 % und in der Spalte 3 eine sehr hohe Polarität von ~ 50 %. In der Spalte 6 hingegen ist die gesamte Oberflächenenergie sehr niedrig. Die Spalte 1 stellt Werte für eine selbst gemessene HTA40 Faser dar. Die Vergleichswerte der Faser T300 in Spalte 4 und 5 stammen jeweils aus Publikationen [171] [176]. Die T300 Faser in Spalte 3 wird selbst gemessen.

Die in Spalten 7–9 verwendeten Werte sind von Fasern, die ohne Schlichte gemessen und von anderen Autoren publiziert wurden. Die Art des Entschlichtens ist hier besonders wichtig. Die Probe aus Spalte 7 wird laut Publikation im Ofen entschlichtet, wobei nähere Angaben zur Atmosphäre und Temperatur fehlen [173]. Für die Probe aus Spalte 8 wird eine Acetonextraktion bei 75 °C für 6h mit anschließendem Trocknen bei 60 °C für 8h im Vakuumofen vorge-

nommen [176]. Die Probe in Spalte 9 wird ebenfalls mit Aceton entschlichtet (für 24h) [178].

Bei den polaren und dispersen Oberflächenenergien der entschlichteten Fasern verhalten sich die Spalten 7 und 8 ähnlich zu den unbehandelten Fasern. Spalte 9 weist einen hohen polaren Anteil von ca. 50 % aus, was zu hohen Grenzflächenspannungen führt.

Für die Matrixauswahl gilt der Grundsatz, dass die Polymere mit einem polaren Anteil als Partner eine polare Oberfläche an der Faser benötigen. Unpolare Polymere (PE, PP, PPS) und polare Faseroberflächen (Spalte 1,4,5) hingegen weisen hohe Grenzflächenspannungen auf und haben damit eine schlechte Anbindung. Daher bieten sich insoweit alle thermoplastischen Polymere als Matrixmaterialien an, die eine ähnliche Oberflächenenergie und ein ähnliches Verhältnis von dispersen und polaren Oberflächenenergien zur Faser aufweisen. In der näheren Auswahl sind daher PA6, PA66, ABS, PMMA und PET. Auf Grund des niedrigeren polaren Anteils von ~12 %, ist PC knapp an der Grenze zu 1 mN/M Grenzflächenspannung.

Die Sonderpolymere sind ebenfalls verwendbar, wobei hier vor allem der Einfluss der hohen Verarbeitungstemperaturen auf die Schlichte und Faseroberfläche untersucht werden muss. Matrixpolymere mit einem zu hohen polaren Anteil wie z. B. POM und PSU erzeugen eine niedrigere Anbindung, wenn die Faser einen zu niedrigen polaren Anteil besitzt (Spalte 4). Dies kann durch eine Modifizierung der Faseroberfläche mit höheren Anbindungen an das Matrixpolymer behoben werden.

Tabelle 23. Bestimmung der Grenzflächenspannung mittels OWRK Formel zur Einteilung der Faser-Matrix-Anbindung (* aus dieser Arbeit, Polymere [186]).

Grenzflächenspannung σ_{sl} [mN/m]:				Spalte-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$\sigma_{sl} < 1$: sehr gute Anbindung				Faser:	HTA 40			T300			T300			
				Oberfläche:	mit Schlichte			mit Schlichte			ohne Schlichte			
$1 < \sigma_{sl} < 3$: Anbindung ist weniger gut				Quelle:	*	[172]	*	[166]	[171]	[170]	[168]	[171]	[173]	
				σ_s [mN/m]	46,1	56,1	51,1	35,9	40,3	11,8	40,1	40,3	45,9	
$3 > \sigma_{sl}$: schlechte Anbindung				σ_s^d [mN/m]	35,9	50,8	26,7	29,2	31,2	8,3	35,0	31,2	21,1	
				σ_s^p [mN/m]	10,2	5,3	24,4	6,7	9,1	3,5	5,1	9,1	24,8	
Polymer:	σ_L [mN/m]	σ_L^d [mN/m]	σ_L^p [mN/m]	Polarer Anteil[%]	22,1	9,4	47,7	18,6	22,7	29,4	12,7	22,7	54,0	
Epoxidharz	45,0	37,2	7,8	17,3	0,2	1,3	5,5	0,5	0,3	11,2	0,3	0,3	7,1	
Standardpolymere Material Extrusion	ABS	43,8	35,8	8,0	18,3	0,1	1,6	5,1	0,4	0,2	10,5	0,3	0,2	6,6
	PA12	38,3	33,1	5,2	13,6	0,9	1,9	7,4	0,2	0,6	8,4	0,0	0,6	8,6
	PA6	42,7	33,1	9,6	22,5	0,1	2,5	3,7	0,4	0,0	9,8	0,7	0,0	4,9
	PA66	46,1	36,3	9,8	21,3	0,0	1,9	4,0	0,7	0,2	11,5	0,8	0,2	5,9
	PET	43,8	36,6	7,2	16,4	0,3	1,3	5,9	0,4	0,3	10,7	0,2	0,3	7,4
	PC	43,4	38,2	5,2	12,0	0,9	0,9	8,1	0,7	0,9	11,0	0,1	0,9	9,8
	PMMA	43,7	35,9	7,8	17,8	0,2	1,5	5,3	0,4	0,2	10,5	0,3	0,2	6,7
Unpolare Polymere	PE	34,2	32,8	1,4	4,1	4,1	3,2	14,4	2,1	3,4	8,5	1,2	3,4	15,7
	PP	30,1	27,7	2,4	8,0	3,2	4,0	11,5	1,1	2,3	5,8	0,9	2,3	12,2
	PPS	46,8	44,0	2,8	6,0	2,7	0,6	12,8	2,3	2,9	14,1	0,9	2,9	15,1
Sonderpolymere Material Extrusion	PEEK	42,1	36,2	5,9	14,0	0,6	1,2	7,0	0,4	0,5	10,1	0,0	0,5	8,5
	PES	47,0	40,0	7,0	14,9	0,4	0,8	6,6	0,9	0,7	12,5	0,3	0,7	8,4
	PI	47,0	38,2	8,8	18,7	0,1	1,3	4,9	0,8	0,4	12,1	0,6	0,4	6,6
	POM	39,0	26,2	12,8	32,8	0,9	5,7	1,9	1,1	0,5	7,9	2,4	0,5	2,2
	PSU	46,6	30,4	16,2	34,8	0,9	5,6	1,0	2,1	1,0	11,6	3,3	1,0	1,8
	PS	42,0	37,0	5,0	11,9	0,9	1,1	8,1	0,6	0,9	10,4	0,0	0,9	9,7

Neben der Betrachtung der Faser-Matrix-Anbindung mittels Grenzflächenspannung ist es auch notwendig auf Probleme der Messungen einzugehen. Die gemessenen Oberflächeneigenschaften von Polymer und Faser sind sehr abhängig von der Vorbehandlung, der Messmethode und weiteren, spezifischen Problemen. So ist es schwierig, Daten von unterschiedlichen Quellen zu vergleichen, da die Messmethodik und Vorbehandlungen der Proben unterschiedlich sind.

Außerdem gestaltet sich das Messen der Oberflächeneigenschaften der Fasern sehr schwierig. Die benetzte Länge der Faser bei einem Durchmesser von $7\ \mu\text{m}$ ist sehr klein, so dass ein Tensiometer mit sehr hoher Auflösung verwendet werden muss, damit die kleinen Kraftänderungen überhaupt gemessen werden können. Bei den gängigen Untersuchungen mit dem Tensiometer wird eine Platinplatte mit Breite 20 mm genutzt. Abbildung 22 zeigt das Eintauchen der Faser in die Flüssigkeit. Außerdem wird vermutet, dass die benetzte Länge nur schwer zu identifizieren ist, da die Fasern eine gewisse Rauheit aufweisen.

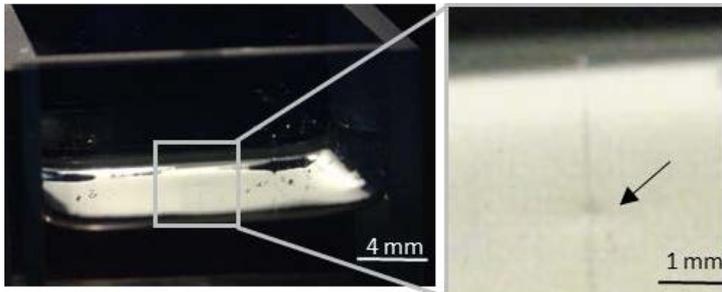


Abbildung 22. Versuchsanordnung Plattenmethode nach Wilhelmy mit einer Kohlenstofffaser im Prüfmedium. (li.) Behälter mit Kantenlänge 20 mm, (re.) Eintauchpunkt der Faser in die Flüssigkeit.

In der Literatur wird verglichen, wie sich die optische Auswertung des Durchmessers mit REM Bildern von der Messung mit der Plattenmethode nach Wilhelmy unterscheidet. Bei dieser Methode wird Hexan (Kontaktwinkel = 0) verwendet, um die benetzte Länge zu ermitteln und diese in den theoretischen Faserdurchmesser umzurechnen. Als Fasern werden T300 von Toray verwendet. Es können geringe

Unterschiede zwischen dem Durchmesser mit den REM Aufnahmen von $6,83 \pm 0,44 \mu\text{m}$ und der Plattenmethode nach Wilhelmy von $7,13 \pm 0,44 \mu\text{m}$ festgestellt werden [187]. Die benetzte Länge ist um 4,4 % größer, wenn die benetzte Länge mit der Faser direkt gemessen wird, im Gegensatz zur optischen Auswertung des Faserdurchmessers mit einem Rasterelektronenmikroskop.

Die weiteren Arbeiten konzentrieren sich auf Kohlenstofffasern (hohen Festigkeit und Steifigkeit) und das Polyamid 6 als Matrixmaterial. Die Polyamide werden häufig in thermoplastischen Verbundwerkstoffen eingesetzt und die Ergebnisse der Grenzflächenspannung sprechen für eine gute Faser-Matrixanbindung. Für ein Produkt sind die Einsatzbedingungen wichtig, sodass PA6 ein Kompromiss aus Druckbarkeit, hoher Einsatztemperatur (HDT-A 1,8 MPa Temperatur) und Verfügbarkeit ist. Die hohe Feuchtigkeitsaufnahme muss in allen Prozessschritten untersucht werden. In Bezug auf den Multimaterialansatz muss das Polymer auch ohne Verstärkungsfasern verwendbar sein, um Bauteile ohne Verzug und Eigenspannungen fertigen zu können. Unvorteilhaft ist die hohe Verarbeitungstemperatur, siehe Tabelle 22, die zu einer Veränderung der Faseroberfläche, insbesondere der Epoxidharzschichte, führen kann. Dies wird in Kapitel 5 untersucht

4.2 Auswahl der PA6 Granulate und Kohlenstofffasern

Als Matrixwerkstoff werden drei Polyamid 6 Granulate (PA6) der gleichen Produktgruppe mit unterschiedlichen Fließeigenschaften von der Firma BASF ausgewählt. Es han-

delt sich hierbei um Ultramid B3k, Ultramid B40L und Ultramid B50L. Die Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24. Auflistung der verwendeten Polyamidgranulate und ihrer Eigenschaften.

Eigenschaft	Einheit	Ultramid		
		B3K [188]	B40L [189]	B50L [190]
Kurzbezeichnung		A	B	C
Art		PA6	PA6	PA6
Anwendung		Spritzguss	Spritzg./Extrusion	Extrusion
Schmelztemperatur	°C	220	220	220
Dichte	g/cm ³	1,13	1,14	1,13
Wasseraufnahme	%	9,5	9,5	9,5
Feuchtigkeitsaufnahme	%	3	2,6	2,6
Viskositätszahl	cm ³ /g	150	250	320
MVR-Wert 270 °C, 5kg 10min	cm ³ / 10min	160	/	
Zugfestigkeit tr./kond.	MPa	85 / 40	/	90 / -
Zugmodul tr./kond.	GPa	3,1 / 1,0	/	3 / -
Bruchdehnung tr./kond.	%	4 / 20	/	4,5 / -
Formbeständigkeits- temperatur HDT-A (1,8 MPa)	°C	60	/	65

Der Begriff Fließfähigkeit ist im Gegensatz zur scherraten- und dehnratenabhängigen Viskosität allgemeiner gehalten. Typen mit hoher Fließfähigkeit besitzen in der Regel ein niedrigeres, mittleres Molekulargewicht und niedrige Nullviskosität. Diese werden für Anwendungen wie den Spritzguss verwendet, sodass dünne Wandstärken ausgefüllt werden können. Vermutlich wird eine hohe Fließfähigkeit (Spritzgusstyp) die Infiltration der Polymerschmelze in den

Faserverroving begünstigen. Eine niedrigere Fließfähigkeit (ein höheres mittleres Molekulargewicht, hohe Nullviskosität) verbessert dagegen die Extrusion des Filaments. Hier sorgt die hohe Nullviskosität als Widerstand gegen eine äußere Verformung dafür, dass der Filamentquerschnitt sich nach dem Düsenausgang weniger stark verformt. In Kapitel 6.1.3 werden daher verschiedene Mischungen aus Polymeren untersucht, weil Typen mit hohem Molekulargewicht die Schmelzsteifigkeit von leichtfließenden Typen erhöhen [191]. Als Kurzbezeichnungen dient A für B3k, B für B40L und C für B50L. In den Kombinationen werden zusätzlich der Gewichtsanteil in Prozent für die erste Komponente angegeben.

Die Polymergranulate werden im Trockenschrank bei 60 °C für 16h getrocknet. So kann vermieden werden, dass der Trockenschrank über 80 °C heizt und es zur Gelbfärbung/Oxidation des PA6 Granulates kommt. Die Trocknung wird immer per Restfeuchtmessung überwacht und die Granulate nur verwendet, wenn die Feuchtigkeit unter 0,05 % liegt.

Neben den Matrixpolymeren werden für die Arbeit drei verschiedene Kohlenstofffaserverrovings verwendet, einmal die Torayca T30040b Kohlenstofffasern von Toray (C1), die Tenax HTA40 Fasern von Teijin (C2) sowie die Torayca T300-90 Kohlenstofffasern ohne Schlichte (C3). Die T300 Fasern sind identisch und werden in der Tabelle 25 nicht extra genannt. Die Fasern T300-40b (C1) besitzen eine Epoxidharzschlichte, während die T300-90 (C3) ohne Schlichte vom Faserhersteller Toray erhältlich sind. Die HTA40 Fasern von Teijin werden mit Epoxidharzschlichte verwendet. Die T300 und HTA Fasern werden als 1k, 3k, 6k und als 12k

Fasern geliefert. Für diese Arbeit werden 3k Fasern (3000 Einzelfasern) ausgewählt, siehe Kapitel 4.4.1.

Tabelle 25. Eigenschaften der verwendeten Faserrovings T300 und HTA40. Die Faser C3 basiert auf einer T300 Faser und ist ohne Schlichte (T300-90) und wurde nicht separat aufgenommen, da kein separates Datenblatt erhältlich ist.

Eigenschaft	Einheit	Torayca T300 [192, 193]	Tenax HTA40 [194]
Hersteller		Toray	Teijin
Kurzbezeichnung		C1	C2
Garnfeinheit	tex, g/1km	198	200
Filamentdurchmesser	µm	/	7
Filamentanzahl	1	3000	3000
Zugfestigkeit	MPa	3530	4100
Zugmodul	GPa	230	240
Bruchdehnung	%	1,5	1,7
Dichte	g/cm ³	1,76	1,77
Schlichte		Epoxidharz	Epoxidharz
Anteil der Schlichte	%	1,0	1,3

4.3 Benetzung der ausgewählten Fasern und Thermoplaste

Neben der Anhaftung zwischen Faser und Matrix ist für die Infiltration die Benetzung der Fasern mit der Matrix wichtig. Eine geringe Benetzung kann zu einer geringen Infiltration führen, da der Widerstand für die Infiltration neben der Viskosität erhöht wird. Die Benetzung zwischen Polymer-schmelze und Einzelfaser wird in Tabelle 26 Abbildung 23 und die Analyse der Schmelztropfen in Abbildung 24 untersucht.

Es kann bei der Kombination C1-B3k ein Kontaktwinkel von $17,4 \pm 5,4^\circ$, bei C2-B3k von $23,9 \pm 7,7^\circ$ und bei C3-B3k von

$25,5 \pm 6,5^\circ$ gemessen werden. Zur Kontrolle der Messungen wird das Verhältnis D/L mit angegeben, welches sich aus dem größten Durchmesser D und der benetzten Länge L auf der Faser berechnen lässt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Benetzung bei der Kombination C1-B3k auf Grund des kleinen Kontaktwinkels und niedrigerem D/L -Verhältnis am höchsten ist. Bei den Proben mit C2 und C3 Fasern können viele Schmelztropfen nicht ausgewertet werden, da die Schmelztropfen die Faser nicht vollständig umschließen, siehe Abbildung 23d.

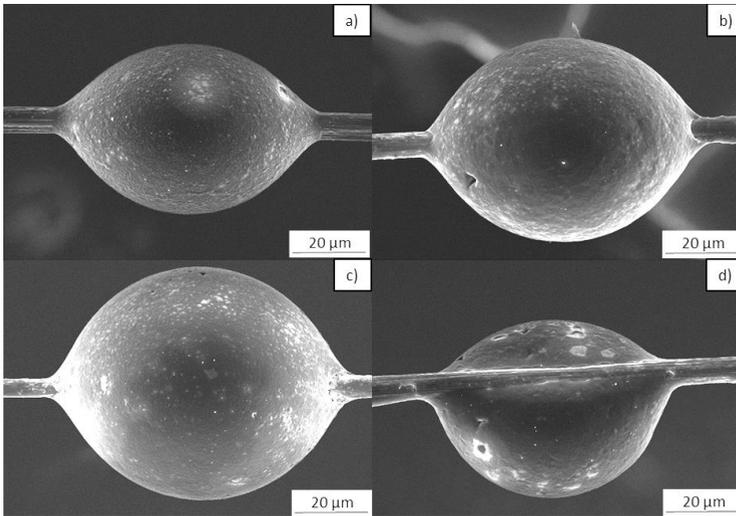


Abbildung 23. Benetzungsversuche an Faser Matrix (B3k) mit a) C1, b) C2, c) C3 und d) bei dem der Polymertropfen die Faser nicht vollständig umschließt (C2-B3k).

Tabelle 26. Ergebnisse Kontaktwinkelmessung zwischen den Fasern C1, C2, C3 und B3k.

Name:	Kontaktwinkel	D/L Verhältnis
Einheit	°	1
C1-B3k	17,4 ±5,4	0,59 ±0,09
C2-B3k	23,9 ±7,7	0,70 ±0,05
C3-B3k	25,5 ±6,5	0,70 ±0,05

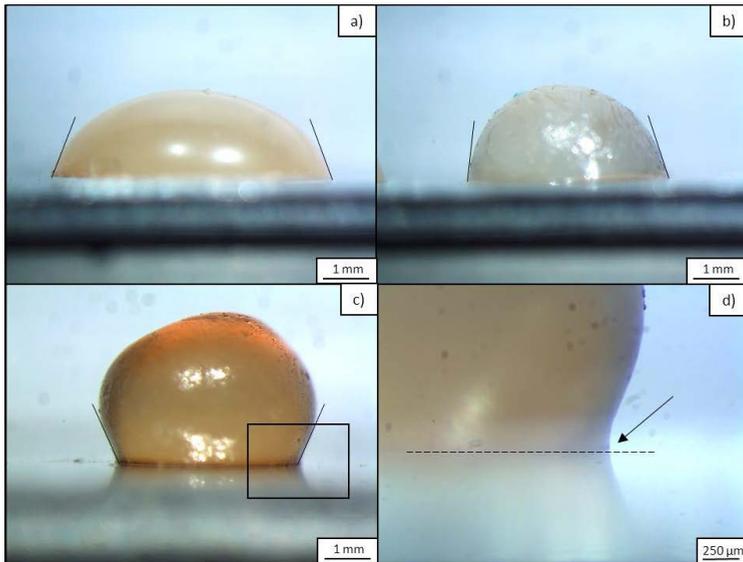


Abbildung 24. Schmelztropfenversuche auf einem Aluminiumträger mit B3k (a), B40L (b) und B50L (c) mit markiertem Ausschnitt (d).

Neben der Kombination Matrix-Faser wird auch das Matrixpolymer auf dem Aluminiumträger selbst auf die Schmelzeigenschaften hin untersucht. In Abbildung 24 werden Schmelztropfen auf der Oberfläche eines Aluminiumträgers

dargestellt. Die Polymere besitzen eine unterschiedliche Molmasse und Fließfähigkeit, die neben anderen Parametern zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln und Ausformung des Tropfens führen. Die Oberflächenspannung versucht einen Tropfen mit kleiner Oberfläche zu bilden und die Viskosität wirkt entgegen. Bei a) (B3k) bildet sich ein flacherer Tropfen im Vergleich zu den anderen Aufnahmen (b und c) mit einem kleineren Kontaktwinkel aus. Bei c) (B50L) bildet sich kein Gleichgewichtszustand mehr aus, da die hohe Viskosität der Benetzung entgegenwirkt und sich somit ein großer Kontaktwinkel ausbildet. In d) wird der Übergang zwischen Aluminiumträger und Schmelztropfen vergrößert und es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel kleiner ist als es in Bild c) vermuten lässt, aber größer als in a) und b). Das Zeitintervall zum Aufschmelzen des Polymers B50L in Bild c) wird auf 10 min erhöht. Es kann aber kein Gleichgewichtszustand eingestellt werden, sodass die Oxidation zu einer stärkeren Braunfärbung führt. Die unterschiedlichen Molmassen der drei Typen führen zu unterschiedlichen Fließfähigkeiten bzw. Viskosität. Die Fließfähigkeit einer Schmelze beschreibt dabei die rheologischen Eigenschaften unabhängig der Scherrate. Die Viskosität ist laut Definition der Widerstand einer Schmelze/Flüssigkeit gegen äußere Deformation [195]. Für die Infiltration wird ein Polymertyp mit niedrigerer Viskosität (hoher Fließfähigkeit) benötigt, damit die Fasern einfacher infiltriert werden können. Bei der Herstellung eines Filaments hingegen, kann bei einer niedrigen Viskosität der Filamentquerschnitt stark schwanken, da der innere Widerstand gegen die Deformation zu klein ist. Für den Vergleich zwischen den 3 Polymer-

typen wird auf eine qualitative Analyse mittels Bilder zurückgegriffen, da die Messung durch die Oxidation beeinflusst wird und so exakte Werte nicht gemessen werden können. Der Aluminiumträger erfüllt die Benetzungsbedingung, da die Oberflächenenergie höher ist als die Oberflächenspannung der Polyamidschmelze.

4.4 Berechnung der Verbundeigenschaften

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des Verbundes berechnet, um wichtige Parameter für die Werkstoffauslegung und Additive Fertigung bestimmen zu können. Durch diese Bestimmung ist es möglich, die Materialauswahl und Slicerparameter zu spezifizieren, damit die Auswahl an zu untersuchenden Parametern beschränkt wird.

4.4.1 Auswahl der Fasergarnstärke nach Geometrie- und Verbundmaterialkosten

Für die Auslegung des Verbundes und des Druckkopfes muss zu Beginn festgelegt werden, welche Faserrovings in Frage kommen. Entscheidend sind hierbei die Verfügbarkeit und Garnstärke der Kohlenstofffasern. Die Garnstärke bestimmt den Anteil der Kohlenstofffasern (z. B. 1k = 1000 Einzelfasern) in einer abgelegten Bahn und zusammen mit dem Faservolumengehalt (FVG) ebenfalls den Querschnitt der abgelegten Bahn. Als Basis für die Auslegung des Verbundes in dieser Arbeit wird daher ein Faservolumengehalt von 30 % angenommen (Markforged 30 % [42]). In der Tabelle 27 werden für verschiedene Garnstärken (1k, 3k, 6k, 12k) die rechteckigen Querschnittsflächen berechnet mit der Lagenhöhe LH und Breite W in Abhängigkeit des LH/W Verhältnisses. Typischerweise wird im FDM Druck eine

0,4 mm Düse mit einer Lagenhöhe LH von 0,2 mm und einer Breite W von 0,4 mm verwendet, was einem Verhältnis von $\frac{1}{2}$ entspricht. Es ist bekannt, dass Markforged eine Lagenhöhe von 0,125 mm [44, 193] hat und die Breite der abgelegten Bahnen 1mm aufweist.

Das Ergebnis in Tabelle 27 zeigt, dass bei einem 1k Roving und einem FVG von 30 % sich eine Lagenhöhe von 0,126 mm bei einem Verhältnis von $\frac{1}{8}$, berechnen lässt. Daraus lässt sich schließen, dass Markforged mit dem Verhältnis von $\frac{1}{8}$ Lagenhöhe zu Breite ablegt. Für die Berechnung von größeren Garnstärken ergeben sich dann höhere Lagenhöhen. Bei einem 3k Roving lassen sich typische Lagenhöhen von $\sim 0,2$ mm einstellen.

Tabelle 27. Geometrieabhängigkeit von LH und W bei unterschiedlichen Garnstärken und Verhältnissen.

Faser			Ablageparameter					
Garnstärke	A_f	A_{ges} ($\phi = 0,3$)	LH/W = $\frac{1}{2}$		LH/W = $\frac{1}{4}$		LH/W = $\frac{1}{8}$	
			LH	W	LH	W	LH	W
Einheit	mm ²	mm ²	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1k	0,038	0,127	0,25	0,51	0,18	0,71	0,13	1,01
3k	0,113	0,377	0,43	0,87	0,31	1,23	0,22	1,74
6k	0,226	0,753	0,61	1,23	0,43	1,74	0,31	2,46
12k	0,452	1,507	0,87	1,74	0,61	2,46	0,43	3,48

Die Lagenhöhe beeinflusst die optische Erscheinung und den Treppeneffekt in Z-Achsenrichtung und gleichzeitig auch die Aufbaurrate bei gleicher Geschwindigkeit. Anhand der Berechnungen kann daher festgehalten werden, dass bei geringen Garnstärken (1–3 k) eine kleine Lagenhöhe

einstellbar ist. Bei hohen Garnstärken (6–12 k) sind die einzelnen Lagen im Bauteil deutlicher zu erkennen. Die Aufbauzeit kann durch einen größeren Bahnquerschnitt bei gleicher Druckgeschwindigkeit erhöht werden. Für diese Arbeit entscheidend ist zusätzlich, dass die Infiltration von kleineren Garnstärken einfacher bzw. schneller erfolgt, da die Wege zum Durchströmen des Rovings kleiner sind.

Neben der Auflösung bestimmt die Auswahl des Faserrovings auch die Kosten des Verbundes. Die Kosten pro Kilogramm Kohlenstofffasern richten sich nach der Art der Fasern (Standard, hohe Festigkeit, hoher E-Modul) und der Garnstärke, wobei die Preise für 1k Rovings am höchsten sind und 12k Rovings mit größeren Garnstärken günstiger zu erwerben sind, siehe Tabelle 28. 3k und 6k Rovings sind günstiger als 1k Fasern und würden eine ausreichend Auflösung von einer Lagenhöhe von $\sim 0,2\text{--}0,3$ mm ermöglichen und werden häufig im 3D-Druck verwendet. In Abbildung 25 und Tabelle 28 werden die Verbundmaterialkosten (VMK) je nach Faservolumengehalt (ϕ), Faserkosten (K_F) und Matrixkosten ($K_M = 5,35$ €/kg für Ultramid B3k) mit der folgenden Formel berechnet. Die Kosten der einzelnen Ausgangsstoffe werden durch Angebote für einen 25kg Sack B3k und HTA40 Fasern in verschiedenen Garnstärken angenommen.

$$VMK = \phi K_F + (1 - \phi) K_M . \qquad \text{Formel 15}$$

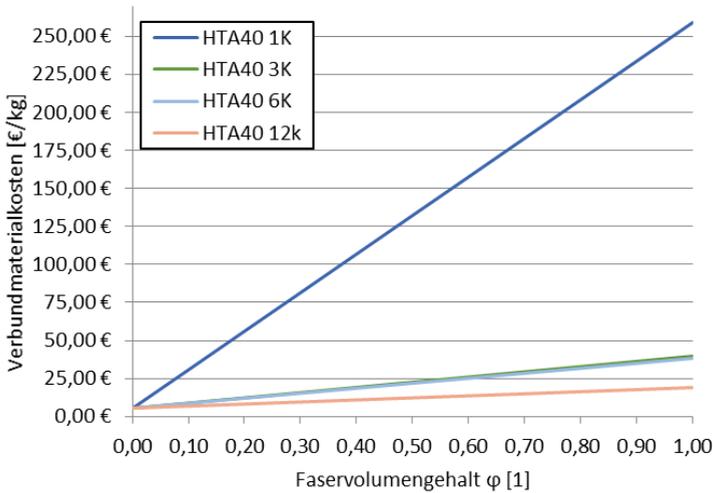


Abbildung 25. Verbundmaterialkosten in Abhängigkeit des Faservolumengehaltes und der HTA40 Faser mit verschiedenen Garnstärken. Graphen für 3k und 6k liegen übereinander

Tabelle 28. Verbundmaterialkosten in Abhängigkeit des Faservolumengehaltes und der Kosten für HTA 40 Fasern mit unterschiedlichen Garnstärken und Ultramid B3 Matrix ($K_M = 5,35$ €/kg).

	Garngröße	Faserkosten €/kg	Faservolumengehalt			
			1			
			0,2	0,3	0,4	0,5
VMK B3K/ C2 [€/kg] (B3K = 5,35 €/kg)	1k	259,00	56,08	81,45	106,81	132,18
	3k	40,00	12,28	15,75	19,21	22,68
	6k	38,00	11,88	15,15	18,41	21,68
	12k	19,00	8,08	9,45	10,81	12,18

Als momentane Auslegungsgröße wird ein Faservolumengehalt von 30 % angenommen, der ähnlich dem von Markforged ist [42]. Dies führt zu Verbundmaterialkosten von 81,45 €/kg bei einem 1k Roving, ca. 15 €/kg für 3k/6k und 9,45 €/kg für einen 12k Roving. Auf Grund der zum Matrixmaterial relativ hohen Faserkosten und dem steigendem Faservolumengehalt erhöhen sich die Kosten. Die Preise werden für eine Tenax HTA 40 Faser von Teijin exemplarisch berechnet. Auch die Faserpreise unterliegen marktüblichen Preisschwankungen. Es ist aber davon auszugehen, dass die Auswahl zwischen 3k und 12k zu einer deutlichen Kostenreduktion beiträgt, die wiederum neue Innovationen und Anwendungen hervorbringen.

In Anbetracht der Faserverbundkosten sowie der Auflösung wird die Verwendung von 3k oder 6k Rovings favorisiert, da die Kosten der Fasern ungefähr gleich sind. Die optische Auflösung der 3k Rovings in z-Richtung wäre höher als mit 6 k Fasern bei einem für den FDM-Druck typischen Bereich in einer Lagenhöhe von 0,2 mm. Zusätzlich ermöglicht ein kleineres Faserbündel eine einfachere Infiltration. Daher werden sich die weiteren Berechnungen und Untersuchungen auf eine 3k HTA40 oder 3k T300 Faser fokussieren.

4.4.2 Berechnung der Geometrieparameter für 3k Fasern

In diesem Kapitel werden die Geometrieparameter für einen Verbund mit einem 3k Faserroving ermittelt, um die Versuche zur Ermittlung der Slicerparameter einzuschränken. Anders als in Kapitel 4.4.1 soll hierbei der Faservolumengehalt variabel gehalten werden, da bei höherem Faser-

volumengehalt die Festigkeit des Bauteils durch den höheren Anteil an Kohlenstofffasern gesteigert werden kann. Der Faservolumengehalt muss durch den Druckkopf einstellbar sein. Als Einstellmöglichkeit bietet sich der Durchmesser der Düse (D), da hier der Querschnitt des infiltrierten Stranges begrenzt werden kann. In Tabelle 29 wird der Faservolumengehalt für einen 3k Roving in Abhängigkeit des Düsenquerschnitts für bestimmte Düsendurchmesser berechnet.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass bei einem Durchmesser von 1 mm sich ein Faservolumengehalt von 15 % mit einem 3k Roving einstellen lässt, bei $D = 0,7$ mm beträgt der FVG 30 % und bei $D = 0,5$ mm müsste der FVG 59 % betragen. Erste Versuche wurden daher mit einer 0,7 mm Düse durchgeführt.

Tabelle 29. Abhängigkeit des Faservolumengehaltes (FVG) vom Düsendurchmesser einer 3k C-Faser mit 200tex.

D Düse	mm	1,0	0,9	0,8	0,7	0,65	0,6	0,55	0,5
A Düse	mm ²	0,79	0,64	0,5	0,38	0,33	0,28	0,24	0,2
FVG	1	0,15	0,18	0,23	0,30	0,35	0,41	0,48	0,59

Zur genaueren Bestimmung der Geometrieparameter Lagenhöhe LH und Breite W für einen 3k Roving in Bezug auf verschiedene Faservolumengehalte (FVG = 20 - 60 %), siehe Abbildung 26. In der Regel wird die Lagenhöhe im Slicer vorgegeben und es kann so die Breite W aus dem Diagramm für einen bestimmten Faservolumengehalt ermittelt werden. Zur Berechnung der Breite (W) in Abhängigkeit der Garnfeinheit (tex), Lagenhöhe LH, Dichte Fasern (ρ_f) und des Faservolumengehalts (ϕ) werden die Daten der HTA40 Fasern verwendet.

$$W = \frac{tex}{LH \rho_F \phi} .$$

Formel 16

Im Diagramm der Abbildung 26 werden außerdem 3 Datenpunkte für die Lagenhöhen $LH = 0,2 \text{ mm}$; $0,3 \text{ mm}$; $0,4 \text{ mm}$ hervorgehoben, da diese in Kapitel 8.2 überprüft werden. In der beigefügten Tabelle in Abbildung 26 werden die berechneten Breiten W zur Lagenhöhe und das Verhältnis von LH/W angegeben. In Rot ist ein Verarbeitungsfeld eingezeichnet, das bei der Auslegung des Druckkopfes für weitere Versuche berücksichtigt wird.

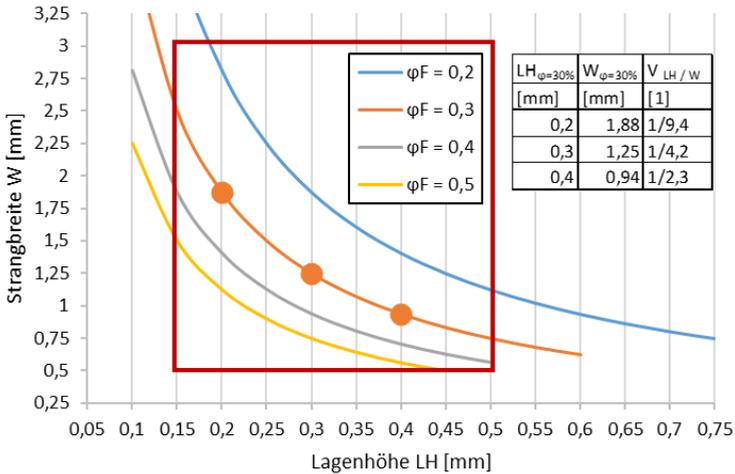


Abbildung 26. Abhängigkeit der Strangbreite W von der Lagenhöhe LH und dem Faservolumengehalt ϕ_F . In Orange sind die Arbeitspunkte für $LH = 0,2 \text{ mm}$, $0,3 \text{ mm}$ und $0,4 \text{ mm}$ bei einem Faservolumengehalt von 30% markiert.

Mit Hilfe der Formel 17 kann außerdem die Dichte des Verbundes (ρ_V) in Abhängigkeit des Faservolumengehaltes (ϕ)

berechnet werden, wenn die Faserdichte (ρ_F) und Matrixdichte (ρ_M) bekannt sind, siehe Tabelle 24 und Tabelle 25. Die Dichte ist für den Leichtbau in Kombination mit den mechanischen Eigenschaften eine wichtige Größe. Bei einem FVG von 20 % beträgt diese $\rho_{V, \phi F = 20\%} = 1,26 \text{ g/cm}^3$, bei $\rho_{V, \phi F = 30\%} = 1,3 \text{ g/cm}^3$ und bei $\rho_{V, \phi F = 40\%} = 1,4 \text{ g/cm}^3$. Ein FVG von 30 % weist eine Dichte auf, wie sie z. B. unverstärktes PETG hat, siehe hierzu Tabelle 22. Der Unterschied der Verbunddichte ist im Bereich von 20–60 % sehr gering, da beide Fasern eine ähnliche Dichte aufweisen.

$$\rho_V = \phi \rho_F + (1 - \phi) \rho_M . \quad \text{Formel 17}$$

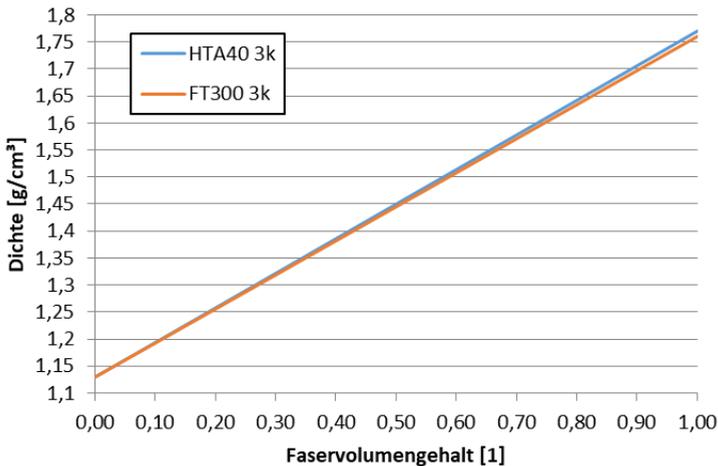


Abbildung 27. Verbunddichte in Abhängigkeit vom Faservolumengehalt.

4.4.3 Berechnung der mechanischen Eigenschaften durch die mikromechanischen Mischungsregeln

Mit Hilfe der Mikromechanischen Mischungsregeln kann aus den mechanischen Eigenschaften der Faser und des Matrixpolymers der E-Modul in Faserrichtung (0°), E-Modul mit Orientierung senkrecht zur Faserrichtung (90°) und die Festigkeit in Faserrichtung 0° berechnet werden [63]. Die Werte sind für eine erste Auslegung hilfreich, wobei auf Grund von Fehlstellen und den Annahmen der Modelle in der Regel niedrigere mechanische Eigenschaften erwartet werden.

Zur Berechnung des E-Moduls in Faserrichtung (longitudinal) wird ein paralleles Federmodell verwendet, siehe Formel 18. Dieses Modell gilt auch für die Berechnung der Zugfestigkeit in Faserrichtung, siehe Formel 20. Zur Berechnung des E-Moduls senkrecht zur Faserrichtung (transversal) wird ein in Reihe geschaltetes Federmodell verwendet, siehe Formel 19. Für die Diagramme in Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30 werden die Daten aus Tabelle 24 und Tabelle 25 verwendet. Für die Berechnungen werden die unterschiedlichen Materialwerte für den trockenen Zustand (tr.) und für den konditionierten Zustand (kon.) berücksichtigt. Konditioniert bedeutet hierbei, dass die Proben einer 50 % Feuchtigkeit ausgesetzt sind und damit Feuchtigkeit aufgenommen haben.

$$E_{||} = E_F \phi + (1 - \phi) E_M \quad . \quad \text{Formel 18}$$

$$E_{\perp} = \frac{E_F E_M}{(1 - \phi) E_F + \phi E_M} \quad . \quad \text{Formel 19}$$

$$\sigma_{||} = \phi \sigma_F + (1 - \phi) \sigma_M \quad . \quad \text{Formel 20}$$

Laut Berechnungen ergeben sich für einen Faserverbundwerkstoff mit Ultramid B3K Matrix (PA6) ein E-Modul in Faserrichtung von 70 GPa mit der T300 Faser und 74 GPa für die HTA40 Faser. Die Unterschiede zwischen trockener und konditionierter Matrix sind minimal, siehe Abbildung 28, da das Verhalten faserdominant ist.

Die Zugfestigkeit in Faserrichtung ist hingegen faserdominant und bei einem FVG von 30 % sollten Festigkeiten von 1267 MPa bei der HTA40 und 1092 MPa bei der T300 Faser im Verbund erreichbar sein.

Laut Berechnungen würde die HTA40 Faser auf Grund der höheren mechanischen Eigenschaften zu höheren Festigkeiten im Verbund führen. Die Berechnungen selbst sind als Orientierung zu werten und müssen durch praktische Versuche überprüft werden.

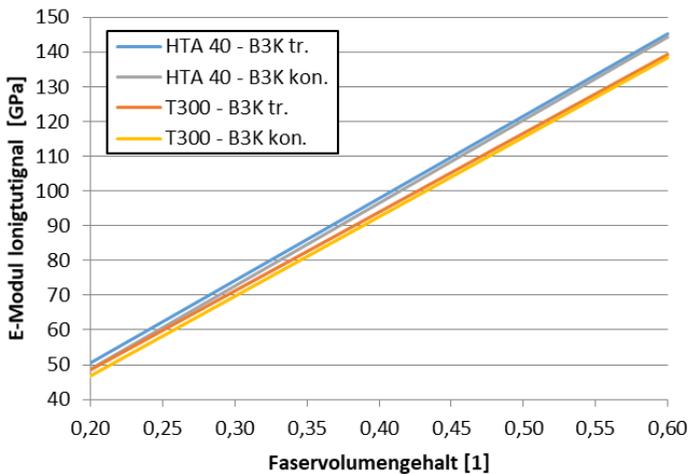


Abbildung 28. Abhängigkeit E-Modul in Faserrichtung (longitudinal) vom Faservolumengehalt.

Für den E-Modul senkrecht zur Faserrichtung hingegen, ist der Zustand der Matrix entscheidend. Die Kurven für HTA40 und T300 mit B3k trocken liegen übereinander. Dies gilt auch für die konditionierte Matrix. Senkrecht zur Faser herrscht ein matrixdominantes Verhalten, was dazu führt, dass der E-Modul weniger stark abhängig vom Faservolumengehalt ist im Vergleich zur longitudinalen Anordnung. Bei einem FVG von 30 % beträgt der E-Modul 4,4 GPa im trockenen Zustand und 1,43 GPa im konditionierten Zustand, siehe Abbildung 29.

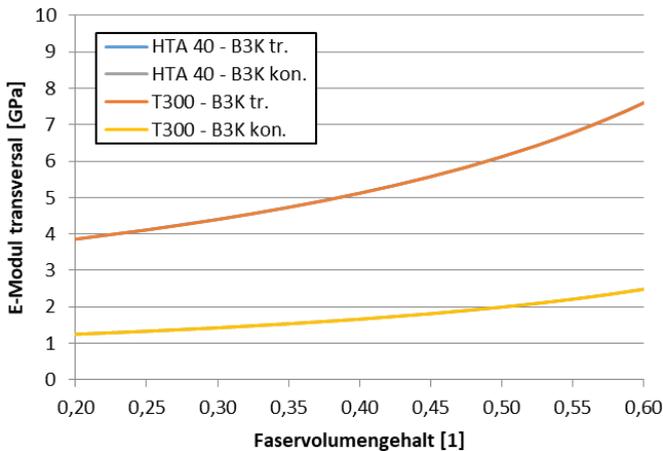


Abbildung 29. Abhängigkeit E-Modul senkrecht zur Faserrichtung (transversal) vom Faser-Volumen-Gehalt. Auf Grund der dominierenden Eigenschaften der Matrix liegen die Kurven HTA40--B3k trocken und T300 - B3k trocken, sowie kond. übereinander.

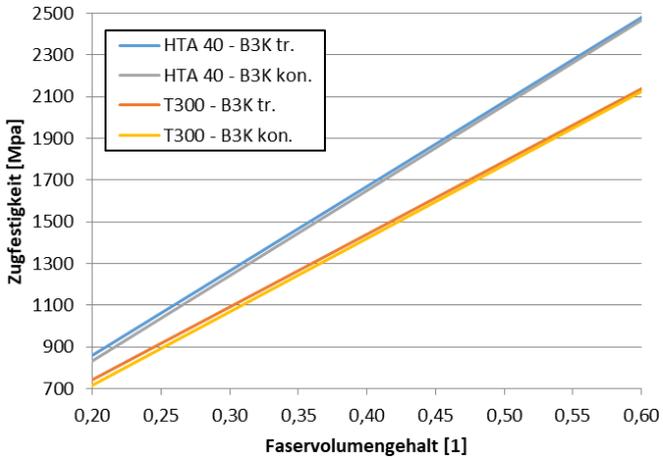


Abbildung 30. Abhängigkeit Festigkeit in Faserrichtung (longitudinal) vom Faser-Volumengehalt.

Kapitel 5. Oberflächencharakterisierung der Kohlenstofffasern

In dieser Arbeit werden 3 Fasertypen untersucht, um die optimale Faser für einen additiv gefertigten Faserverbundwerkstoff auszuwählen. Dabei handelt es sich um Fasern zweier Hersteller (T300-40B von Toray und HTA40 von Teijin) mit einer Epoxidharzschichte sowie einer Faser ohne Schichte (T300-90 von Toray). Bei den Fasern ist hervorzuheben, dass die Tenax HTA40 Faser höhere mechanische Eigenschaften aufweist als die Torayca T300, siehe Tabelle 25.

Die T300-40B Faser besitzt einen niedrigeren Schlichtegehalt von 1 % im Gegensatz zur HTA40 Faser mit 1,3 %. Die Faser T300-90 ist ohne Schichte beziehbar. Der Schlichtegehalt, die firmenspezifische Zusammensetzung und die Verarbeitungstemperaturen können die Anhaftung stark beeinflussen. Als Prozessfenster für die Additive Fertigung wird eine Verarbeitungstemperatur von 250 – 290 °C angesetzt, um sodann die Temperaturstabilität der Schichte zu untersuchen.

5.1 Oberflächenmorphologie der ausgewählten Fasern

Zu Beginn erfolgt die optische Untersuchung der Fasern, um die Oberfläche der verwendeten Fasern zu charakterisieren. Es kann bereits beim Handling der Fasern festgestellt

werden, dass die C1 und C2 Fasern durch die Schlichte ein kompaktes Bündel bilden, wohingegen C3 ohne Schlichte sehr leicht aufgefächert werden kann. Bei der praktischen Erprobung zeigt sich, dass es unabhängig der Faserart oder Faseroberfläche teilweise zum Faserbruch kommen kann. Es konnte aber nicht festgestellt werden, ob dies bei einem bestimmten Typ häufiger passiert.

Zur näheren optischen Untersuchung der Faseroberfläche werden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 31 zeigen die Faseroberfläche der Fasern C1 (a), C2 (b) und C3 (c). Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche von C1 und C3 eine hohe Rauheit aufweisen. Beide Fasern basieren auf der T300 Faser von Toray. Bei der Faser C1 a) scheint die Schlichte sehr homogen aufgebracht zu sein, da es sich von der Oberfläche optisch nicht absetzt. Bei der Faser C2 (Abbildung 31b) ist die Rauheit weniger stark ausgebildet als bei C1 und C3. Dies kann am höheren Schlichtegehalt sowie der Schlichteart liegen.

In Abbildung 31 d) ist eine plasmabehandelte Faserprobe dargestellt. Die Faser wurde unter O₂ Atmosphäre für die Dauer von 5 min. mit einem Plasma behandelt. Dabei löst sich die Schlichte ab. Es finden sich hauptsächlich auf der oberen Faser Abplatzungen der Schlichte, was auf eine unvollständige Behandlung der Faser schließen lässt.

Die Faseroberfläche hat neben der Anbindung an das Matrixpolymer und die Schlichte einen Einfluss auf die Infiltrierbarkeit. Das Verhalten im Druckkopf wird mittels eines Modells nachgestellt, siehe hierzu Kapitel 7.1. Dies wird durchgeführt, damit die Packung und Anordnung der Fa-

sern im Druckkopf untersucht und die Unterschiede im Verhalten der Schlichte optisch bewertet werden können.

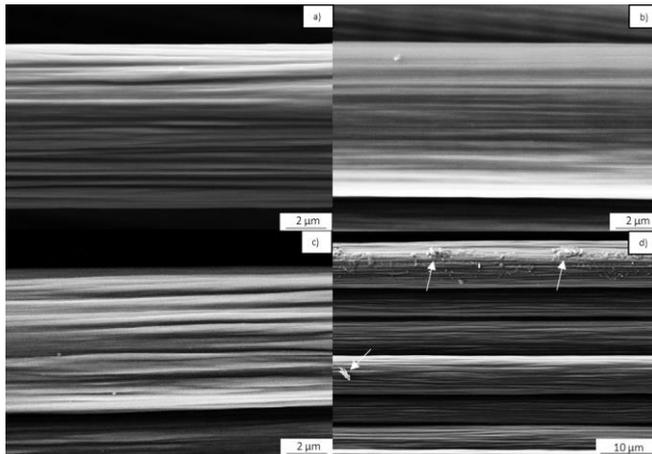


Abbildung 31. REM Aufnahmen der Faseroberfläche von C1 (a), C2 (b) und C3 (c). Das Bild d) zeigt die Faseroberfläche, die durch ein O₂ Plasma für 5 min. behandelt wurde [196].

Zur Charakterisierung wird die Faserpackung näher betrachtet. Diese kann analog zum Faservolumengehalt mittels Querschnittsfläche berechnet werden, siehe Formel 21. Die Faserpackung beschreibt hierbei einen lokal sehr begrenzten Faservolumengehalt. Mit Hilfe des Einbettmittels wird die Verteilung der Fasern im Druckkopf unter Einfluss der Schlichte untersucht.

$$\phi_{\text{Packung}} = \frac{A_F}{A_{\text{ges}}} 100\% \quad \text{Formel 21}$$

In Abbildung 32 werden drei Aufnahmen zur Untersuchung der Faserpackung im Druckkopfmodell (Abbildung 66, Kapitel 7.1) angegeben. Bei C1 T300-40b (a) und C3 T300-90(c)

sammeln sich die Fasern links am Stift an, um den diese geführt wurden. In C2 HTA40 (b) befinden sich mehr Freiräume im Faserbündel. In der Tabelle 30 werden die Bereiche 1–3 mit Hilfe der Formel 21 grafisch ausgewertet. In der Abbildung 32a ist zu erkennen, dass die Faserpackung der C2 Faser in b) weniger stark ausgebildet ist. Bei b) ist der Anteil der Schlichte der Faser mit 1,3 % laut Datenblatt am höchsten, siehe Tabelle 25.

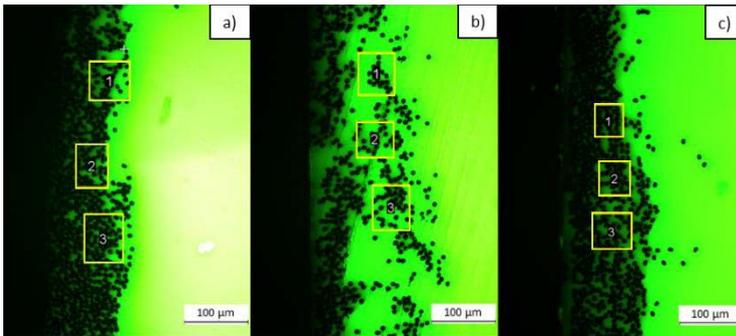


Abbildung 32. Einfluss der Schlichte auf die Packungsdichte des Faserrovings im Werkzeugmodel. Faser C1-3k ist in a), Faser C2-3k in b) und C3-3k in c) abgebildet.

Tabelle 30. Auflistung der ausgemessenen Bereiche zur Charakterisierung der Faserpackung.

Name	Einheit	Messposition			ϕ Packung
		1	2	3	[%]
C1-3k	%	35	53	50	46 ±10
C2-3k	%	18	27	34	26 ±8
C3-3k	%	53	45	48	49 ±4

Somit könnte die Schlichte einen Einfluss auf die Packung des Faserrovings im Druckkopf haben, wobei bei dieser Untersuchung die höhere Viskosität der Thermoplastschmelze keine Berücksichtigung findet.

5.2 Chemische Zusammensetzung der Faseroberfläche

Die Kohlenstofffasern werden bereits vom Hersteller zum Schutz und zur stärkeren Anbindung an das Matrixmaterial (häufig Epoxidharze) mit einer dünnen Schlichte überzogen. Laut den Datenblättern bestehen die Schichten aus Epoxidharzen. [192–194]. Die C3 Faser (T300-3000-90, Toray) ist ohne Schlichte und entspricht dem gleichen Kohlenstofffasertyp wie die C1 Faser (C1 mit Schlichte). Die Schlichte bei den Fasern C1 und C2 wird durch eine Temperaturbehandlung bei 450 °C unter N₂ Atmosphäre pyrolysiert und kann somit entfernt werden.

Die XPS-Analyse liefert die Zusammensetzung der Oberfläche. Die Bindungsenergien (BE) der einzelnen Elemente kann über eine Referenztabelle bestimmt werden [179]. Der größte Bestandteil der Faseroberfläche vor der Pyrolyse ist Kohlenstoff, gefolgt von Sauerstoff und Stickstoff. Des Weiteren werden noch bei C1 Spuren von Schwefel 0,69 Atom%, Chlor 0,57 Atom% und Calcium 0,36 Atom% gemessen. Bei der Probe C3 ist darüber hinaus Calcium mit 1,02 Atom% nachweisbar. Bei C2 sind keine weiteren Elemente ausgewertet.

Nach der Pyrolyse lassen sich bei allen 3 Proben Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff nachweisen, während Schwefel und Chlor bei der Probe C1 nicht mehr vorhanden

sind und Calcium reduziert ist. Der gemessene Kohlenstoffanteil hat sich bei C1 auf 84,25 Atom%, bei C2 auf 88,27 Atom% und bei C3 auf 86,26 Atom% erhöht.

Das Sauerstoffsignal verringert sich bei allen 3 Proben bei C1 auf 9,63 Atom%, bei C2 auf 9,35 Atom% und bei C3 auf 10,43 Atom%. Bei C1 bleibt der Stickstoffanteil gleich bei 4,57 Atom%. Bei C2 erhöht sich der Stickstoffanteil auf 2,38 Atom% und bei C3 auf 3,31 Atom%. Der Calciumanteil verringert sich bei C1 auf 0,24 Atom% und bei C3 verschwindet der Peak.

Tabelle 31. XPS Ergebnisse der Fasern C1, C2 und C3 vor und nach der Pyrolyse.

Name	Element	vor der Pyrolyse		nach der Pyrolyse	
		Peak BE	Atom%	Peak BE	Atom%
C1	C 1s	285,24	71,95	285,08	84,25
	N 1s	400,11	4,57	399,99	4,55
	O 1s	532,34	21,87	532,81	9,63
	S 2p	168,82	0,69	/	/
	Cl 2p	200,39	0,57	/	/
	Ca 2p	347,24	0,36	347,29	0,24
C2	C 1s	284,96	80,63	284,96	88,27
	N 1s	399,94	0,69	400,73	2,38
	O 1s	532,34	18,68	532,84	9,35
C3	C 1s	284,85	69,93	285,04	86,26
	N 1s	399,08	0,64	400,82	3,31
	O 1s	531,67	28,41	532,41	10,43
	Ca 2p	347,14	1,02	/	/

Die Veränderung der Elementanteile lässt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der jeweiligen Faseroberfläche bzw. Schichte zu. Hierfür werden die gefitteten Kurven für die jeweiligen Peaks näher betrachtet, um die Bindungen zu bestimmen. Diese gefitteten Kurvenverläufe werden in Abbildung 34 bis Abbildung 38 für die Signale C 1s, O 1s, N 1s, S

2p, Cl 2p und Ca 2p dargestellt. Peaks die nicht näher bestimmbar sind, sind mit Großbuchstaben markiert. Sie unterscheiden sich in der Faseroberfläche (C1 = T300-40b mit Schlichte, C3 = T300-90 ohne Schlichte). C2 ist die Tenax HTA40 Faser von Teijin und weist daher eine andere Schlichte auf.

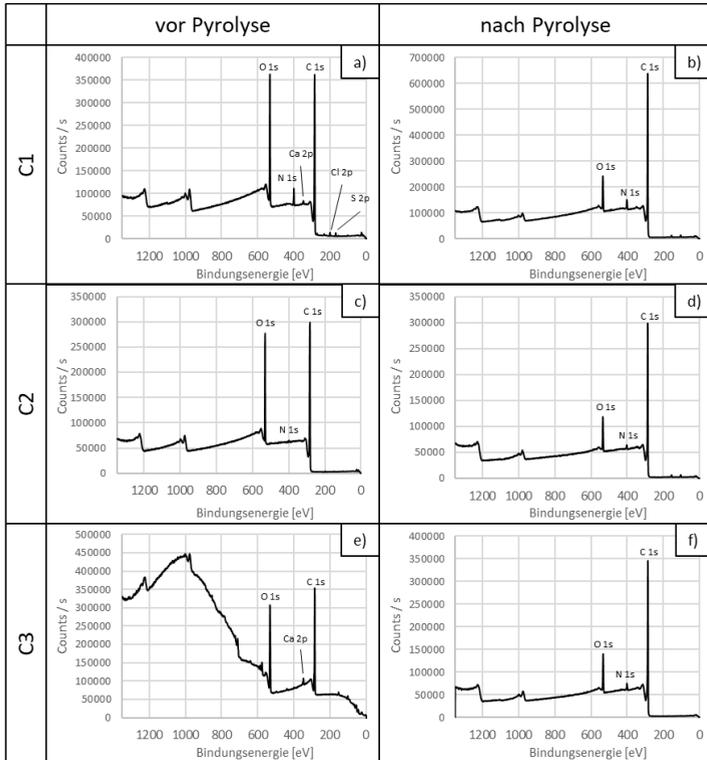


Abbildung 33. XPS Übersichtsdarstellung der gemessenen Elemente mit den Fasern C1 vor der Pyrolyse (a) und nach der Pyrolyse (b), C2 vor der Pyrolyse (c) und nach der Pyrolyse (d), C3 vor der Pyrolyse (e) und nach der Pyrolyse (f).

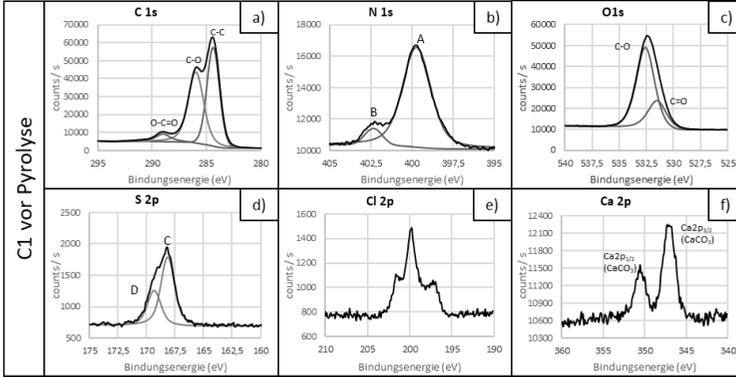


Abbildung 34. XPS Analyse der C1 Faser mit Schlichte vor der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).

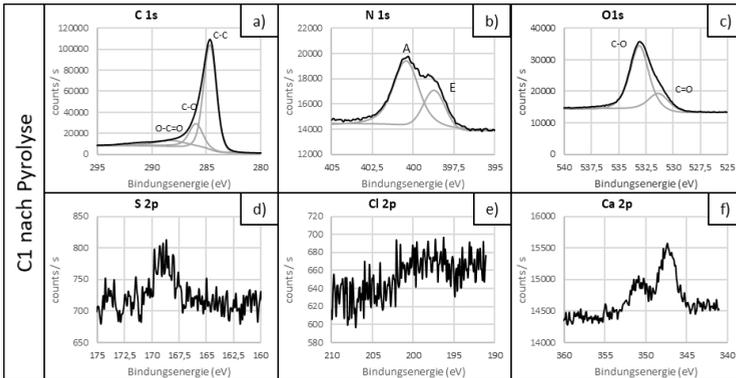


Abbildung 35. XPS Analyse der C1 Faser nach der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).

5.2 Chemische Zusammensetzung der Faseroberfläche

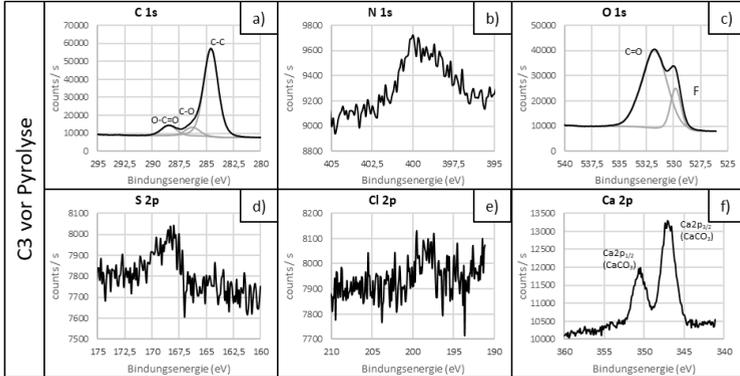


Abbildung 36. XPS Analyse der C3 Faser ohne Schlichte vor Pyrolyse mit C1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).

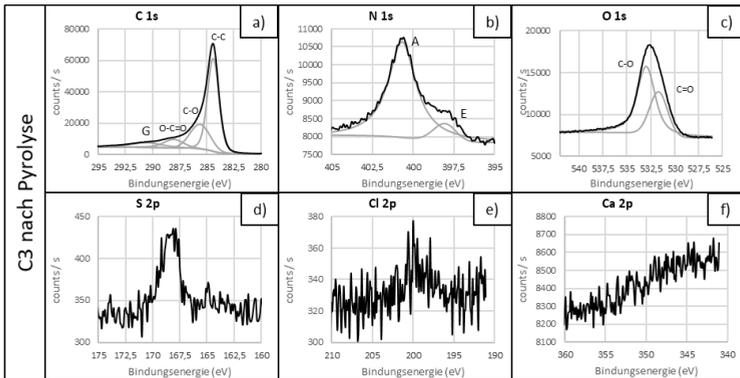


Abbildung 37. XPS Analyse der C3 Faser nach der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).

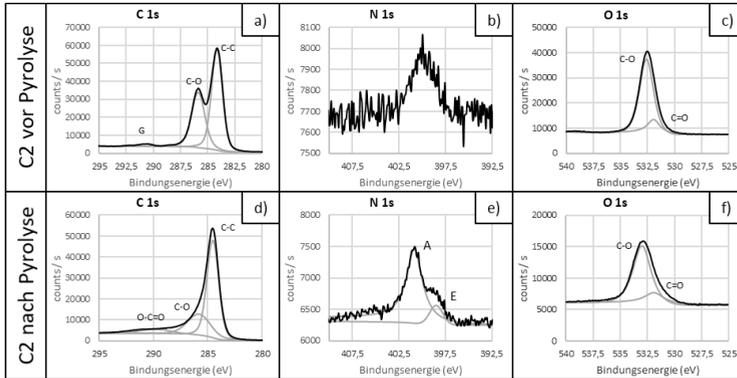


Abbildung 38. XPS Analyse der C2 Faser vor der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) und nach der Pyrolyse C 1s (d), N 1s (e), O 1s (f).

Bei allen untersuchten Fasern und Behandlungsmethoden lassen sich hauptsächlich die Kohlenstoffsignale sehr gut interpretieren. Bei Kohlenstoff ist bekannt, dass im C 1s die C-C-Bindungen bei 284,8 eV, C-O bei ~286 eV und C=O-Bindungen bei ~288,5 eV messbar sind [179].

Bei der C1 Faser verringert sich der C-O-Peak in C 1s durch die Pyrolyse stärker als der C=O-Peak. Beim Stickstoffsignal werden zwei Peaks gefittet, das Maximum A bei 399,7 eV und der Peak B bei 402 eV kann nicht näher zugeordnet werden. Nach der Pyrolyse sind zwei Peaks messbar, A bei 400,4 eV und E bei 398,7 eV. Die Signale bei 400 eV könnten eine C-NH₂ Verbindung sein. Die Änderung von B und E Peak könnte auf eine Zerstörung der organischen Anteile hinweisen. Beim O 1s Signal befindet sich der Peak bei 532,3 eV vor der Pyrolyse und bei 532,8 eV nach der Pyrolyse. Es ist bei O 1s bekannt, dass der Peak bei 531,5-532 eV auf Grund der C=O Bindung liegt und ein Peak bei ~533 eV

durch die C-O Bindung entsteht. In Kombination mit dem C 1s Peak sind die Verschiebungen durch eine Veränderung des Verhältnisses von C=O und C-O Bindungen erklärbar. Das Schwefelsignal S 2p weist zwei Peaks C und D auf, mit einem Maximum bei 168,8 eV, die nach der Pyrolyse verschwinden. Bei Cl 2p treten 3 Peaks auf, das Maximum bei 200 eV, die nach der Pyrolyse ebenfalls verschwinden. In Ca 2p treten zwei Peaks bei 347,2 eV und 350,4 eV auf, die auf Calciumcarbonat (CaCO₃) schließen lässt.

Anhand des Vergleiches zu C1 vor und nach der Pyrolyse ist ersichtlich, dass die Schlichte aus Verbindungen mit den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Calcium besteht. Bestandteile, wie Schwefel und Chlor, sind nach der Pyrolyse nicht mehr messbar. Das Calcium ist nach der Pyrolyse noch messbar, wobei nicht klar ist, ob das Calcium als Rest der Schlichte auf der Faser bleibt oder vor der Schlichte aufgebracht wurde. Hier kann die Analyse der Faser C3 weiterhelfen.

Bei der C3 Faser ist das Maximum in C 1s das C-C Signal. Vor der Pyrolyse sind die Signale C-O und C=O gleich, nach der Pyrolyse nimmt das C-O Signal im Vergleich zu C=O zu und es muss ein vierter Peak G bei 290,6 eV eingefügt werden, der auf Carbonate schließen lässt. Bei O 1s vor der Pyrolyse sind zwei Signale sichtbar, das Maximum für C=O bei 531,7 eV und F bei 529,8 eV. F kann nicht näher bestimmt werden. Nach der Pyrolyse bildet sich ein Peak in dem das Maximum bei 533 eV für C-O und bei 531,6 eV für C=O gefittet wird. Im Vergleich zu C1, lässt sich diese Verschiebung mit der Änderung im C 1s Signal für C-O und C=O erklären. Der Stickstoffanteil hat durch die Pyrolyse zugenommen. Das Schwefel und Chlor Signal wird nicht ausgewertet, da die

Peak Intensität zu gering ist. Bei Calcium können die zwei Peaks wie bei der C1 Faser gemessen werden, die bei 346,9 eV und 350,5 eV auf ein Calciumcarbonat (CaCO_3) schließen lassen.

Bei C2 zeigt sich im C 1s Teilausschnitt, dass das Maximum bei der C-C Bindung liegt. Durch die Pyrolyse verringert sich der C-O-Peak, was auf eine geringe Anzahl an C-O-Bindung hinweist. In N 1s vor der Pyrolyse ist der Peak bei 400,2 eV geringer. Nach der Pyrolyse sind zwei Peaks mit dem Maximum A bei 400,8 eV und B bei 398,5 eV messbar. Beim Sauerstoffsignal O 1s bildet sich ein Peak bei 532,3 eV vor der Pyrolyse aus. Nach der Pyrolyse verschiebt sich der Peak zu 532,8 eV. Dies kann sich mit der Änderung der Anzahl der C-O und C=O Bindungen erklären lassen, die im C 1s Signal festgestellt wurden. Bei der C2 Faser wird kein Schwefel, Chlor oder Calcium gemessen. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Schlichte von Teijin eine andere Zusammensetzung als die Schlichte von Torayca hat. Durch die Pyrolyse werden Stickstoffverbindungen in die Oberfläche eingebaut, ähnlich wie bei der Faser C3 und damit ist der Stickstoffanteil von 0,64 Atom% auf 2,38 Atom% erhöht. Zusammenfassend zeigt die XPS Analyse, dass auf Grund der geringen Eindringtiefe der XPS-Analyse bei der Schlichte der Faser C1 geringe Mengen von Schwefel (0,69 Atom%), Chlor (0,57 Atom%) und Calcium (0,36 Atom%), neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff feststellbar sind. Die Schlichte der Faser C2 zeigt als Bestandteile Kohlenstoff und Sauerstoff. Der Stickstoffanteil in der Schlichte ist mit 0,59 Atom% deutlich niedriger als 4,57 Atom% bei der C1 Faser. Die Analyse der Faser C3 zeigt das Fehlen von Schwefel und Chlor als Bestandteile der

Oberfläche, was darauf schließen lässt, dass diese nur in der Schichte bei der Faser C1 zu finden sind. Auf Grund der geringen Eindringtiefe der XPS Analyse und den Peaks im Ca 2p Signal, ist Calcium nicht nur Bestandteil der Schichte, siehe C1, sondern auch auf der Faseroberfläche bei C3 mit 1,02 Atom% zu finden. Das Sauerstoffsignal der C3 Faser beträgt vor der Pyrolyse 28,41 Atom% und verringert sich durch die Pyrolyse auf 10,43 Atom%. Der hohe Sauerstoffgehalt auf der Faseroberfläche der C3 Faser (vor der Pyrolyse) legt nahe, dass die Faser nach der Carbonisierung oxidiert wird, um die Anbindung der Matrix positiv zu beeinflussen.

5.3 Temperaturstabilität der Faserschichte

In diesem Kapitel wird insbesondere der temperaturabhängige Massenverlust mit zwei verschiedenen Methoden (Pyrolyse im Ofen und TGA gekoppelt mit FT-IR-Spektroskopie) untersucht. Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) hat sich das geringe Probengewicht von 50 μg und der Masseverlust von 1 % durch die Schichte als größtes Problem herausgestellt, da die Grenze des Auflösungsvermögens des Gerätes erreicht wird. Es werden daher zu Beginn dieses Kapitel mit der Pyrolyse einer größeren Fasermenge im Rohrofen verwendet. Hierzu werden 4m Fasern als Ringe aufgewickelt, um ein Gewicht von 800 μg zu erreichen. Die Ringproben werden auf einem Keramikschlitten getrocknet und anschließend in einem Rohrofen mit Inconelrohr bei 450 °C in N_2 -Athmosphäre mit einer Haltezeit von 30 min. und einer Aufheizrate von 10 K/min pyrolysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32. Untersuchung des Massenverlustes durch die Trocknung (80 °C) und die Pyrolyse (450 °C, N₂).

	$\Delta m_{\text{Trocknung}}$	$\Delta m_{\text{Pyrolyse}}$	tex _{unbehandelt}	tex _{entschichtet}
	%	%	g/1000m	g/1000m
C1	0,00 ±0,04	1,15 ±0,02	200,2 ±0,64	197,9 ±0,67
C2	-0,03 ±0,01	1,09 ±0,03	203,8 ±1,17	201,6 ±1,13

Bei der Trocknung der Ringe bei 80 °C für 72 h kann kein Massenverlust festgestellt werden. Für 3 zusätzliche Proben wird ebenfalls eine Trocknung bei 120°C vorgenommen, wobei auch hier kein Massenverlust gemessen wird. Der Massenverlust der Ringproben durch die Pyrolyse im Rohrofen bei 450 °C und N₂ Atmosphäre beträgt 1,15 ±0,02 % für die C1 Faser und 1,09 ±0,03 % für die C2 Fasern. Der Massenverlust bei C1 ist hierbei höher als der angegebene Schlichteanteil im Datenblatt. Bei der C2 Faser liegt der Massenverlust unterhalb des Schlichteanteils von 1,3 %. Die Fasern können inhomogen mit der Schlichte beschichtet worden sein und die Herstellerangaben im Datenblatt beziehen sich vermutlich auf eine größere Menge z. B. eine Ganze Spule.

Neben dem Massenverlust der Schlichte wird auch die Garnfeinheit analysiert, um Unterschiede in den verschiedenen Messungen zu erklären. Die Garnfeinheit der C1 Faser beträgt unbehandelt 200,2 ±0,64 g/1000m, nach der Pyrolyse 197,9 ±0,67 g/1000m und gemäß Datenblatt 198 g/1000m [192]. Die Garnfeinheit der C2 Faser beträgt unbehandelt 203,8 ±1,17 g/1000m, nach der Pyrolyse 201,6 ±1,13 g/1000m und laut Datenblatt 200 g/1000m [194]. Durch die kleinen Standardabweichungen kann von einer Übereinstimmung der Garnfeinheit der gemessenen

Proben nach der Pyrolyse und den Angaben aus dem Datenblatt für C1 und C2 ausgegangen werden. Die Garnfeinheit bezieht sich hierbei ausschließlich auf die Fasern ohne Schlichte. Somit kann für die Berechnung des gesamten Faserquerschnitts des Bündels die Garnfeinheit aus dem Datenblatt verwendet werden, um beispielsweise den Faser volumengehalt des Verbundes zu berechnen, siehe Kapitel 8.

Eine Kopplung aus TGA und FTIR-Spektroskopie ermöglicht eine temperaturabhängige Analyse der Verbrennungsgase. Im ersten Schritt wird der Massenverlust (TGA) durch das Abbrennen der Schlichte untersucht, anschließend die Zusammensetzung der Verbrennungsgase mittels FT-IR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der TGA wurden in Tabelle 33 und Abbildung 39 dargestellt. Die Massenzunahme zu Beginn, ist auf das Trägergas zurückzuführen. Der Massenverlust bei C1 unter N₂ Atmosphäre beträgt 1,21 % und bei C2 0,79 %. Bei der C3 Faser kann nur ein geringer Massenverlust von 0,123 % gemessen werden, da keine Schlichte vom Hersteller aufgebracht wurde.

Tabelle 33. Massenverlust der TGA-FTIRgekoppelten Messung für die Fasern C1, C2 und C3 unter Luft und N₂.

Faser	450 °C in Luft	450 °C in N ₂
	Δm	Δm
	%	%
C1	0,820	1,210
C2	0,839	0,788
C3	0,069	0,123

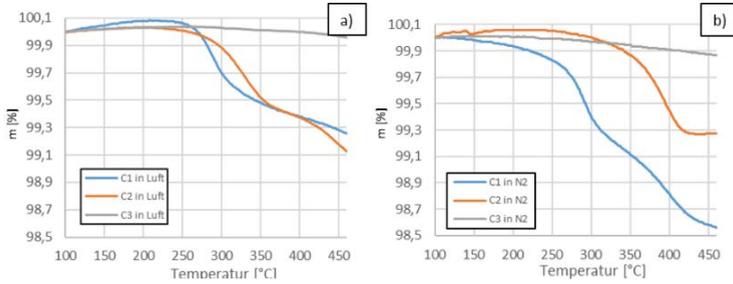


Abbildung 39. Darstellung des Massenverlustes der Fasern C1, C2 und C3 unter Luft (a) und N₂ (b).

Um die Pyrolyse der Schlichte zu charakterisieren, wird die Faserprobe mit einer Koppelung aus FTIR und TGA untersucht. Damit können freiwerdende Pyrolysegase in Abhängigkeit des temperaturabhängigen Massenverlusts bestimmt werden. Die Zuordnung der Verbindungen über die Wellenzahl wird anhand einer Onlinedatenbank vorgenommen [180]. Es kann festgestellt werden, dass nur die C1 Faser charakteristische Peaks für die Auswertung aufweist. In der Abbildung 40 ist die dreidimensionale Darstellung der Ergebnisse unter Luft-Atmosphäre und in Abbildung 41 unter N₂-Atmosphäre dargestellt. Die rote Linie im Spektrum markiert die FTIR-Aufnahme bei 250 °C, die blaue Linie bei 290 °C. In der Abbildung 40 sind bei 290 °C neben den Peaks des CO₂ drei Bereiche erkennbar, die sich von den Bereichen bei niedrigerer und höherer Temperatur unterscheiden. Im Bereich (A) bei 3000–2900 cm⁻¹ sind bei sehr niedriger Intensität die Banden der CH_x-Schwingungen ersichtlich. Ein weiterer Peak bei 2273 cm⁻¹ bildet sich im markierten Bereich B in der Nähe der fortlaufenden CO₂-Doppelbande aus. Es könnte sich hierbei um eine N=C=O Bindung handeln.

Im Bereich (C) entstehen weitere Peaks bei 1069 cm^{-1} . In der Abbildung 41 sind ebenfalls diese drei Bereiche markiert.

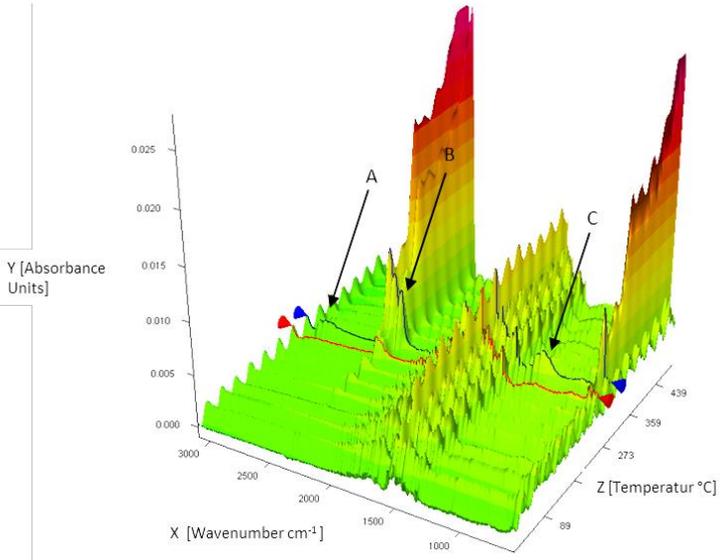


Abbildung 40. Dreidimensionale Darstellung der temperaturgekoppelten FTIR-Analyse der C1-Faser unter Luft-Atmosphäre. Rot markiert das Spektrum bei 250 $^{\circ}\text{C}$, Blau bei 290 $^{\circ}\text{C}$.

Zur genaueren Darstellung werden aus den dreidimensionalen Ansichten der Fasern C1, C2 und C3 FTIR-Profile bei verschiedenen Temperaturen entnommen und miteinander verglichen, siehe Abbildung 42. Bei C1 können die Verbrennungsgase gut analysiert werden, wohingegen bei C2 und C3 keine Unterschiede im Profil ersichtlich sind. Der CO_2 Peak stellt hierbei die Ausnahme dar. Bei C1 werden die Temperaturprofile bei 100 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$, 290 $^{\circ}\text{C}$ und 350 $^{\circ}\text{C}$ miteinander verglichen. Bei C2 und C3 nur die Profile bei 250 $^{\circ}\text{C}$ und 290 $^{\circ}\text{C}$. Die Ergebnisse der XPS Analyse aus

Kapitel 5.2 werden als Basis zur Beurteilung der Pyrolyseprodukte verwendet. Bei C1 sind daher Verbindungen mit C, O₂, N₂, Cl, S und Ca erwägenswert.

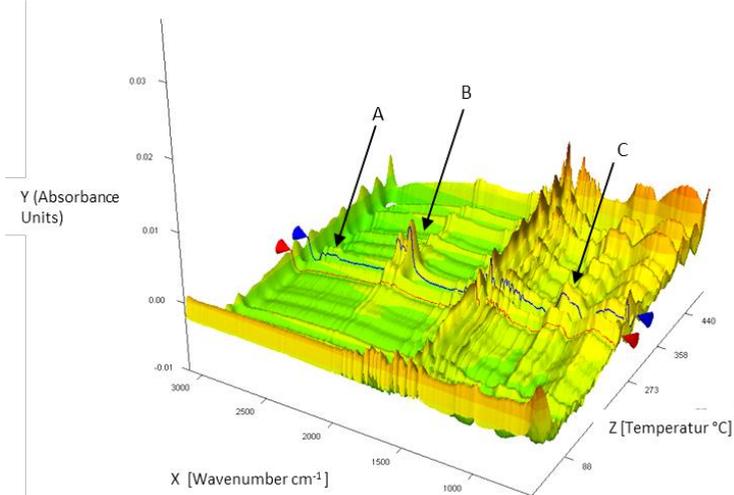


Abbildung 41. Dreidimensionale Darstellung der temperaturgekoppelten FTIR-Analyse der C1-Faser unter N₂-Atmosphäre. Rot markiert das Spektrum bei 250 °C, Blau bei 290 °C.

In Abbildung 42a sind über alle Temperaturprofile, gemessen an Luft, Peaks bei 2359/2334 cm⁻¹ und 667 cm⁻¹ für CO₂ zu finden. Sowie ein Bereich mit mehreren Peaks im Bereich von 2100–1200 cm⁻¹. Beim 295 °C Profil kann der Bereich A bei 3000–2900 cm⁻¹ auf C-H_x Verbindungen hinweisen sowie bei 1069 cm⁻¹ auf eine S=O Schwingungsbande. Bei 2275 cm⁻¹ bildet sich neben der CO₂-Doppelbande ein Peak aus, der durch N=C=O Bindungen entstehen kann.

In der Abbildung 42b, gemessen in N₂, sind neben den Bereichen für C-H_x und S=O Bindungen weitere Bereiche identifizierbar. So nimmt die CO₂-Doppelbande und das N=C=O Signal (2273 cm⁻¹) bis 290 °C zu und wird anschließend

wieder kleiner. Danach verringern sich die Werte im Vergleich zu den anderen wieder. Bei 1100 bis 1037 cm^{-1} bilden sich C-N und möglicherweise C-O Banden aus. Dies deutet auf eine Veränderung der Zersetzungskinetik hin. Bei 290 °C überlagern sich hier C-N-Bindungen und S=O.

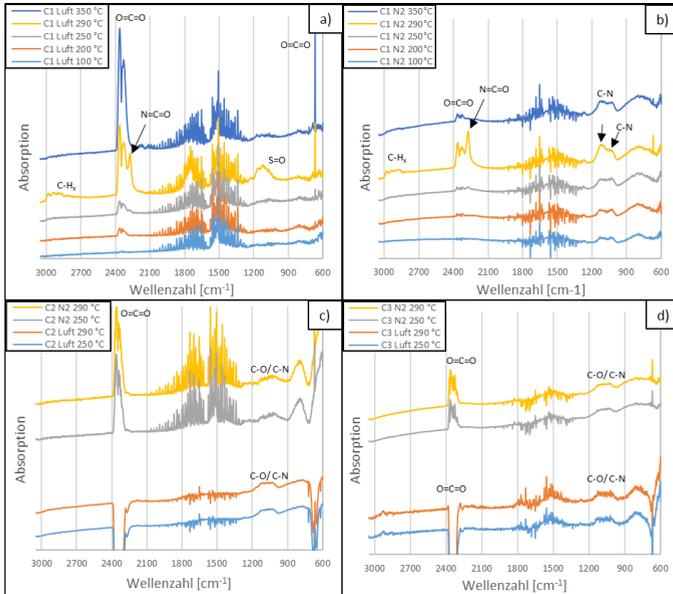


Abbildung 42. FTIR Analyse der Verbrennungsgase der Faser C1 bei verschiedenen Temperaturen unter Luft a) und N2 b) und der Faser C2 c) und C3 d)

Bei den Fasern C2 und C3 sind keine markanten Peaks bei 250 °C und 290 °C zu erkennen, außer die CO_2 Doppelbande (2359 cm^{-1} , 2334 cm^{-1} und 667 cm^{-1}) sowie ein Bereich zwischen $1150\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ der C-O und C-N Bindungen. Bei der C3 Faser unter Luftatmosphäre sind C-H_x Bindungen im Be-

reich 3000-2900cm⁻¹ mit sehr niedriger Intensität identifizierbar. Ansonsten sind keine weiteren markanten Peaks mit Ausnahme von CO₂, C-O und C-N in den Abbildungen ersichtlich.

Bei C1 treten bei 290 °C Veränderungen im Pyrolysegas auf, sodass C-H_x, S=O und O=C=N Banden festgestellt werden. Im Gegensatz zur Pyrolyse unter Sauerstoff, kann bei Schutzatmosphäre mit N₂ bei C1 festgestellt werden, dass bei 290 °C auch CO₂, C-O und C-N Verbindungen auftreten. Die CO₂ und C-O Peaks weisen durch fehlenden Sauerstoff in der Atmosphäre auf Sauerstoffverbindungen in der zersetzenden Schlichte hin. Bei den anderen Temperaturen können keine signifikanten Änderungen festgestellt werden. Gleiches gilt auch für die Fasern C2 und C3. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich die Schlichte der Faser C1 bei 290 °C zersetzt. Bei C2 kann keine solche spezifische Pyrolysetemperatur festgestellt werden, sodass es nahe liegt, dass sich die Schlichte gleichmäßiger und bei höheren Temperaturen sogar zersetzt. Bei C3 ist soweit keine Schlichte aufgebracht. Es bietet sich daher an, den Einfluss der Schlichte zwischen C1 und C3 zu untersuchen.

Die Schlichte kann zu Poren im Verbund führen oder zu einer Veränderung der Faser-Matrix-Anbindung. Diese wird vermutlich Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Es wäre aber auch denkbar, dass der Effekt weniger stark ist, da die Gaseinschlüsse durch den Infiltrationseffekt aus der Matrix entfernt werden. Es kann auch zu einer Verschiebung des Zersetzungsprozesses zu höheren Temperaturen kommen, da die Schmelze eine schützende Schicht um die Faser legt, welche vor gasförmigen Reaktionspartnern schützt.

Kapitel 6. Filamentextrusion und Optimierung der Fließfähigkeit

Im folgenden Kapitel wird näher auf die Herstellung und Verarbeitung von thermoplastischen Filamenten (ohne Verstärkung) eingegangen, die eine hohe Fließfähigkeit bzw. niedrige Viskosität aufweisen. Die Fließfähigkeit wird bei nicht modifizierten Polymeren durch die Molmassenverteilung und das mittlere Molekulargewicht, also der Länge der Molekülketten eingestellt. Kurz-kettige Anteile wirken als innere Fließhilfsmittel und sehr lange Ketten erhöhen die Schmelzsteifigkeit [191]. Die Fließ-eigenschaft ist ein sehr allgemeiner Begriff und beschreibt das Fließen einer Flüssigkeit oder Schmelze durch eine Düse. Die Viskosität ist als Widerstand gegen die Schmelzströmung definiert und damit abhängig von der Scherrate und Temperatur [195].

6.1 Verarbeitungseigenschaften der verwendeten Polyamid 6 Granulate

6.1.1 Restfeuchtigkeit bei Polyamid 6

Polyamide neigen zur starken Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft und müssen dahervor der Verarbeitung gut getrocknet werden. Als Höchstgrenze wird vom Hersteller 0,05 % Restfeuchtigkeit angegeben [188]. Die

Messung der Restfeuchte wird vor jedem Extrusionsvorgang überprüft und muss unter der Höchstgrenze sein. Zu Beginn der Arbeit wird die Restfeuchte bei neu geöffneten Säcken Polymergranulats im Vergleich zum getrockneten Zustand gemessen und im Diagramm, Abbildung 43, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen drei Polymergranulaten die Restfeuchte bei Lagerbedingungen im Sack deutlich über dem Höchstwert liegt. Nach dem Trocknen bei 60 °C für 16h liegt die Restfeuchte unterhalb des Grenzwertes.

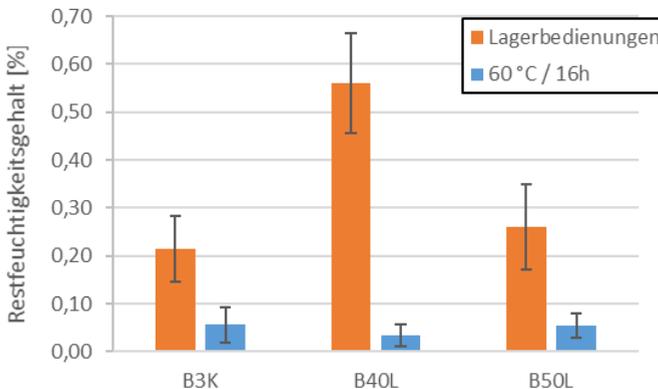


Abbildung 43. Restfeuchtigkeit von den verwendeten Polyamid6 Granulaten B3k, B40L und B50L.

6.1.2 Temperaturstabilität von Polyamid 6

Durch Vorversuche kann festgestellt werden, dass bei den verwendeten PA6 Polymeren eine Gelb-/Braunfärbung der Schmelzoberfläche bei hohen Temperaturen und langen Prozesszeiten auftritt. Die Verfärbung weist auf einen thermisch-oxidativen Abbau des Polyamid 6 hin, der zu einer

Kettenspaltung und Nachvernetzung an der Oberfläche führt. Das Molekulargewicht des Polymers an der Oberfläche verändert sich durch diesen Abbau. Die Vernetzung entsteht durch eine Radikalbildung des Sauerstoffs, der durch mehrere Reaktionsschritte zu einer Bindung zwischen den Polymerketten führt. Bei Polyamiden führt der chemische Aufbau zu einer Oxidationsempfindlichkeit, da die C-H Bindungen in der Nähe der Carbonylgruppen aktiviert werden. Es kann außerdem bei Polyamiden zu einer Nachkondensation im Inneren des Schmelztropfens kommen, die zu einer Zunahme des Molekulargewichtes im Inneren führt [197]. Vor diesem Hintergrund müssen Analysemethoden und Parameter (Temperatur, Zeit) ausgewählt werden, deren Ergebnisse nicht durch die Oxidation beeinflusst bzw. durch den Messaufbau verringert werden können.

Dazu werden Granulatkörner des B3K Polymers auf Aluminiumträger aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen findet zwischen zwei beheizten Platten in Luft bei Temperaturen von 250 °C, 270 °C, 290 °C und 310 °C statt. Die Verweildauer der Schmelze beträgt 3 min, 5 min, 10 min und 30 min. Die verwendeten Parameter bilden die Analysetemperaturen und Messzeiten ab. Eine optische Beurteilung ist anhand des Vergleichs der jeweiligen Schmelztropfen möglich, siehe hierzu Abbildung 44. Bei niedrigen Temperaturen und kurzer Verweildauer zeigen sich nach der Oxidation weiße, opake Schmelztropfen. Bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten ist eine schwarze Oberfläche zu sehen. Das lässt auf starke Oxidation schließen. Kaum Oxidation tritt hingegen bei Proben mit einer Verweildauer unter 3 Minuten auf und zwischen 250 °C und 290 °C auf. Bei 3 Mi-

nuten und 310 °C sowie ab 5 Minuten bei niedrigeren Temperaturen ist bereits eine leichte Braunfärbung zu erkennen.

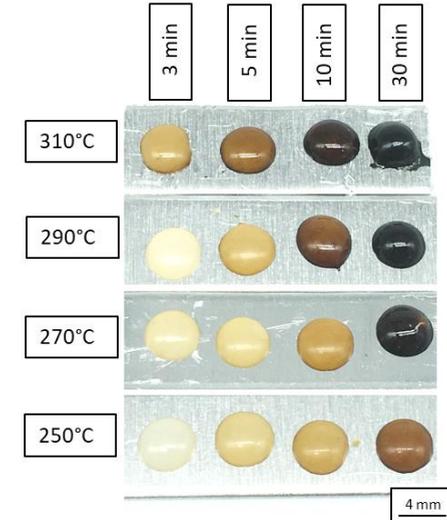


Abbildung 44. Optische Untersuchung der Oxidation an PA6 Schmelzen (B3k) in Abhängigkeit der Temperatur und Verweildauer.

Zur weiteren Untersuchung werden die Schmelztropfen der optischen Untersuchung bei 310 °C mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie untersucht und mit 250 °C bei 3 Minuten verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt und zur Bestimmung der Wellenzahl wird eine Online-datenbank verwendet [180]. Die Peaks bei 2990–3300 cm^{-1} weisen auf C-H_x und N-H Bindungen (Streckschwingung) hin, die im Polyamid vorhanden sind. Der Peak an der Stelle 1683 cm^{-1} kennzeichnet eine C=O Bindung (Streckschwin-

gung). $1620\text{--}1526\text{cm}^{-1}$ können durch die C=C (Streckschwingung) und N-H Bindungen (Beugeschwingung) verursacht werden. Bei 1425 und 1374 handelt es sich um C-H_x Bindungen (Beugeschwingung) und bei $1250\text{--}1155\text{cm}^{-1}$ um C-O Bindungen (Streckschwingung).

Im Vergleich aller Kurvenverläufe unterscheiden sich diese nur in den CO₂ Peaks ($2354\text{--}2315\text{cm}^{-1}$) bzw. 667cm^{-1} und C=O Peak bei 1683cm^{-1} . Die CO₂ Peaks sind Artefakte und können sich bei der Messung leicht durch den CO₂-Gehalt in der Raumluft verändern. Der C=O Peak weist hingegen auf eine Oxidation der Schmelze hin und es ist zu erkennen, dass die Intensität des Peaks bei höheren Temperaturen zunimmt.

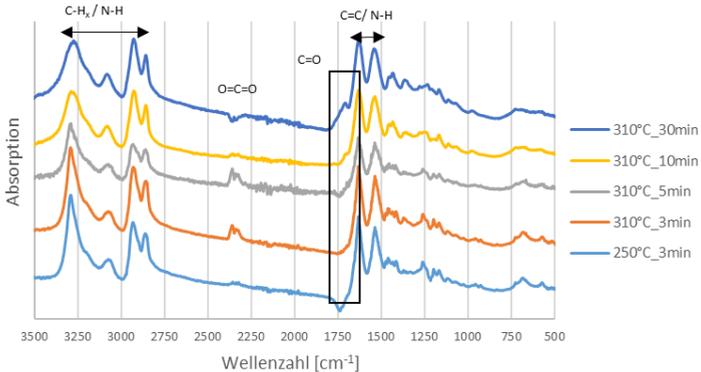


Abbildung 45. FTIR-Spektroskopie von oxidierten B3K Proben bei 250 °C und 310 °C und verschiedenen Auslagerungszeiten.

Bei der Recherche wurde eine Arbeit gefunden, in der die Oxidation unterhalb der Temperaturen des Verarbeitungsbereichs mit längeren Behandlungszeiten untersucht wird. Es kommt zu einer starken Schwarzfärbung, die sich auf die

mechanischen Eigenschaften und weitere Materialeigenschaften auswirkt [198].

Auf Grund der Oxidationsuntersuchungen kann daraus geschlossen werden, dass bei den verwendeten Polyamid6 Typen, insbesondere beim B3k auf die Oxidationsneigung in der Analyse geachtet werden muss und Temperatur, Atmosphäre und Messzeit dementsprechend gewählt werden müssen.

6.1.3 Rheologische Eigenschaften der Thermoplastschmelzen (PA6)

In diesem Unterkapitel wird das rheologische Verhalten in Bezug auf das Fließverhalten von kommerziellen PA6 Granulaten und Mischungen untersucht. Es werden PA6 Granulate für unterschiedliche Verarbeitungsprozesse von der Firma BASF verwendet. Jeder Fertigungsprozess benötigt ein spezifisches Prozessfenster für die Fließfähigkeit und den damit verbundenen Molekulargewichten. Beim Spritzguss ist eine hohe Fließfähigkeit zum Füllen von komplexen Werkzeugen bzw. kleiner Querschnitte hilfreich. Das scherverdünnende Verhalten unterstützt hier den Prozess, da bei hohen Scherraten die Viskosität deutlich niedriger als die Nullviskosität ist. Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, werden bei der Extrusion Materialien mit niedriger Fließfähigkeit verwendet, sodass die inneren molekularen Kräfte einer Verformung durch äußere Einflüsse entgegenwirken können.

In der Tabelle 34 wird eine erste Einteilung der Fließfähigkeit durch die Verarbeitungstechniken vorgenommen. Außerdem werden die Werte aus der Messung der Viskositätszahl mit einem Ubbelohde-Messgerät, siehe Kapitel 3.9, den

Literaturwerten aus den Datenblättern gegenübergestellt. Die Viskositätszahl gilt als Maß für die Molmasse und wird durch die Lösungsmittel-Viskosimetrie bei Raumtemperatur bestimmt.

Die Messwerte stimmen bis auf kleinere Messungenauigkeiten mit den Literaturwerten überein. Beim B3K wird eine niedrige Viskositätszahl von 147 ml/g gemessen, was auf eine niedrige Molmasse und damit hohe Fließfähigkeit der Schmelze hinweist. Bei Ultramid B40L beträgt die Viskositätszahl 262 ml/g. Beim Granulat B50L wird eine Viskositätszahl von 316 ml/g gemessen. Bei B40L und B50L kann daher davon ausgegangen werden, dass auf Grund der höheren Viskositätszahl, die Molmasse höher ist und daher die Fließfähigkeit niedriger ausfällt.

Tabelle 34. Viskosität nach Verwendung und Viskositätszahl von kommerziellen PA6 Polymeren (Handelsname Ultramid) und Mischungen.

Name	Einsatz/ Bemerkung	Fließfähigkeit	Viskositätszahl		
			Analyse	Literatur	Quelle:
			ml/g	ml/g	
B3K	Spritzguss	hoch	147	150	[188]
B40L	Spritzguss/ Extrusion	mittel	262	240 - 260	[189, 199]
B50L	Extrusion	niedrig	316	320	[190]
AC75	75% B3K, 25% B50L	hoch	170	/	/
AB66	67% B3k, 33% B40L	hoch	171	/	/

Da das B3K Granulat in Vorversuchen nicht extrudiert werden kann, werden verschiedene Mischungen mit hohem An-

teil B3K und niedrigem Anteil von B40L und B50L hergestellt. Bei der Viskositätszahl werden für die Mischung AC75, mit 75 % B3K und 25 % B50L, eine Viskositätszahl von 170 ml/g und bei der Mischung AB66, mit 66 % B3k und 33 % B40L, eine Viskositätszahl von 171 ml/g gemessen. Die Viskositätszahlen sind auf Grund des hohen Anteils B3K sehr nahe an den Werten des reinen B3K Granulats.

Da die Viskositätszahl nur ein Maß für die Molmasse wiedergibt und keine Aussage über das Fließverhalten der Schmelze getroffen werden kann, muss das rheologische Verhalten der Schmelze näher untersucht werden. Vorversuche mit einem Rotationsrheometer Physica MCR 301 (Platte-Platte) mit Ofen H-ETD400 von Anton Paar zeigten Probleme mit der Oxidation des PA6 Granulates, siehe Kapitel 6.1.2. Auch mit einer optimierten Vorbereitung und unter Verwendung eines N₂ Schutzgasofens bilden sich schwarze Ränder an den zu untersuchenden Proben aus, vergleichbar mit den Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften der Polymerschmelze in Kapitel 6.1.2.

Auf Grund der Oxidation wird das rheologische Verhalten der verschiedenen Polyamide mittels Schmelz-Volumenfließrate (MVR) und Schmelz-Massenfließrate (MFR) charakterisiert, siehe Kapitel 3.10. Oxidierte Reste von vorherigen Messungen können in der Schmelze und dem Extrudat optisch ausgeschlossen werden. Ein weiterer Vorteil des MVR Versuchs ist der Transfer von Erfahrungen in Extrusionsprozessen, da die Schmelze in der Anwendung, ähnlich wie im MVR Versuch, durch eine Düse gepresst wird und anschließend als Strang erkaltet.

Nachteil des MVR-Versuchs ist, dass nur die Fließeigenschaften als Einpunktwert charakterisiert werden, aber die

scherratenabhängige Viskosität unberücksichtigt bleibt. Es werden die Mittelwerte aus 3 Messwerten gebildet.

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der MVR Messungen für die Polymere B3K, B40L und B50L angegeben. Es werden zwei Serien gemessen, nach Norm bei 275 °C mit 5 kg Belastung und zum Vergleich mit einer Temperatur von 235 °C und 5 kg, die auch im Filamentextrusionsprozess verwendet wird.

Die Werte für MVR, MFR und die Schmelzdichte sind in Tabelle 20 aufgelistet. Der MVR bei 275 °C und 5 kg Belastung konnte für B3k nicht gemessen werden. Daher wird der Literaturwert von $160 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ verwendet [188]. Für B40L beträgt der MVR $55,3 \pm 1,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ und für B50L $23,2 \pm 0,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$. Bei der niedrigeren Messtemperatur von 235 °C, die nahe der Extrusionstemperatur liegt, beträgt der MVR für B3k $55,3 \pm 1,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, für B40L $5,8 \pm 0,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ und für B50L $3,1 \pm 0,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$.

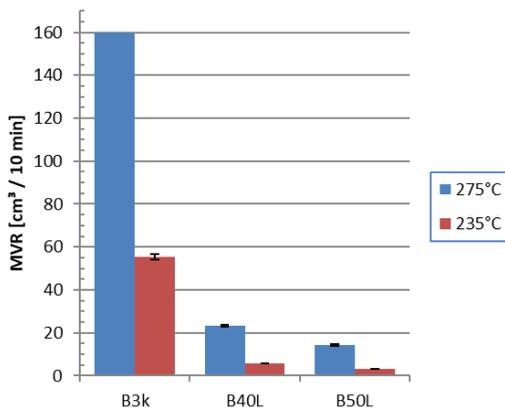


Abbildung 46. MVR Analyse der polymeren Ausgangsstoffe in Abhängigkeit der Prüftemperatur.

Tabelle 35. Zusammenfassung MVR, MFR, Dichte der Schmelze der polymeren Ausgangsstoffe in Abhängigkeit der Prüftemperatur.

Name	Prüftemperatur	Belastung	MVR	MFR	ρ_{Schmelze}
Einheiten	°C	kg	cm ³ /10min	g/10min	g/cm ³
B3k	275	5	160*		
	235	5	55,3 ±1,3	54,2 ±1,7	0,98 ±0,02
B40L	275	5	23,2 ±0,5	22,3 ±0,2	0,96 ±0,01
	235	5	5,8 ±0,1	5,7 ±0,0	1,00 ±0,01
B50L	275	5	14,2 ±0,4	13,9 ±0,4	0,98 ±0,01
	235	5	3,1 ±0,1	3,1 ±0,2	1,00 ±0,01

*Literaturwert [188]

Neben den Ausgangsmaterialien wurden vier Mischungen untersucht. Es wird versucht, den Anteil an B3K Polymer in den Mischungen zu erhöhen, um ein Filament mit hohen Fließeigenschaften herzustellen, das aber noch extrudiert werden kann. Die Mischungen werden kodiert. Dabei sind A= B3K, B= B40L, C= B50L und die zweistellige Zahl im Namen gibt den prozentualen Anteil an B3K an. Bei AC75 werden daher 75 % B3K und 25 % B50L verwendet. Die Ergebnisse aus den MVR-Versuchen sind in Abbildung 47 visualisiert.

Die Versuche werden ebenfalls bei 275 °C und 235 °C durchgeführt. Zum Vergleich werden die Werte für das B3K Granulat eingefügt. Für die Diskussion werden die Werte für MVR/ MFR und Schmelzdichte in der Tabelle 36 aufgelistet. In Abbildung 47 ist zu erkennen, dass die MVR-Werte bei 235 °C für AB66 bei 35,2 ±1,2 cm³/10 min und AC75 bei 34,7 ±1,3 cm³/10 min liegen. Bei 275 °C ist der MVR Wert

bei AC75 bei $156,2 \pm 5,8 \text{ cm}^3/10\text{min}$ höher als bei AB66 mit $125,8 \pm 8,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ und nahe an dem Wert für B3K mit $160 \text{ cm}^3/10\text{min}$.

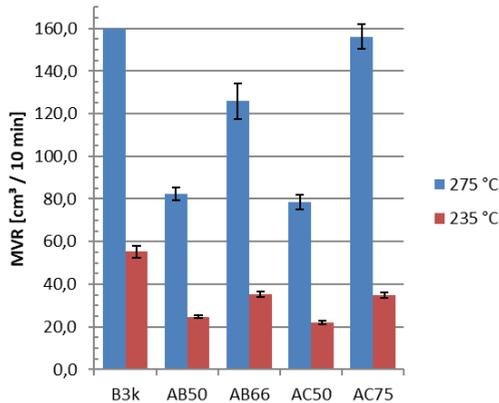


Abbildung 47. MVR Analyse der Polyamid-Mischungen in Abhängigkeit der Prüftemperatur und Vergleich mit B3K (A).

Tabelle 36. Zusammenfassung MVR, MFR, Dichte der Schmelze der Polyamid-Mischungen in Abhängigkeit der Prüftemperatur.

Name	Prüf-temperatur	Belas-tung	MVR	MFR	ρ_{Schmelze}
	°C	kg	$\text{cm}^3/10\text{min}$	$\text{g}/10\text{min}$	g/cm^3
AB50	275	5	$82,3 \pm 3,1$	$83,4 \pm 3,3$	$1,01 \pm 0,03$
	235	5	$24,8 \pm 0,5$	$24,5 \pm 0,6$	$0,99 \pm 0,01$
AB66	275	5	$125,8 \pm 8,4$	$124,0 \pm 4,1$	$0,99 \pm 0,03$
	235	5	$35,2 \pm 1,2$	$34,6 \pm 1,1$	$0,98 \pm 0,05$
AC50	275	5	$78,5 \pm 3,3$	$78,0 \pm 1,2$	$0,99 \pm 0,03$
	235	5	$21,9 \pm 0,7$	$22,0 \pm 0,3$	$1,00 \pm 0,03$
AC75	275	5	$156,2 \pm 5,8$	$155,3 \pm 5,6$	$0,99 \pm 0,01$
	235	5	$34,7 \pm 1,3$	$34,6 \pm 1,1$	$1,00 \pm 0,01$

Der MVR Wert für AC75 bei 235 °C ist deutlich niedriger als bei 275 °C. Daraus ergeben sich verschiedene Verarbei-

tungstemperaturen je nach geforderten Materialeigenschaften. Bei der Filamentextrusion sollte die Verarbeitungstemperatur niedrig sein (235 °C), damit die Schmelze eine geringe Fließfähigkeit aufweist. Bei der Infiltration des Faserrovings im Druckkopf hingegen, sollte die Verarbeitungstemperatur hoch sein, da eine hohe Fließfähigkeit die Infiltration begünstigt.

Auf Grund der fehlenden Informationen zur scherratenabhängigen Viskosität der Thermoplastschmelzen sowie Schwierigkeiten bei der Messung wegen des thermo-oxidativen Abbaus des PA6 (Kapitel 6.1.2), werden die Daten für Ultramid B3k aus der CMDB Stoffdatenbank (Version 3.5.3.70) der Firma SIMCON kunststofftechnische Software GmbH verwendet. Die scheinbare Scherrate wird mit Hilfe von Formel 22 berechnet. Ziel ist es, die Scherratenbereiche für die MFR/MVR Untersuchung aus diesem Kapitel, der Filamentextrusion in Kapitel 6.3.1 und dem 3D-Druck-Prozess aus Kapitel 6.3.2 und 6.3.3 zu berechnen und im Viskositätsdiagramm für B3k einzuzeichnen. Für die Berechnung der scheinbaren Scherrate muss der Volumenstrom V und der Düsenradius r ($r = \text{Düsendurchmesser} / 2$) bekannt sein. Für die MVR Messung kann der Volumenstrom in mm^3/s einfach umgerechnet werden. Für die Analyse des Extrusionsprozesses (Kapitel 6.3.1) wird der Massenstrom angegeben. Dieser muss nun mit Formel 23 in den Volumenstrom überführt werden. Als Schmelzdichte ρ_s werden die berechneten Werte aus der MVR Messung übernommen, siehe Tabelle 35 und Tabelle 36. Der Volumenstrom im 3D-Druck Prozess kann mit Hilfe der Formel 24 berechnet werden. Hierfür wird die Querschnittsfläche aus dem Slicer (Kapitel 6.2) mit der Fahrgeschwindigkeit multipliziert. Da

die Lagenhöhe LH und Breite W bei Raumtemperatur definiert werden, muss das Verhältnis aus Dichte bei Raumtemperatur durch die Schmelzdichte des Thermoplasten (AC75 Tabelle 36) ersetzt werden. Da die Dichte der Mischung AC75 bei Raumtemperatur nicht gemessen wurde, wird die Dichte von B3K (A) verwendet, da die Dichte von B3k (A) und B50L (C) mit $1,13 \text{ g/cm}^3$ aber gleich groß ist. Die so berechneten Volumenströme, der Düsenradius r und die berechnete scheinbare Scherrate werden in Tabelle 37 angegeben. Dabei ist zu beachten, dass die MVR Messung mit Ultramid B3k und der Mischung AC75, aber die Filamentextrusion und das 3D-Drucken nur mit AC75 durchgeführt werden. Zur Definierung eines jeweiligen Scherratenbereichs sind bei der MVR Messung die Verarbeitungstemperaturen von 235 °C als Unter- und 275 °C als obere Grenze angegeben. Als weitere Grenzen werden bei der Filamentextrusion die Schneckendrehgeschwindigkeit von $2,5 \text{ U/min}$ als untere und $7,5 \text{ U/min}$ als obere Grenze und beim 3D-Druck die Druckgeschwindigkeit von 25 mm/s als untere und 50 mm/s als obere Grenze verwendet. Die Druckgeschwindigkeit ist im Slicer mit 50 mm/s eingestellt, ist aber tatsächlich im Mittel geringer, da Beschleunigungs- und Abbremsbewegungen mit einbezogen werden müssen und hierfür 50% der eingestellten Druckgeschwindigkeit als untere Grenze als sinnvoll erscheint.

$$\dot{\gamma}_s = \frac{4}{\pi r^3} \dot{V} \quad \text{Formel 22}$$

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho_s} \quad \text{Formel 23}$$

$$\dot{V} = LH W v \frac{\rho}{\rho_s} \quad \text{Formel 24}$$

Tabelle 37. Berechnung der scheinbaren Scherrate im MVR Versuch, Filamentextrusion und 3D-Druck mit PA6 Filament

Versuch	Temperatur	weitere Prozessparameter	Düsenradius	Volumenstrom \dot{V}	scheinbare Scherrate
Einheit	°C		mm	mm ³ /s	1/s
MVR (B3k)	235	5kg Belastung	1,0475	92,2	102
	275	5kg Belastung	1,0475	266,7	295
MVR (AC75)	235	5kg Belastung	1,0475	57,8	64
	275	5kg Belastung	1,0475	260,3	288
Filamentextrusion (AC75)	235	2,5 U/min Schnecken-drehzahl	2	35,7	6
	235	5 U/min Schnecken-drehzahl	2	88,4	14
	235	7,5 U/min Schnecken-drehzahl	2	144,6	23
3D-Druck mit AC75 Filament	295	v = 25 mm/s, LH = 0,2mm, W = 0,4mm	0,2	4,6	363
	295	v = 50 mm/s, LH = 0,2mm, W = 0,4mm	0,2	2,3	727

Anhand der berechneten Werte für die scheinbare Scherrate ist zu erkennen, dass diese bei der Filamentextrusion mit dem Intervall von 6 bis 23 1/s sehr niedrig sind auf Grund des großen Düsenradius. Beim 3D-Drucken hingegen ist die scheinbare Scherrate mit dem Bereich von 363 bis 727 1/s relativ groß. Bei der MVR Messung ist die scheinbare Scherrate mit 102 bis 295 1/s geringer als beim 3D-Druck. Die unterschiedlichen Volumenströme müssen hier natürlich mit einbezogen werden, wobei der Radius mit dem Exponenten 3 in der Formel 22 einen größeren Einfluss hat.

In Abbildung 48 werden die Bereiche mit unteren und oberen Grenzen der berechneten scheinbaren Scherrate in die Daten der scherratenabhängigen Viskosität für B3k eingezeichnet, auch wenn diese teilweise für AC75 berechnet sind. Es ist zu erkennen, dass die Filamentextrusion im Bereich der Nullviskosität, die MVR Messung und der 3D-Druck mit PA6 Filament im Übergangsbereich zum scherverdünnenden Verhalten einzuordnen sind. Für den Extrusionsprozess kann die Einordnung der Polymere und Mischungen über die Viskositätszahlen verwendet werden. Der MVR Wert für AC75 und B3k ist bei 275 °C gleich groß und befindet sich hier im Bereich des scherverdünnenden Verhaltens. Bei 235 °C ist hier der Unterschied beim MVR Wert größer, da sich der Übergang zum scherverdünnenden Verhalten bei geringeren Temperaturen zu niedrigeren Scherraten hin verschiebt.

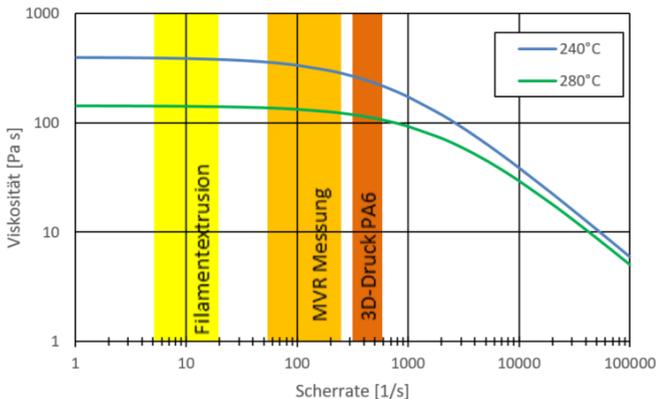


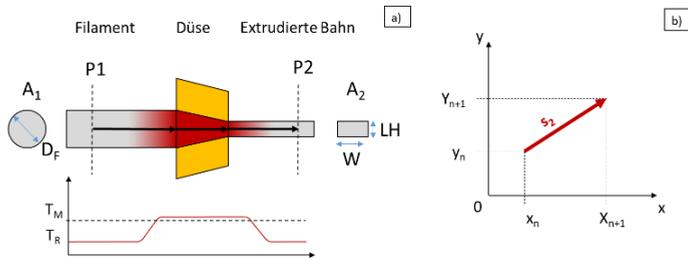
Abbildung 48. Darstellung des Viskositätsverlaufes von B3k bei 240 °C und 280 °C in Abhängigkeit der Scherrate. Bereiche für die scheinbare Scherrate werden für die Extrusion, MVR Messung und den 3D-Druck mit den PA6 Filamenten mit eingezeichnet

6.2 Analyse des Slicing-Prozesses und Bildung des Massenstrommodells

Als Slicer wird in dieser Arbeit die kommerzielle Software Simplify3D verwendet. Der Slicer zerlegt die STL-Datei in einzelne Schichten und berechnet die Ablegepfade für den aufgeschmolzenen Kunststoff. Es gibt leider kaum Informationen, wie der Slicer die Extrusionswerte berechnet. Im Folgenden soll auf eine Modellbildung eingegangen werden, die annimmt, dass in Simplify3d die abgelegte Bahn als rechteckiger Querschnitt verwendet wird. Diese Annahme wird in der 3D-Druckcommunity immer wieder diskutiert und wird daher in diesem Kapitel mittels eines Massenstrommodells evaluiert.

Das Massenstrommodell wird in Abbildung 49a und die Länge S_2 in Abbildung 49b visualisiert. In der Abbildung 49a ist zu sehen, dass das Filament (links) in eine beheizte Düse geführt wird, wobei durch die kleinere Düsenöffnung am Auslass der Querschnitt sich verjüngt und den abgelegten Strang durch diesen bestimmt. Es wird hier auf eine vereinfachte Darstellung zurückgegriffen. Das Filament wird in der Düse aufgeschmolzen und als Bahn abgelegt. Für die Modellbildung werden nur die zwei Punkte P1 und P2 betrachtet und die Düse als Blackbox angenommen. Der Prozess des Aufheizens und Abkühlens wird vernachlässigt. Bekannt sind der Querschnitt des runden Filaments und die angenommene rechteckige Querschnittsfläche nach der Ablage. Das Modell nimmt einen konstanten Massenstrom an, d. h. der Massenstrom an P1 und P2 ist gleich groß. Es wird außerdem angenommen, dass der Kunststoff sich beim Aufheizen nicht verändert (z. B. Bildung von Gasblasen) und somit die Dichte vor und nach der Düse konstant ist. An den

Punkten P1 und P2 hat der Kunststoff eine Temperatur ähnlich hoch der Raumtemperatur. Außerdem wird davon ausgegangen, dass das System ideal steif ist, d. h. wenn am P1 die Materialzuführung gestoppt wird, dann wird am Punkt P2 kein Material mehr herausgedrückt. In der Realität treten hier jedoch Verzögerungen durch den Druck in der Düse auf und müssen mit passenden Beschleunigungswerten bzw. der Linear-Advance-Funktion in der Firmware angepasst werden.



$$A_1 = \frac{D_F^2}{4} \pi \quad \dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad A_2 = LH W \quad S_2 = \sqrt{(x_{n+1} - x_n)^2 + (y_{n+1} - y_n)^2}$$

Abbildung 49. a) Schematische Darstellung des Slicermodells mit rundem Filament vor und rechteckiger Bahn nach der Düse, Darstellung des Temperaturverlaufes und relevanter Formeln für die Massenerhaltung, Querschnittsfläche Filament und Querschnittsfläche rechteckige abgelegte Bahn. b) Berechnung der Druckkopfbewegungslänge S_2 mittels Satz des Pythagoras zwischen zwei Punkten (P_n und den darauffolgenden Punkt P_{n+1}) in der XY-Schicht

In Abbildung 49b ist zu sehen, dass in einer ebenen Schicht die Strecke zwischen zwei Punkten mit Hilfe des Satzes des Pythagoras berechnet werden kann. Der Slicer zerlegt die Außenkontur in kleine Strecken und gibt die jeweiligen Eckpunkte in Form von Koordinaten im G-Code an. Durch den

G-Code drehen die Motoren in die jeweilige Position und der Extrudermotor führt das Filament in den Druckkopf, um das Material aufzuschmelzen und abzulegen. Die zu fahrende Strecke des Extrudermotors ist abhängig von der zurückgelegten Strecke zwischen den zwei Punkten und kann somit berechnet werden.

Im Folgenden werden die Randbedingungen und Annahmen durch Formeln näher beschrieben. Formel 25 beschreibt die konstanten Massenströme vor und nach der Düse an den Punkten P1 und P2. In Formel 26 sind die Massenströme in Volumenströme und die jeweiligen Dichteumgerechnet. Der Volumenstrom hingegen kann mittels Querschnitt und Fließgeschwindigkeit beschrieben werden, siehe Formel 27. Die Geschwindigkeit kann wiederum in Strecke und Zeit aufgeteilt werden, siehe Formel 28. In Formel 29 werden die Annahmen des ideal steifen Systems, also $t_1 = t_2$ und die unveränderte Dichte des Polymer mit $\rho_1 = \rho_2$ eingefügt. Es ergibt sich daher eine Abhängigkeit der beiden Strecken S_1 und S_2 in Abhängigkeit der Querschnittsflächen des Filaments A_1 und der abgelegten Bahn A_2 . Die Strecke S_1 ist dabei die Länge an Filament die in den Druckkopf gefördert wird und S_2 ist die Strecke zwischen zwei Punkten (P_n und P_{n+1}) in der Material abgelegt werden soll. Die jeweiligen Terme sind in Formel 30 zu sehen. Das Verhältnis der Querschnittsflächen kann als Faktor F_A zusammengefasst werden, so wie Strecke S_2 . Da einige Annahmen wie die unveränderte Dichte und der Filamentquerschnitt zu einer Änderung der tatsächlichen Extrusionsmenge führen können, wurde der Extrusionsmultiplier EM mit integriert. Eine Feineinstellung kann so durch Druckversuche durchgeführt werden [200].

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 . \quad \text{Formel 25}$$

$$\dot{V}_1 \rho_1 = \dot{V}_2 \rho_2 . \quad \text{Formel 26}$$

$$A_1 v_1 \rho_1 = A_2 v_2 \rho_2 . \quad \text{Formel 27}$$

$$A_1 \frac{S_1}{t_1} \rho_1 = A_2 \frac{S_2}{t_2} \rho_2 . \quad \text{Formel 28}$$

$$S_1 = \frac{A_2}{A_1} S_2 . \quad \text{Formel 29}$$

$$S_1 = F_A * S_2 * EM \quad \text{Formel 30}$$

$$\text{Mit } F_A = \frac{LH W}{\frac{D_F^2 \pi}{4}} \text{ und}$$

$$S_2 = \sqrt{(x_{n+1} - x_n)^2 + (y_{n+1} - y_n)^2}$$

Als Ergebnis des Massenstrommodells ist der Zusammenhang von Filamentdurchmesser, Lagenhöhe, Breite und Extrusionsmultiplier sowie die Koordinaten zwischen zwei Punkten erschlossen worden.

Im Folgenden wird das Massenstrommodell für drei einfache Geometrien evaluiert. Es wird eine Platte mit der Kantenlänge 20mm gewählt, die eine ähnliche Größe wie gängige Testwürfel hat. Neben einer großen Platte mit Kantenlänge 180 mm, wurde eine Scheibe mit 180 mm Durchmesser überprüft, siehe Abbildung 50.

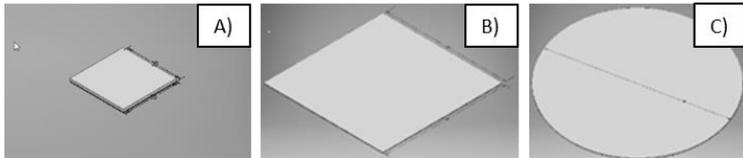


Abbildung 50. Geometrien für die die Überprüfung des Slicermodells: A) Rechteck 20 x 20 x 1 mm³ b) Rechteck 180 x 180 x 1 mm³ c) Scheibe Ø 180 mm x 1mm.

Für das Slicing werden die STL-Dateien importiert und die Slicerparameter wie folgt eingestellt: $D_F = 2,5$ mm; $LH = 0,2$ mm; $W = 0,4$ mm, $EW = 1$ mm. Die Auswertung erfolgt lediglich am äußeren Perimeter der ersten Lage. Anschließend werden die G-Codes in Excel importiert, die jeweiligen E-Komponenten mit dem Massenstrommodell berechnet und mit den E-Komponenten des Slicers in Tabelle 38 verglichen. Die E-Komponente ist auf 4 Nachkommastellen genau berechnet um Rundungsfehler zu analysieren.

Tabelle 38. Ergebnisse der Gegenüberstellung von E-Werten mit dem Slicer und mit dem Massenstrommodell berechnet.

Bezeichnung	Einheit	Rechteck klein	Rechteck groß	Scheibe
Abmessungen	mm	20 x 20 x 1	180 x 180 x 1	Ø 180 x 1
Anzahl Segmente	1	4	4	187
Verwendete Filamentlänge	mm	1,3	11,7	9,2
E-Komponente Slicer	mm	1,2777	11,7081	9,1951
E-Komponente Berechnet	mm	1,2777	11,7081	9,1951
Abweichung	%	0	0	0

Das Ergebnis der Tabelle 38 ist, dass die E-Werte aus dem Massenstrommodell im Vergleich zu den Berechnungen des Slicer keine Abweichungen aufweisen. Es wird im G-Code außerdem die verwendete Filamentlänge angegeben. Die Werte sind sehr klein, addieren sich aber je nach Aufbau und Größe des zu druckenden Bauteils. Der Slicer gibt die E-Komponente auf 4 Nachkommastellen genau an, auf Grund der kleinen Bahnquerschnitte und der möglichen kleinen Bahnlängen S_2 . Die E-Komponente wird daher nicht gerundet.

Durch das Modell ist ersichtlich, dass sich der Querschnitt der abgelegten Bahn als Rechteck mit LH und W als Kantenlängen berechnen lässt und der Materialextrusionmultiplier ME für die Feineinstellung nutzbar ist. Der Filamentdurchmesser D_F stellt sich als wichtigster Parameter heraus, da er durch die Qualität des Filaments maßgeblich die Qualität des Bauteils beeinflussen kann. So können kleine Änderungen des Filamentdurchmessers auf Grund der quadratischen Funktion große Änderungen hervorrufen.

6.3 Filamentextrusion

Der Prozess der Filamentextrusion in Abbildung 51 gliedert sich in drei Schritte. Der Vorbehandlung, die Extrusion und die Nachbehandlung. In der Vorbehandlung werden die Polymergranulate getrocknet und nach Zusammensetzung gemischt. Bei der Filamentextrusion wird ein Desktopgerät verwendet. In der Nachbehandlung wird das Filament getrocknet und der Durchmesser überprüft. Die häufigen Trocknungsschritte werden benötigt, um bei jedem Teilprozess die starke Feuchtigkeitsaufnahme bei Polyamid 6 zu vermeiden.

Für die Herstellung der Filamente wird ein NEXT 1.0 Advanced Filamentextruder der Firma 3devo verwendet. Der Filamentextruder wird durch eine Messingdüse mit einer Düsenöffnung von 4 mm optimiert, da die originale Stahldüse die Temperatur schlechter leitet und es zu Anhaftungen des Extrudats am Düsenausgang bei niedrigen Temperaturen kommt. Dies führt zur unregelmäßigen Oberfläche bzw. zum Abbruch des Extrusionsvorgangs. Die Extrudertemperatur wurde durch Vorversuche auf ein Minimum von 240 °C bei allen 4 Heizelementen festgelegt.

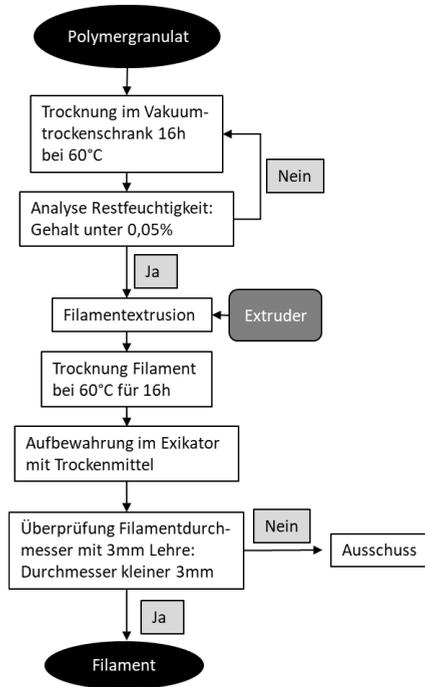


Abbildung 51. Schematische Darstellung der Filamentextrusion.

Bei höheren Temperaturen ist die Filamentextrusion auf Grund der höheren Fließfähigkeit deutlich schwieriger. Der Durchmesser wird im Interface des Extruders auf $D = 2,8 \text{ mm}$ für B40L und auf $D = 2,5 \text{ mm}$ für AC75 eingestellt. Der Automatikmodus regelt den Abzug, um einen konstanten Durchmesser zu erhalten. Die Kühlung ist in der Regel auf 40 % und die Schneckendrehzahl auf 5 U/min eingestellt. In Kapitel 6.3.1 werden die Luftkühlung und Schneckendrehzahl überprüft, um die Qualität des Filaments zu erhöhen. Die Filamente werden mit der Automatik Spooling Funktion auf Spulen mit Abmessungen $200 \times 100 \times 60 \text{ mm}^3$

aufgespult. Anschließend werden die Filamente für 16h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet und in einem Exsikkator mit Silicagel gelagert. Die Filamentqualität wird mit einer 3 mm Lochlehre überprüft und fehlerhafte Stellen herausgenommen.

6.3.1 Optimierung des Extrusionsprozesses und Einfluss auf den Filamentdurchmesser

Durch Versuche werden die drei wichtigsten Einflussgrößen für den Extrusionsprozess bestimmt und untersucht. Dazu gehören die Extrudertemperaturen der vier Heizelemente, die Lüfterleistung zum Kühlen des extrudierten Filaments und die Extrusionsgeschwindigkeit. Die Abzugsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Filamentdurchmesser und der Extrusionsgeschwindigkeit. Auf Grund der kontinuierlichen Messung des Filamentdurchmessers durch einen optischen Sensor findet eine aktive Anpassung der Abzugsgeschwindigkeit durch eine PID-Regelung statt.

Wie in Abbildung 46 und Abbildung 47 gezeigt wird, werden bei niedrigeren Temperaturen die Fließeigenschaften reduziert, was in Kombination mit einer schnelleren Abkühlung zu einer höheren Qualität des Filaments führt. Versuche zeigen, dass bei höheren Extrusionstemperaturen keine Filamentextrusion durchführbar ist und die Schmelze wegen der höheren Fließfähigkeit abtropft. Die Temperatur wird bei allen vier Heizelementen auf 240 °C eingestellt, da bei niedrigeren Temperaturen kein Material mehr gefördert wird.

Der Filamentdurchmesser wird mittels Messschieber und einer Lehre mit 3 mm Öffnung und 10 mm Länge der Boh-

rung überprüft. Dabei wird festgestellt, dass sich der Filamentquerschnitt eher oval als rund ausbildet. Hier könnte die 90° Umlenkung der Schmelze nach der Plastifizierung der Extruderschnecke eine Rolle spielen. Diese Umlenkung wird nicht geheizt und kann zu einem asymmetrischen Abkühlen der Schmelze führen. Um bei der späteren Verwendung im Druckkopf eine Hinderung der Filamentzufuhr zu vermeiden, wird der Durchmesser von 2,85 mm auf 2,5 mm in den Einstellungen des Extruders verringert.

Wie in Kapitel 6.2 gezeigt wird ist in der Additiven Fertigung eine konstante Querschnittsfläche entscheidend für einen gleichbleibenden Bahnquerschnitt. Sie ist damit der wichtigste Parameter für die Beurteilung der Filamentqualität. Zur Untersuchung der Extrusionsgeschwindigkeit werden am Extruder Werte von 2,5 U/min, 5 U/min und 7,5 U/min untersucht. Dabei wird die Ausstoßmenge $m_{\text{extrusion}}$ in g / min und die Extrusionslänge $L_{\text{extrusion}}$ in mm/min anhand von jeweils 5 extrudierten Strängen im Zeitintervall von 1 min ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Abbildung 52a und Abbildung 52b dargestellt.

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass die Ausstoßmenge bzw. Extrusionslänge direkt proportional mit der Extrusionsgeschwindigkeit zusammenhängt. Bei näherer Betrachtung der jeweiligen Werte ist ersichtlich, dass das AC75 Polymer eine höhere Ausstoßmenge aufweist als das B40L. Dies lässt sich mit der höheren Fließeigenschaft erklären, welche weniger Gegendruck im Extruder aufbaut und somit weniger Rückströmungen ermöglicht. Die Standardabweichungen werden bei 7,5 U/min höher, da die höhere Extrusionsgeschwindigkeit das zuschneiden der einzelnen Stücke erschwert

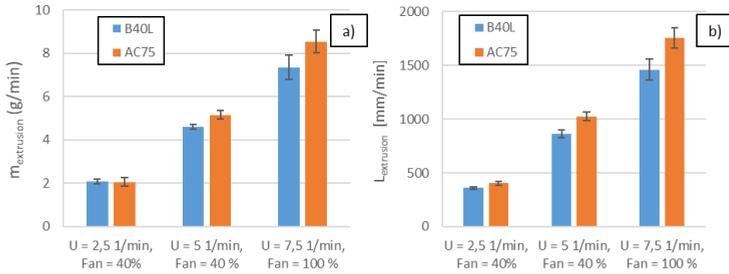


Abbildung 52. Untersuchung der a) Ausstoßmenge und b) der Extrusionslänge in Abhängigkeit der zwei verwendeten Polymere B40L und AC75 und der Extrusionsgeschwindigkeit.

Um den Filamentdurchmesser der extrudierten Stränge einfacher analysieren zu können, wird mit Hilfe der Dichte ρ , für B40L $1,14 \text{ g/cm}^3$ und für AC75 $1,13 \text{ g/cm}^3$ (Wert von B3K) und der gemessenen Ausstoßmenge und Extrusionslänge der Durchmesser der Querschnittsfläche mit der Formel 31 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt.

$$D_{\text{berechnet}} = \sqrt{\frac{m_{\text{extrusion}}}{L_{\text{extrusion}} \rho \pi}} \quad \text{Formel 31}$$

Es ist ersichtlich, dass der berechnete Durchmesser des B40L Filaments näher beim vorgegebenen Durchmesser von 2,5 mm liegt als AC75. Bei beiden Materialien wird der Automatikmodus des Filamentextruders mit einem Durchmesser von 2,5 mm verwendet. Der berechnete Durchmesser nimmt bei zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit ab, wobei er bei AC75 niedriger ist als bei B40L. Die Standardabweichung ist bei AC75 auch deutlich höher, was auf

große Schwankungen im Querschnitt schließen lässt. Eine Fehlerquelle kann hier das Messsystem zur Regelung der Abzugsgeschwindigkeit sein, da dieses den Durchmesser nur von einer Seite misst und bei einem elliptischen Querschnitt, der um 90° gedrehte Durchmesser nicht erfasst wird. Unterschiede in den zwei Filamenten ergeben sich auch aus der Zusammensetzung. So wird in Kapitel 6.1.3 die die Fließfähigkeit analysiert. AC75 weist eine höhere Fließfähigkeit im Vergleich zu B40L auf. Damit sinkt aber auch der innere Widerstand gegen die Verformung nachdem das Material die Düse verlassen hat. Dies ist aber notwendig um eine Infiltration mit dem Roving zu erreichen. Es müssen Lösungen gefunden werden, um die Qualität (konstanter, runder Querschnitt) so zu erhöhen, dass das Filament im Prozess nutzbar wird.

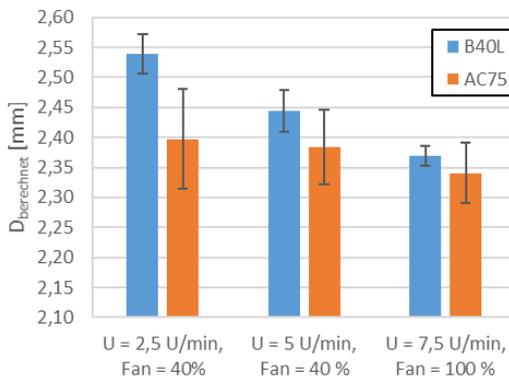


Abbildung 53. Darstellung des theoretischen Durchmessers der extrudierten Stränge

Die Abweichung vom idealen runden Querschnitt und die Schwankungen werden durch Druckversuche untersucht.

Hierfür werden Probenkörper für Biegeversuche gedruckt. Dabei wurde festgestellt, dass beim AC75 Polymer die Querschnitte der einzelnen gedruckten Bahnen stark voneinander abweichen. Im Bauteil lässt sich dies makroskopisch durch unterschiedlich helle/ dunkle Bereiche erkennen, da hier das Licht anders gebrochen/ reflektiert wird, siehe Abbildung 54. Das Brim wird verwendet, um eine bessere Anhaftung durch eine größere bedruckte Fläche für die erste Lage zu ermöglichen.

Zum Verständnis der Porenentstehung werden Filamentproben mit Messpunkten im Abstand von 10 mm analysiert. Die Ergebnisse für B40L und AC75 werden mit einem kommerziellen Filament FF12 (Formfutura, PA12) in Abbildung 56 verglichen.

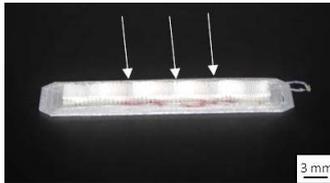


Abbildung 54. Gedruckte Biegeprobe aus AC75 mit Brim. Pfeile markieren Stellen mit erhöhter Porosität.

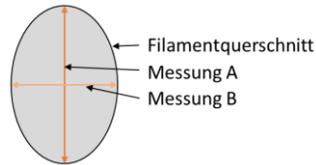


Abbildung 55. Vermessung des Filamentquerschnitts.

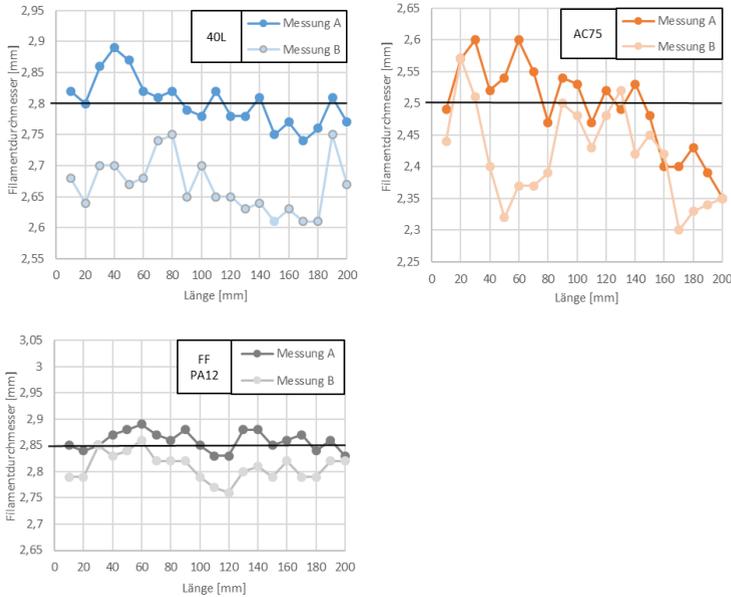


Abbildung 56. Analyse Filamentdurchmesser für B40L, AC75 und FF PA12. Die schwarze Linie stellt jeweils den Zieldurchmesser dar. Bei B40L wird dieser am Filamentextruder auf 2,8 mm und bei AC75 auf 2,5 mm eingestellt. Das FF PA12 ist ein Filament mit 2,85 mm Durchmesser.

Es ist zu erkennen, dass sich B40L stark in Messung A und B unterscheidet und dass bei AC75 die Unterschiede zwischen den Messungen A und B unregelmäßig sind. Bei FF12 liegen die Durchmesser näher beieinander.

Die Messungen A und B werden in die kreisförmige Querschnittsfläche und die Ovalität überführt, siehe Abbildung 57. Die Querschnittsfläche ist bei FF12 fast konstant, bei B40L etwas unregelmäßig und bei AC75 stark unregelmäßig. AC75 weist eine fallende Tendenz auf, was bedeutet, dass weniger Material extrudiert wird als zu Beginn des

Filaments. Bei der Ovalität, als Abweichung vom Kreisquerschnitt definiert, ist zu erkennen, dass diese bei FF12 relativ konstant bei ca. 2 % liegt, während die Ovalität bei B40L deutlich stärker ist und bei AC 75 stark schwankt. Die Abweichungen vom Mittelwert werden in Tabelle 39 aufgelistet und bestärken die vorher gemachten Aussagen zum Filamentdurchmesser.

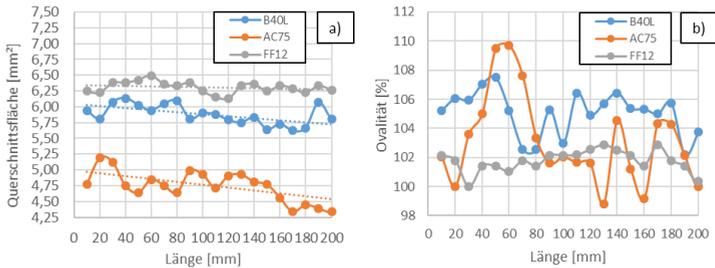


Abbildung 57. Querschnittsfläche und Ovalität der Filamentproben B40L, AC75, FF12.

Tabelle 39. Ergebnisse der Filamentquerschnittsanalyse für B40L, AC75 und FF12.

Parameter		Einheit	B40L	AC75	FF12
Durchmesser	Dmittelwert	mm	2,728	2,431	2,833
	Dmax	mm	2,890	2,600	2,875
	Dmin	mm	2,600	2,250	2,760
Querschnittsfläche	Amittelwert	mm ²	5,844	4,646	6,304
	Amax	mm ²	6,136	5,187	6,492
	Amin	mm ²	5,578	4,191	6,136
Ovalität	Omittelwert	%	105,12	102,94	101,79
	Omax	%	107,49	109,70	102,87
	Omin	%	102,18	97,17	100,00

Zur Untersuchung der Porosität im gedruckten Bauteil wird das vermessene Filament verdrukt und eine Fläche von 180 x 180 mm² mit Linien (Lagenhöhe 0,2 mm, Breite 1mm) im Abstand von 3 mm erzeugt. Anschließend wird pro Filament ein Bereich ausgewählt, um die Bahnen jeweils an 5 Positionen zu vermessen. Die Mittelwerte der gedruckten Bahnen sind in Tabelle 40 angegeben. Erkennbar ist, dass die Bahnen sich in der Breite abwechselnd unterscheiden. So weisen bei B40L die Bahnen a1 und a3 eine Breite von ~1,16 mm auf, die Bahnen a2 und a4 eine Breite von ~1,06 mm auf. Die Abweichung beträgt hier 8,6 %. Beim AC75 treten ebenfalls Paare von b1–b3 und b2–b4 auf. Die Abweichung beträgt hier aber 44,9 %. Die Poren in der gedruckten Biegeprobe des AC75 Filaments, siehe Abbildung 54 fallen daher deutlich stärker auf, da beim AC75 Filament die untersuchte Abweichung deutlich größer ist als beim B40L Filament.

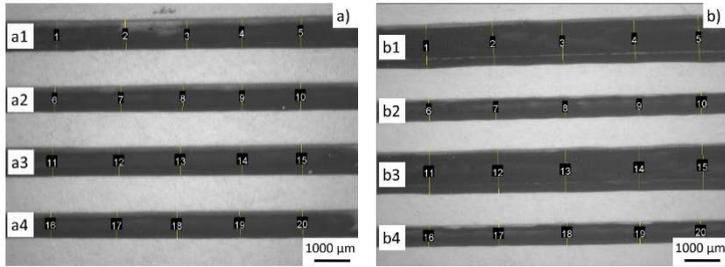


Abbildung 58. Stereomikroskopaufnahme gedruckter Linien aus a) B40L und b) AC75, um den Einfluss des schwankenden Filamentdurchmessers im Druckprozess zu analysieren.

Tabelle 40. Analyse der Breite der gedruckten Bahnen der Filamente B40L und AC75.

B40L		AC75	
Linie	Breite	Linie	Breite
	mm		mm
a1	1,17 ±0,031	b1	1,77 ±0,028
a2	1,05 ±0,044	b2	0,86 ±0,035
a3	1,16 ±0,057	b3	1,78 ±0,061
a4	1,07 ±0,021	b4	0,87 ±0,040

Die Qualität beider Filamente kann als ungenügend in Bezug auf eine konstante Querschnittsfläche angesehen werden, wobei die Abweichungen beim AC75 Filament deutlich größer sind als beim B40L. Die Erklärung ist die schlechte Extrudierbarkeit von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht/hohem Fließfähigkeit. Diese Typen werden in der Regel für das Spritzgießen verwendet und nicht für die Extrusion. Um die hergestellten Filamente in der Additiven Fertigung von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen verwenden zu können, wird am Druckkopf ein Überlauf und eine große Schmelzkammer integriert, um hier einen Puffer zu erzeugen.

6.3.2 Additive Fertigung mit den extrudierten PA6 Filamenten mit niedriger Fließfähigkeit

Zur Herstellung der gedruckten Prüfkörper aus den hergestellten Filamenten wird ein i3berlin der Firma Laydrop verwendet, siehe Abbildung 59. Als Druckkopf wird ein E3D Titan Aero Druckkopf für 2,85 mm Filament mit einer 0,4 mm Messingdüse verwendet. Als Druckbett dient eine 1 mm Kohlenstofffaserplatte der Firma Fiberthree. Die Druckfläche ist mit PVA-Kleber der Marke UHU bestrichen. Als Firmware wird die Marlin-Version der Firma Laydrop an den Druckkopf angepasst und die Parameter mittels PID-Autotune für die Hotendheizung eingestellt.

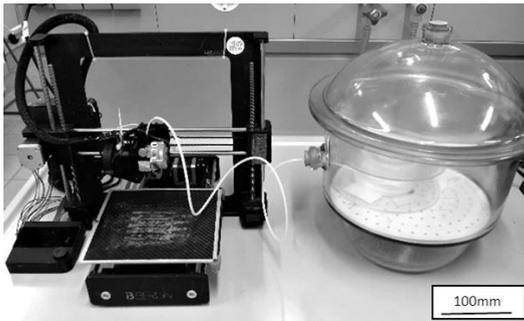


Abbildung 59. 3D-Drucker i3 Berlin mit Exsikkator für Lagerung der Filamente ohne Luftfeuchtigkeit.

Die Parameter werden im Slicer Simplify 3d (v3.1) eingestellt. Die verwendeten und variierten Parameter sind in Tabelle 41 angegeben. Nach dem Slicen wird der G-Code mittels SD-Karte vom Drucker verarbeitet.

Tabelle 41. Parameter für die Slicersoftware.

Parameter	Einheit	Anmerkungen
Extrusions Multiplier (EM)	1	kalibriert nach [200]
Hotendtemperatur	°C	im Bereich [250;300]
Kühlung	%	im Bereich [0;100]
Druckgeschwindigkeit	mm/s	im Bereich [10;60]
Länge Retraction	mm	1,4 mm bei 50 s/mm
Infill	%	50 , für Kalibrierung 95
Perimeter	1	2
Breite	Mm	0,4

Die Analyse der Slicerparameter (Kapitel 6.2) zeigt, dass der Filamentdurchmesser entscheidend für die abgelegte Menge ist. Dazu muss vor dem Fertigen von Probenkörpern die Extrusionsmenge kalibriert werden. Hierfür wird der Triffid Hunter Calibration Guide verwendet [200], in dem ein Würfel mit Kantenlänge $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ und 95 % rechtwinkligen Infills (rectangular Infill) verwendet wird, womit die Poren/freien Räume zwischen den abgelegten Strängen überprüft werden. Zu Beginn wird die Förderung des Extruders kalibriert, sodass die vorgegebenen 100 mm auf 0,05 % genau erreicht werden. Im Slicer wird der verwendete Filamentdurchmesser, die Lagenhöhe und Breite eingestellt. Als Einstellgröße dient der Extrusionsmultiplier. Der Zusammenhang ist in Formel 30 in Kapitel 6.2 erläutert. In Abbildung 60 wird dies für das B40L Filament durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass bei niedrigem Extrusionsmultiplier Poren in der Oberfläche sichtbar sind. Der Extrusionsmultiplier wird so erhöht, dass diese beim Würfel mit 95 % Infill nur noch schwach zu erkennen sind. Für die mechanische Untersuchung kann anschließend der Infillgehalt auf 100 % gestellt werden und somit eine Überextrusion vermieden werden.

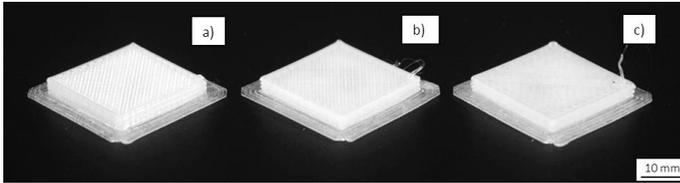


Abbildung 60. Testwürfel für EM Kalibrierung aus B40L, links 0,6 Mitte 0,8 rechts 1. Links größere Poren, Mitte gleichmäßige Ablage, rechts keine Poren und Überextrusion.

6.3.3 Mechanische Eigenschaften der Polyamid 6 Probekörper

Probekörper aus reinen thermoplastischen Filamenten werden nun in diesem Kapitel untersucht [201]. Somit kann das Verhalten von Poren auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden, die auf Grund des schwankenden Filamentdurchmessers entstehen, siehe Kapitel 6.3.1.

Zur Untersuchung der Lagenanbindung werden Zugversuche mit Orientierung in Z-Richtung durchgeführt. Durch eine Kalibrierung vorab wird der Extrusionsmultiplikator eingestellt und anschließend die Temperatur für die Proben variiert. Jede Probe wird einzeln gedruckt und im trockenen Zustand geprüft. Anhand der Ergebnisse ist ersichtlich, dass bei höheren Temperaturen die Lagenanhaftung größer wird, siehe Abbildung 61.

Beim B40L lässt sich diese von $11,4 \pm 0,9$ MPa bei 265°C auf $30,6 \pm 7,7$ MPa bei 295°C erhöhen. Bei AC75 beträgt die Z-Festigkeit $4,0 \pm 0,5$ MPa bei 265°C und $9,6 \pm 3,5$ MPa bei einer Drucktemperatur von 295°C . Die höhere Festigkeit des B40L Filaments lässt sich mit der Filamentqualität erklären, die in Kapitel 6.3.1 untersucht wird.

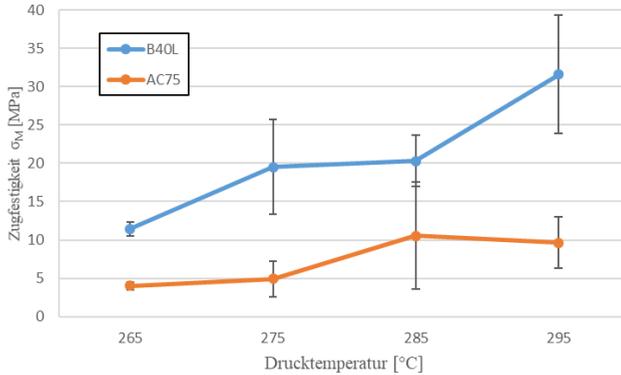


Abbildung 61. Zugfestigkeit in z-Richtung in Abhängigkeit der Drucktemperatur des B40L und AC75.

Es wurde erst eine Probenform mit einer breiteren Basis verwendet, siehe Abbildung 19a, um ein Umkippen beim Drucken vermeiden zu können. Darüber hinaus werden noch Proben aus B40L nach DIN EN ISO 527-2 mit der Probenform 1BA gedruckt. Der Vergleich ist grafisch in Abbildung 62 zu sehen. Bei beiden Serien wird jede Probe einzeln gefertigt. Es ist zu erkennen, dass nach Norm eine höhere Z-Achsenfestigkeit von $45,3 \pm 1,9$ MPa im Vergleich zu $30,6 \pm 7,7$ MPa mit der eigenen Probenform erreicht werden kann. Dies kann mit dem kleineren Probenquerschnitt nach DIN EN ISO 527-2 erklärt werden, da so die Druckzeit pro Lage kürzer ist und die darunterliegende Schicht weniger stark auskühlt. Die höhere Oberflächentemperatur führt zu einer höheren thermischen Anbindung und Zugfestigkeit in Z-Richtung.

Neben der Festigkeit in Z-Richtung werden auch die mechanischen Eigenschaften in 0° und 90° Richtung an getrockneten Proben untersucht, siehe Abbildung 63a und b. Dabei

wird der Probenkörper 1BA verwendet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 42 zusammengefasst. In der Abbildung 63a ist der E-Modul in Abhängigkeit der zwei Materialien und der Orientierung abgebildet. Der E-Modul für B40L in 0° Orientierung beträgt $2,4 \pm 0,49$ GPa und in 90° Orientierung $1,5 \pm 1,48$ GPa. Für AC75 beträgt er in 0° Orientierung $2,9 \pm 0,99$ GPa und in 90° Orientierung $2,0 \pm 0,96$ GPa.

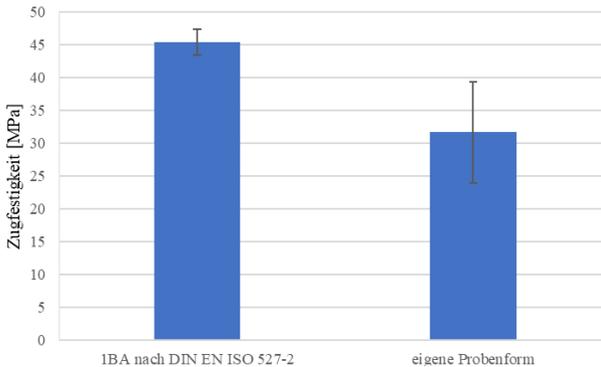


Abbildung 62. Vergleich der Z-Proben: Zugfestigkeiten aus DIN EN ISO 527-2 und eigene Probenformen, B40L Filament und einer Drucktemperatur von 295 °C.

In Abbildung 63b ist die Zugfestigkeit für beide Materialien in Abhängigkeit der Druckorientierung abgebildet. Für B40L beträgt die Zugfestigkeit in 0° Orientierung $68,6 \pm 1,57$ MPa und in 90° Orientierung $57,1 \pm 4,83$ MPa. Für AC75 beträgt die Zugfestigkeit in 0° Orientierung $57,7 \pm 3,94$ MPa und in 90° Orientierung $22,7 \pm 11,62$ MPa. Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung im trockenen Zustand zeigen im Vergleich zu den Eigenschaften der Ausgangsstoffe laut Datenblatt, siehe Tabelle 24, dass der

E-Modul und die Festigkeit bei den 3D-gedruckten Probenkörpern niedriger sind. Laut Datenblatt erreicht B3k eine Zugfestigkeit von 85 MPa und B50L eine Zugfestigkeit von 90 MPa. Beim E-Modul erreichen B3k 3,1 GPa und B50L 3 GPa. Es kann erwartet werden, dass die Zugfestigkeit und der E-Modul von B40L in diesen Bereichen liegt. Die Abweichung der Eigenschaften aus den Datenblättern und gemessen an den 3D-gedruckten Proben könnte mit der eingedruckten Porosität auf Grund des schwankenden Filamentquerschnitts erklärt werden, siehe Kapitel 6.2 und Kapitel 6.3.1. Es zeigt sich daher, dass der Filamentdurchmesser entscheidend für die Bauteilqualität (Porosität) und die mechanischen Eigenschaften ist.

Tabelle 42. Ergebnisse Zugversuche an gedruckten Polymerproben mit B40L und AC75 Filamenten.

Polymer	Orientierung	E-Modul	Zugfestigkeit
		GP]	MPa
B40L	0°	2,4 ±0,49	68,6 ±1,57
	90°	1,5 ±1,48	57,1 ±4,83
AC75	0°	2,9 ±0,99	57,7 ±3,94
	90°	2,0 ±0,96	22,7 ±11,62

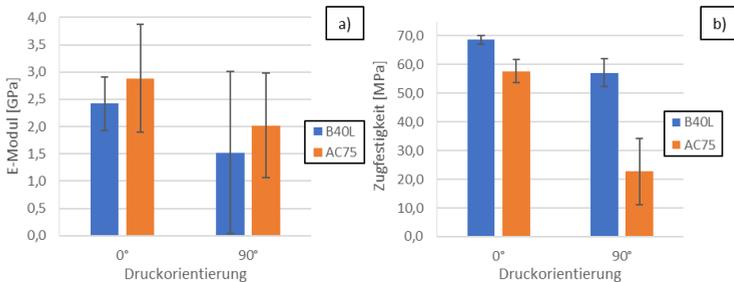


Abbildung 63. Untersuchung des E-Moduls a) und der Zugfestigkeit b) der Materialien B40L und AC75 mit 0° und 90° mit Probenkörper 1BA.

Kapitel 7. Design und Funktion des Druckkopfes

Dieses Kapitel beinhaltet den Aufbau und die Funktion des Druckkopfes. Ergebnisse und Erfahrungen aus den vorangegangenen Kapiteln fließen in die Entwicklung mit ein. Nur so kann ein Druckkopfkonzept entwickelt werden, durch welches die Fasern richtig infiltriert werden und den jetzigen Stand der Technik deutlich übertrifft. Die Druckkopfkonzepte wurden mit dem amtlichen Kennzeichen DE 10 2018 127 934.5 zum Patent angemeldet.

7.1 Infiltrationsmechanismus durch Umlenkung des Faserstranges

Bei Recherche zum Stand der Technik fiel auf, dass in den bisherigen Publikationen im Bereich Additive Fertigung mit endlosen Kohlenstofffasern (Kapitel 2.2.4) das Wissen aus der Pultrusion nicht angewendet wurde (Kapitel 2.3.1). Es ist bekannt, dass durch das Umlenken der Faser um Stifte, eine stärkere Infiltration erreicht werden kann gegenüber Fasern, die nur durch die Polymerschmelze gezogen werden. Ohne Infiltrationsmechanismus ziehen sich die Fasern unter Zug zusammen und bilden somit ein kompaktes Bündel mit einem kreisrunden Querschnitt. Dabei wird die Infiltrationsdistanz von allen Seiten größer. Es fehlt dann an einer erzwungenen Durchströmung und eine damit verbun-

denen Infiltration des Faserrovings mit der Polymer-schmelze.

Das Umleiten von Fasern um Stifte oder abgerundete Kan-ten kann eine Infiltration begünstigen. Hierzu wurde ein Modell aufgebaut (siehe Abbildung 64).

In diesem schematischen Modell werden zwei Arten von Strängen gezeigt, die um einen Stift geführt werden. Zu-nächst ein fester Strang, der sich nicht verformen lässt und dann ein Faserbündel, das aus vielen einzelnen Fasern be-steht. In Faserrichtung ist Faserbündel zwar starr, aber im Querschnitt ist es flexibel. Die Buchstabenindizes stehen je-weils für vor dem Stift (A) und nach dem Stift (B), die Zah-lenindizes für nahe am Stift (1) und am äußeren Bereich (2). Die Zusammenhänge werden als Formeln mit in das Bild übernommen und anschließend erklärt.

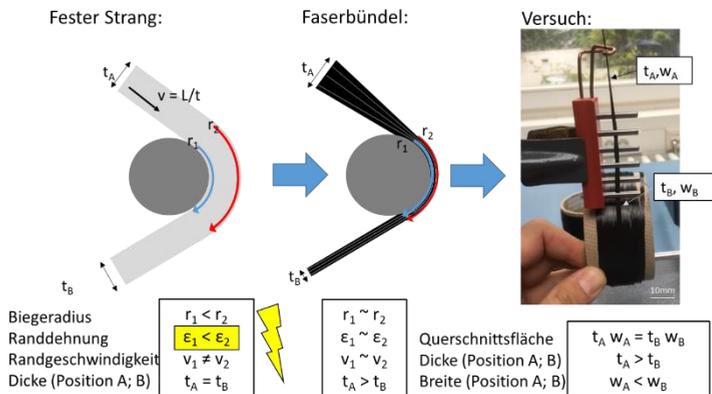


Abbildung 64. Roving auf Weitungsmodell anhand eines festen Stranges, eines Faserbündels und einem Versuch zur Visualisierung.

Beim festen Strang (li.) wird von einem Material ausgegangen, dass sich nur elastisch verformen lässt und zu Beginn die Dicke t_A besitzt. Durch das Umlenken am Stift ergibt sich ein kleiner Biegeradius innen r_1 und ein größerer Biegeradius r_2 am äußeren Rand. Die Randdehnung des Materials ist damit sehr unterschiedlich in Abhängigkeit der Dicke t und des Radius des Stiftes. Die Randgeschwindigkeit ist hier ebenfalls sehr unterschiedlich, da der Radius r_2 größer als r_1 ist. Auf Grund der Annahme der fehlenden plastischen Verformung, ist t_B so groß wie t_A . Das Problem bei recht kleinem Stiftdurchmesser und großen Dicken t ist, dass die Randdehnungen zu hoch sein können, sodass es zum Versagen des Werkstoffes bzw. zur plastischen Deformation kommt.

Das Modell des festen Stranges ist aber so nicht auf ein Faserbündel anwendbar, insbesondere nicht bei empfindlichen Kohlenstofffasern mit einem hohen E-Modul von 230–240 GPa und einer sehr niedrigen Bruchdehnung von 1,5–1,7 % (siehe Tabelle 25). Hinsichtlich des kleinen Faserdurchmessers von $7 \mu\text{m}$ und der Anzahl von 3000 Einzelfasern ist das Faserbündel im Querschnitt flexibel und wird nur durch die Schlichte zusammengehalten. Je nach Art und Menge der Schlichte können hier die Packungsdichten und Anordnungen beeinflusst werden.

Beim Faserstrang können sich die Dicken t_A und t_B unterschiedlich ausbilden, wenn sich die Einzelfasern im Strang umordnen. Bei der Umlenkung um den Stift nähern sich die Biegeradien r_1 und r_2 an. Somit passen sich auch die Randdehnungen ε_1 und ε_2 an. Die Randgeschwindigkeiten v_1 und v_2 sind hier auch ähnlich groß. Als Folge hat sich die Dicke t_B deutlich verkleinert im Vergleich zu t_A und es kommt zur

Aufweitung des Faserrovings. Rechts in der Abbildung 64 wird ein praktischer Versuch gezeigt, bei dem Fasern von einer Spule durch ein Fadenauge, anschließend um sechs Stifte geführt und dann aufgerollt werden. Dabei ist aufgefallen, dass der Faserstrang beim Fadenaug einen minimalen kreisförmigen Querschnitt auf Grund der Zugkraft einnimmt und der Faserstrang durch die Stifte zu einem Band mit einer größeren Breite umgeordnet wird. Wegen der Zugkräfte würde das Faserbündel sich nach den Stiften wieder zusammenziehen. Daher muss nahe der Stifte aufgewickelt werden, um die weitere Umordnung des Stranges zu vermeiden. In Anlehnung an die vorher gezeigten Modelle (links und mittig) wurde der Querschnitt des Faserbündels als Rechteck angenommen, damit die Änderungen des Faserbündels erkennbar sind.

Durch die Umlenkung des Faserstranges lässt sich folglich die Orientierung der einzelnen Fasern im Strang anpassen, wodurch sich die Dicke t verringert. Es wird angenommen, dass auf diese Weise nur noch eine kleinere Infiltrationsdistanz überwunden werden muss. Durch eine deutlich größere Breite w_B wird mehr Kontaktfläche geschaffen, sodass eine bessere Infiltration erzielt werden kann.

Neben der Rovingaufweitung wird durch die Umleitung der Faser an der Kontaktfläche zwischen Faserroving und Stift ein Kraftfeld aufgebaut, mit der die Polymerschmelze in den Faserstrang eingepresst werden kann. Dabei gibt es zwei grundlegende Anordnungen. In Abbildung 65a ist die Anordnung der Stifte am Rande der Kavität gezeigt. Dabei wird nicht nur der Faserroving, sondern auch die Polymerschmelze um den Stift geleitet. In Abbildung 65b sind die

Stifte in der Kavität angeordnet und es kommt zu einer Bypass-Polymerströmung, sodass die Strömung am Stift vorbeifließen kann.

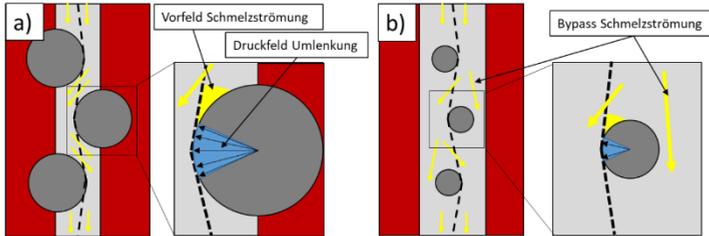


Abbildung 65. Infiltration der Polymerschmelze in das Faserbündel durch Stiftumlenkung. A) Stifte am Rand der Kavität, b) Stifte in der Kavität.

Es wird angenommen, dass sich durch das Vorfeld (siehe Abbildung 65a) ein Schmelzfilm zwischen Roving und Stift aufbaut, der anschließend durch das Druckfeld (in blau) in den Roving gepresst wird. Dieses Vorfeld ist abhängig von der Geometrie der Kavität und der Anordnung der Stifte. Daher wird die Anordnung in a) bevorzugt.

Es werden Modellversuche zur Aufweitung des Faserrovings im Druckkopf durchgeführt, siehe Abbildung 66. Hierzu werden Modelle mit Stiftanordnung, die mit dem verwendeten Druckkopf aus Abbildung 71 übereinstimmen, gedruckt. Der Faserroving wird durch das Werkzeug mit 300 mm/min gezogen, welches der Druckgeschwindigkeit von 5 mm/s entspricht. Anschließend werden die Fasern an der Zu- und Abführungverklebt und das Modell mit Epoxidharz ausgefüllt. Durch das beigemischte UV-Additive lässt sich die Verteilung mikroskopisch im Fluoreszenzmodus gut ermitteln.

Alle Modellkörper werden am mittleren der fünf Stifte

durchgeschnitten (Schnitt A-A) und poliert, sodass die Auflagefläche der Faser am Stift untersucht werden kann. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 und Tabelle 43 dargestellt.

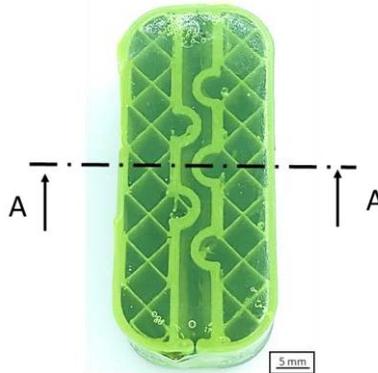


Abbildung 66. Darstellung des Druckkopfmodells, gefüllt mit Epoxidharz und UV Additive. Schnitt an AA-Kante.

In der Abbildung 67 sind auf der linken Seite mit C1-3k, C2-3k und C3-3k die Fasern abgebildet, die jeweils 3000 Einzelfasern pro Roving aufweisen (1k = 1000, 6k = 6000 Einzelfasern). Man sieht, dass C1 und C3 relativ kompakt das Faserbündel ausbilden. Die Breite $B_{\text{Aufweitung}}$ ist klein, sowie auch die Distanz zur Infiltration, hier $D_{\text{Infiltration}}$ genannt, ist kleiner im Vergleich zu C2-3k. Bei C1-3k beträgt $D_{\text{Infiltration}} = 0,14 \pm 0,04$ mm und die Breite $B_{\text{Aufweitung}} = 2,11$ mm. Bei C2 beträgt $D_{\text{Infiltration}} = 0,13 \pm 0,03$ mm und $B_{\text{Aufweitung}} = 2,87$ mm. Bei C2-3k sind Bereiche zu erkennen, in denen die Fasern weniger dicht verteilt sind, was positive Auswirkungen auf eine Durchdringung haben kann. Das lässt sich auch anhand der größeren Infiltrationsdistanz mit $D_{\text{Infiltration}} = 0,16 \pm 0,03$ mm und Breite $B_{\text{Aufweitung}} = 3,42$ mm nachweisen.

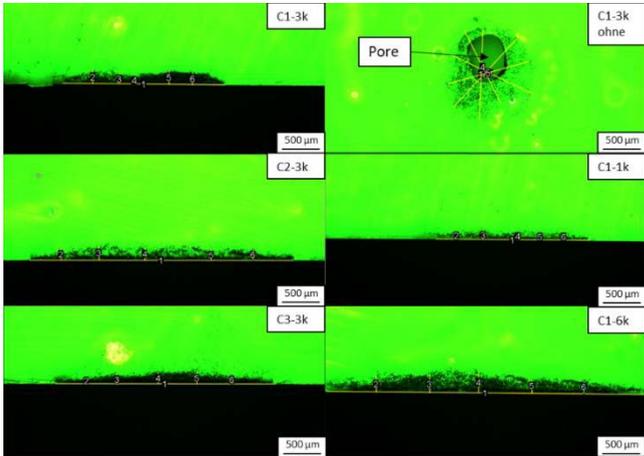


Abbildung 67. Schlichtbilder der Druckkopfmodelle für die Bestimmung der Rovingaufweitung und der Infiltrationsdistanz.

Bei C1-3k_ohne werden die Fasern durch das Werkzeug ohne Stifte geführt. Es kann also keine Aufweitung des Stranges erfolgen. In der Aufnahme C1-3k_ohne ist eine Pore in der Mitte des Bündels zu erkennen, die die Infiltrationsdistanz deutlich erhöht. Vermutlich wird die Luft im Roving nicht durch das Einbettmittel verdrängt, sodass sich dadurch Poren ohne Einbettmittel bilden. Die Distanz ist mit $D_{\text{Infiltration}} = 1,12 \pm 0,06$ mm deutlich größer als bei den Modellen mit der Aufweitung durch die Stifte.

Bei C1-1k wird ein Faserroving mit 1000 Einzelfasern verwendet. Die Infiltrationsdistanz ist mit $0,10 \pm 0,01$ mm und $B_{\text{Aufweitung}} = 1,99$ mm kleiner als bei C1-3k.

In C1-6k wird ein 6k Faserroving mit 6000 Einzelfasern untersucht. Dabei ist die Infiltrationsdistanz mit $0,21 \pm 0,04$ mm und $B_{\text{Aufweitung}} = 4,14$ mm größer als bei C1-3k, da die Faseranzahl doppelt so hoch ist

Tabelle 43. Grafische Auswertung der Schlifffbilder zur Modellbildung der Rovingaufweitung und der Infiltrationsdistanz im Druckkopf.

Name	D Infiltration	B Aufweitung
	mm	mm
C1-3k	0,14 ±0,04	2,11
C2-3k	0,16 ±0,03	3,42
C3-3k	0,13 ±0,03	2,87
C1-1k	0,10 ±0,01	1,99
C1-6k	0,21 ±0,04	4,14
C1-3k ohne	1,12 ±0,06	/

7.2 Druckkopfdesign zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen

In diesem Kapitel werden drei verschiedene Druckkopfdesigns vorgestellt. Unter Zugrundlegung der Literaturrecherche wird zu Beginn ein Druckkopf aufgebaut, der auf einem kommerziellen Hotend der Firma E3D basiert. Dieser Druckkopf kann die Schmelze nicht aktiv in den Faseroving pressen und wurde so ähnlich bei einigen Publikationen verwendet. Der Druckkopf wird im Folgenden mit Aufbau „A“ bezeichnet. Der Druckkopf wurde stationär und dynamisch in einer Masterarbeit aufgebaut und untersucht [202]. Die Fasern werden hierbei durch das Coldend in das Hotend gezogen und dort mit der Polymerschmelze durch die Düse extrudiert, siehe Abbildung 68a. An die Adapterplatte wird zusätzlich der Extrudermotor montiert, um das Filament direkt zu fördern. Wegen der Empfindlichkeit der Fasern, wird an der Düsenspitze ein Radius von 1 mm ange-

bracht, um den Faserbruch an scharfen Kanten zu verhindern. In den Versuchen wird das 1,75 mm Filament aktiv gefördert, sodass die zugeführte Menge den Faservolumenanteil in Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit/ Druckgeschwindigkeit einstellt. Im statischen Versuch wird der Verbund durch einen Abzug aus der Düse gezogen. Im dynamischen Versuch haftet der Verbund auf der Druckoberfläche an und wird anschließend aus der Düse gezogen. Dabei kann festgestellt werden, dass bei der Verwendung eines kommerziellen thermoplastischen PA6/66 Filaments (NOVAMID ID1030 von Nexeo, DSM) und Torayca M30B-6000-50B Kohlenstofffasern keine Infiltration erzielen und es folglich nur zu einer Ummantelung des Rovings kommt.

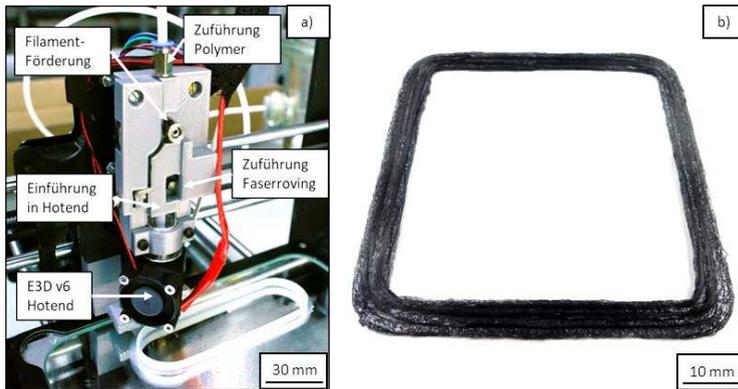


Abbildung 68. Untersuchung eines Aufbaus „A“ ohne Infiltrationseffekt. A) Aufbau des Druckkopfes mit Einstellung der Druckparameter ohne zugeführte Fasern. b) Gedruckter Rahmen für 3-Punkt-Biege Untersuchungen. [202]

Um die Infiltration zu untersuchen, werden Schliffbilder für die statisch und dynamisch hergestellten Proben erstellt,

siehe Abbildung 69. Bei der Abbildung 69a ist zu erkennen, dass sich um die Fasern eine Ummantelung des Polymers gebildet hat. Die Fasern erscheinen hier wegen des verwendeten Dunkelfeldmodus grau und zeigen eine Infiltration mit dem Einbettmittel an. Abbildung 69b zeigt ein Schliffbild durch den additiv gefertigten Verbund. Wegen des verwendeten Hellfeldmodus erscheint hier das Matrixpolymer weiß und die Fasern schwarz. Es ist zu sehen, dass sich die Querschnitte und die Faserverteilung unregelmäßig ausgebildet haben. Hier kann festgestellt werden, dass keine Infiltration auftritt und somit keine hohen Festigkeiten erzielt werden können. Die 3-Punkt-Biege-Festigkeit des gedruckten Verbundes ist mangels Infiltration mit 90 MPa sehr niedrig.

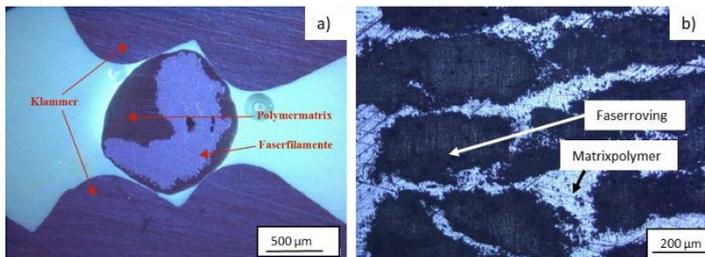


Abbildung 69. Schliffbilder von a) statisch hergestelltem Verbundprofil im Dunkelfeldmodus und b) dynamisch gefertigte Rahmen für Biegeproben im Hellfeldmodus.

Trotz der unzureichenden Infiltration können wichtige Erkenntnisse für weitere Entwicklungen gesammelt werden. So ist eine abgerundete Düsenspitze notwendig, damit die Fasern beim Ausziehen nicht reißen. Die Beschleunigung wird in der Firmware niedrig gewählt (250 mm/s^2). Die

Biegeproben werden mit 0,833 mm/s (50 mm/min) gedruckt, um eine gute Anhaftung mit der Druckbettoberfläche zu erzeugen. Für weitere Versuche wird die Druckgeschwindigkeit gesteigert.

Um den Roving zu infiltrieren, wird wie in Kapitel 7.1 dargestellt, das Umlenken des Faserrovings um einen Stift zur Verringerung der Infiltrationsdistanz sowie der Aufbau eines Druckfeldes in den Druckkopf integriert. Die Kammer ist wie in der Abbildung 65b aufgebaut. Auf Grund der Anordnung der Stifte und der Miniaturisierung kommt es zu einem Bypass der Polymerschmelze, der die Infiltration unterdrückt (Abbildung 70). Als großes Problem im statischen Aufbau hat sich die starke Reibung zwischen dem PA6/66 Filament (NOVAMID ID1030 von Nexeo/DSM) und den Torayca M30B-6000-50B Fasern herausgestellt, die zu starkem Faserbruch innerhalb der Kammer führen. Außerdem ist die Infiltration vergleichbar mit dem Druckkopf „A“ und damit ungenügend.

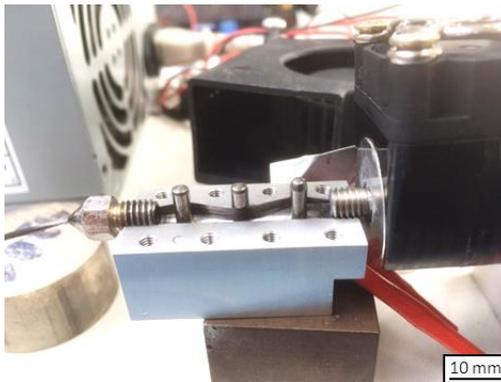


Abbildung 70. Beheizte Infiltrationskammer für Druckkopfaufbau „B“ im stationären Prüfaufbau.

Durch den Druckkopf „B“ kann gezeigt werden, dass durch die Stifte eine Aufweitung des Faserstranges erzeugbar ist. Die Verwendung des kommerziellen Filaments zeigt jedoch, dass eine Infiltration durch die kohäsiven Kräfte, wie in Kapitel 4.1, nicht möglich ist. Anschließend werden auch Filamente mit höherer Fließfähigkeit untersucht, um die Infiltration zu optimieren, siehe Kapitel 6.

Zur Verlängerung der Infiltrationskammer wird ein neues Druckkopfkonzept entwickelt. Eine seitliche Zuführung des Polymerfilaments über einen Bowdenextruder und eine größere Infiltrationskammer sollen die Infiltration des Rovings ermöglichen. Der Druckkopf wird folgend Aufbau „C“ genannt und wird in Abbildung 71 gezeigt.

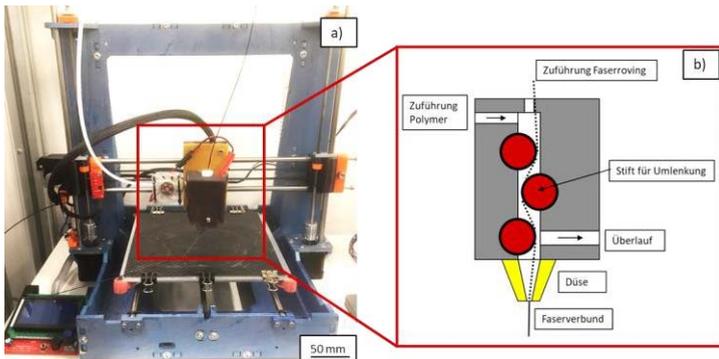


Abbildung 71. Druckkopf Aufbau „C“ mit a) Aufbau am 3D-Drucker und b) prinzipieller Aufbau mit Zuführung, Überlauf und Abführung.

Auf Grund der Masse der Infiltrationskammer mit Abmessungen $62 \times 41 \times 17 \text{ mm}^3$ und der Bauweise in Edelstahl ist ein Bowdenextruder zur Verringerung des Druckkopfge-

wichtiges notwendig. Der Druckkopf wird mit zwei 40W Heizkartuschen geheizt. Der vordere Deckel mit dem Überlauf ist abnehmbar. Um eine konstante und hohe Temperatur von bis zu 320 °C zu erreichen, wird ein 5 mm dickes Silikoncover gegossen und die PID-Werte für die Firmware mit dem PID-Autotune optimiert. Bei Vorversuchen hat sich gezeigt, dass die X-Achse sich beim Drucken des Verbundes mit einer Lagenhöhe von 0,2 mm wegen des hohen Drucks an der Düse und dem Aufliegen auf der Anti-Wobble-Kupplung nach oben bewegt. Hierfür wird oben eine weitere Mutter eingesetzt und eine Drehsperre eingebaut, siehe Abbildung 72. Der Spalt zwischen Achse und Mutter wird mit 0,1 mm relativ klein eingestellt und durch Druckversuche wird die Lagenhöhe der ersten Schicht iterativ angepasst und im Slicer eingestellt.

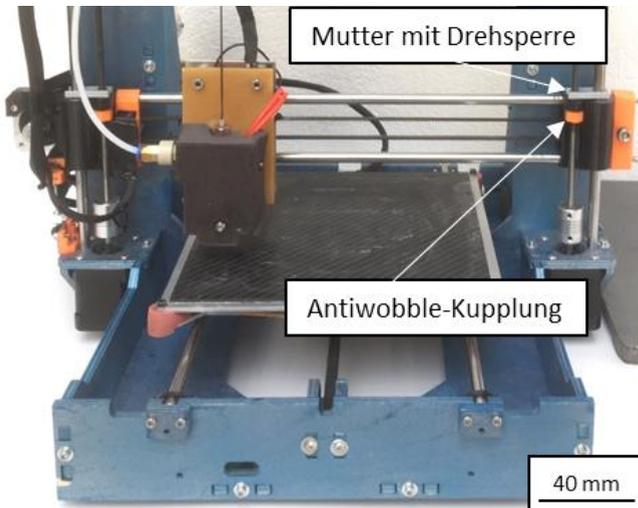


Abbildung 72. Darstellung Mutter mit Drehsperre, da X-Achse nur auf der Antiwobble-Kupplung aufliegt

Die Infiltration und die mechanischen Eigenschaften werden in Kapitel 8 untersucht. Durch die optimierte Anordnung der Stifte und einer längeren Infiltrationszone kommt es zu einer guten Infiltration des Faserrovings durch die Polymerschmelze, siehe Abbildung 75, Abbildung 80, Abbildung 82 und Abbildung 84. Die Festigkeit beträgt je nach Einstellungen bis zu 700 MPa Zugfestigkeit und 540 MPa Biegefestigkeit. Sie ist damit auf einem vergleichbaren Niveau wie Markforged, siehe Tabelle 5. Auf Grund des nicht konstanten Filamentdurchmessers, siehe Kapitel 6.3.1, wird ein Überlauf eingebaut, durch den überschüssiges Matrixpolymer abgeführt werden kann.

Bei den gezeigten Aufbauten wird die Faser in der Kammer infiltriert und dann durch die Bewegung des Druckkopfes aus der Düse gezogen. Für komplexere Bauteile muss eine Fördereinheit und eine Schneideeinheit zum Trennen der Kohlenstofffaser integriert werden. Die Druckgeschwindigkeit kann auf 5 mm/s gesteigert werden. Höhere Druckgeschwindigkeiten führen zu einem höheren Risiko für einen Faserabriss. Hier muss die Faserführung am Eingang zum Druckkopf verbessert werden.

Kapitel 8. Mechanische und optische Charakterisierung von additiv gefertigten Faserverbundwerkstoffen

Durch die Berechnungen zum Faserverbundwerkstoff in Kapitel 4.4, die Herstellung des Filaments mit hohen Fließ-eigenschaften in Kapitel 6 und dem Aufbau des Druckkopfes in Kapitel 7 kann ein infiltrierter Faserverbundwerkstoff additiv hergestellt werden. Dabei wird der Faseroving im Druckkopf infiltriert, in Bahnen abgelegt und das Bauteile schichtweise aufgebaut. In den folgenden Kapiteln werden Prozessparameter und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht, um diese zu optimieren.

8.1 Additive Fertigung der Verbundprobe-körper

Der Herstellungsprozess für die additiv gefertigten Proben ist in Abbildung 73 schematisch dargestellt. Er beginnt mit den extrudierten Filamenten und den Kohlestofffasern, die in den entwickelten Druckkopf eingeführt werden. Nach einem „Spülen“ des Druckkopfes, bei dem Lufteinschlüsse entfernt werden, können mit Hilfe der Druckdaten die Probenkörper auf dem 3D-Drucker gefertigt werden. Die Geometrie der Modellbauteile ist dabei abhängig von der nachfolgenden mechanischen Untersuchung sowie der optischen Analyse der Querschnittsfläche.

Als Druckbett wird ebenfalls eine Kohlenstofffaserplatte der Firma Fiberthree mit PVA-Kleber der Marke UHU verwendet.

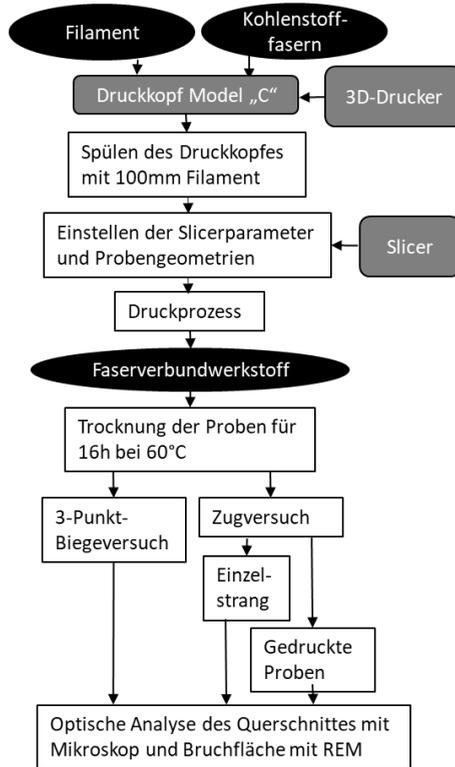


Abbildung 73. Schematische Darstellung der Additiven Fertigung von Faserverbundproben.

Die Druckdaten werden in Simplify3d (v4.0.1) eingestellt und mittels einer Hostsoftware (printron v2014-08_01) an den Drucker geschickt. Die Hostsoftware erleichtert das Einstellen der Druckversuche und so kann die Kalibrierung

für die erste Schicht einfacher vorgenommen werden. Die untersuchten Parameter Lagenhöhe, Breite, Temperatur, Anzahl Perimeter und Anzahl Lagenhöhe werden je nach Untersuchung angepasst und in den jeweiligen Kapiteln angegeben. Die Probenform wird in Kapitel 3.12 angegeben.

8.2 Einfluss der Lagenhöhe auf die mechanischen Eigenschaften im 3-Punkt-Biegeversuch

In Kapitel 4.4.2 werden die Slicerparameter für die Lagenhöhe LH und die Breite W bei einem spezifischen Faservolumengehalt berechnet. Für die Druckversuche wird ein FVG von 30 % angenommen und Paare aus Lagenhöhe LH und Breite W in der Tabelle 44 dargestellt. Außerdem wird diese Breite durch Druckversuche angepasst, sodass keine Lücken zwischen den einzelnen Bahnen entstehen können, siehe Tabelle 44.

Tabelle 44. Berechnete (siehe Abbildung 26) und verwendete Breite W in Abhängigkeit der Lagenhöhe LH bei FVG = 30 % und Angabe des Verhältnisses aus W/LH.

LH	Berechnet		Verwendete Parameter	
	W	W/LH	W	W/LH
mm	mm	1	mm	1
0,2	1,88	9,4	1,7	8,5
0,3	1,25	4,2	1,2	4
0,4	0,94	2,3	1	2,5

Somit ergeben sich geringe Verhältnisse von 8,5 und 4. Bei $LH = 0,4$ mm muss eine Breite von 1 mm eingestellt werden, da zusätzliche Polymerschmelze aus der Düse extrudiert wird und somit nur ein Verhältnis von 2,5 erreicht werden kann.

Mit den ausgewählten Parametern werden Rahmen gedruckt, aus denen die 3-Punktbiegeproben entnommen werden können. Bei den gedruckten Proben können Paare mit $LH = 0,2$ mm und $W = 1,7$ mm am besten gedruckt werden. Bei $LH = 0,3$ mm und $W = 1,2$ mm, weist der Rahmen mit C3 Fehlstellen auf. Daher werden diese Ergebnisse nicht berücksichtigt. Bei $LH = 0,4$ mm und $W = 1$ mm kommt es verstärkt zu Druckabbrüchen, da die Fasern nicht auf dem Druckbett oder der darunterliegenden Lage anhaften und durch den Druckkopf abgezogen werden. Es kann für $LH = 0,4$ mm eine Probe mit C1 zur Prüfung verwendet werden, da bei den anderen Materialkombinationen die Proben nicht auf der Druckfläche haften. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung werden in der Tabelle 45, Abbildung 74 und Tabelle 46 angegeben. Die Proben werden im vorge-trockneten Zustand geprüft.

Es werden Mittelwerte jeweils für LH und W zur Überprüfung gebildet, ob der Druckprozess richtig eingestellt ist. Hierfür wird die Dicke und Breite der Querschnittsfläche durch die Anzahl der Lagen I_{Lagen} und die Anzahl der Linien pro Lage I_{Linien} geteilt, um jeweilige Mittelwerte zu berechnen. Siehe hierzu die Spalten LH_{mittel} und W_{mittel} in der Tabelle 45. Es ist zu erkennen, dass LH_{mittel} und W_{mittel} größer als die im Slicer eingestellten Werte sind. Eine Begründung hierfür ist die niedrige Maschinensteifigkeit der Anlage. Der

Druckkopf wird nach oben ausgelenkt und die Höhe vergrößert sich. Auch die Breite kann sich erhöhen, da möglicherweise zusätzliches Matrixpolymer am Verbundstrang vorbeiströmt. Der Faservolumengehalt $\phi_{\text{berechnet}}$ bezieht sich auf die Querschnittsfläche der gedruckten Proben und liegt in der Regel auf Grund der größeren LH_{mittel} und W_{mittel} Werte unterhalb der angenommenen 30 %. Der höchste Faservolumengehalt $\phi_{\text{berechnet}} = 30,4 \pm 1,7 \%$ wird bei C1 und $LH = 0,3 \text{ mm}$; $W = 1,2 \text{ mm}$ erreicht. Der niedrigste Wert von $\phi_{\text{berechnet}} = 25,4 \pm 1,9 \%$ wird bei C1 $LH = 0,4 \text{ mm}$; $W = 1 \text{ mm}$ ermittelt. Bei den anderen Probenserien wird ein Faservolumengehalt von $\phi_{\text{berechnet}} \sim 27\text{--}29 \%$ erreicht.

Tabelle 45. Auflistung der gemittelten Lagenhöhe LH und Breite W nebst den Faservolumengehalten der 3-Punkt-Biegeproben in Abhängigkeit von den verwendeten Kombinationen aus LH und W.

Name	LH	W	LH_{mittel}^*	W_{mittel}^{**}	$\Phi_{\text{berechnet}}$
	mm	mm	mm	mm	%
C1-AC75	0,2	1,7	$0,24 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,06$	$27,0 \pm 1,2$
C1-AC75	0,3	1,2	$0,30 \pm 0,01$	$1,24 \pm 0,03$	$30,4 \pm 1,7$
C1-AC75	0,4	1,0	$0,42 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,03$	$25,4 \pm 1,9$
C2-AC75	0,2	1,7	$0,22 \pm 0,01$	$1,79 \pm 0,07$	$28,7 \pm 1,7$
C2-AC75	0,3	1,2	$0,32 \pm 0,01$	$1,42 \pm 0,31$	$27,8 \pm 1,8$
C3-AC75	0,2	1,7	$0,22 \pm 0,01$	$1,82 \pm 0,06$	$27,8 \pm 0,8$

* $LH_{\text{Mittel}} = a/I_{\text{Lagen}}$ ** $W_{\text{Mittel}} = b/I_{\text{Linien}}$

Die visuelle Darstellung des Faservolumengehaltes erfolgt in der Abbildung 74a. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Faservolumengehalte für $LH = 0,2 \text{ mm}$ und $LH = 0,3 \text{ mm}$ eng beieinanderliegen.

In Abbildung 74b ist der Biegemodul visualisiert. Der höchste Biegemodul von $41,4 \pm 8$ GPa wird mit der Kombination C2 und $LH = 0,2$ mm erreicht. Der niedrigste Biegemodul von $29,6 \pm 6,7$ GPa tritt bei C1 $LH = 0,4$ mm auf. Es kann festgestellt werden, dass dieser mit dem Faservolumengehalt korreliert. Dies scheint schlüssig, da bei der Messung des E-Moduls nur geringe Dehnungen und Spannungen auftreten und somit kein Einfluss der Faser-Matrixanbindung auftritt.

Die Ergebnisse der Biegefestigkeit sind in Abbildung 74c zu sehen. Es zeichnet sich die Tendenz ab, dass die Biegefestigkeit bei kleineren Schichthöhen höher ist. Die C1 Faser erreicht bei $LH = 0,2$ mm die höchste Biegefestigkeit von $536,7 \pm 59,1$ MPa. Die niedrigste Festigkeit von $343,4 \pm 178,6$ MPa wird bei C1 $LH = 0,4$ mm ermittelt. Auffallend ist hier die sehr hohe Standardabweichung von ~ 50 %. Bei den anderen Ergebnissen beträgt die Standardabweichung nur ~ 10 %. Eine Erklärung ist hierfür die größere Anhaftungsfläche bei größeren Breiten W .

Die maximale Biegedehnung in Abbildung 74d wird mit angegeben, wobei nur bei den Proben C1 $LH = 0,2$ mm tatsächlich ein Bruch auftritt. Bei den anderen Proben wird das Abbruchkriterium durch den Abfall der gemessenen Kraft auf 20 % der Maximalkraft erreicht und die Messung jeweils beendet. Teilweise spielt hier das duktile Verhalten der Polyamidmatrix im Vergleich zu Epoxidharzen eine Rolle, aber auch die Anhaftung der Fasern und der Matrix selbst. Für C1 $LH = 0,2$ mm beträgt die maximale Biegedehnung $1,56 \pm 0,04$ %, für C2 $LH = 0,2$ mm $1,96 \pm 0,05$ % und für C3 $LH = 0,2$ mm $2,01 \pm 0,26$ %.

In den mechanischen Eigenschaften können Unterschiede

bei gleichen Geometrieparametern $LH = 0,2 \text{ mm}$ und $W = 1,7 \text{ mm}$ festgestellt werden, die auf der Verwendung verschiedener Fasern oder weiteren Einflüssen beruhen. Daher wird eine Schlibbildauswertung durchgeführt. Als Probe wird der Median der Biegefestigkeit jeder Parametergruppe ausgewählt

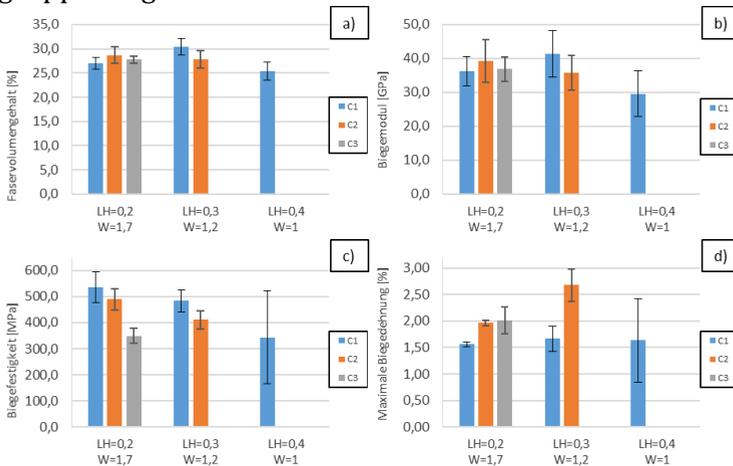


Abbildung 74. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Lagenhöhe/ Breite und vorgetrockneten Proben mit den Fasern C1, C2 und C3. D. Die Abbildung a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) den Biegemodul, C) die Biegefestigkeit, d) die Dehnung. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Trans Tech Publications: Mathias Czasny et al. "Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers", Fig 3, **KEM**, 2019, 809: 335–340 doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335. Copyright 2019 Trans Tech Publications Ltd

Tabelle 46. Auflistung der mechanischen Eigenschaften, ermittelt mit dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Kombinationen aus LH und W. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Trans Tech Publications: Mathias Czasny et al. "Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers", Table 5, **KEM**, 2019, 809: 335–340 doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335. Copyright 2019 Trans Tech Publications Ltd

	LH	W	E _f	F _{max}	σ _{fM}	ε _{fB}
	mm	mm	MPa	N	MPa	%
C1	0,2	1,7	36,3 ±4,4	160,8 ±11,6	536,7 ±59,1	1,56 ±0,04
C1	0,3	1,2	41,4 ±7,0	107,4 ±7,1	483,0 ±41,3	1,66 ±0,2
C1	0,4	1,0	29,6 ±6,7	76,4 ±31,8	343,4 ±178,6	1,64 ±0,79
C2	0,2	1,7	39,3 ±6,3	127,7 ±5,6	489,5 ±40,3	1,96 ±0,05
C2	0,3	1,2	35,8 ±5,1	105,4 ±6,7	411,5 ±34,9	2,68 ±0,30
C3	0,2	1,7	36,9 ±3,5	95,5 ±6,2	348,9 ±28,9	2,01 ±0,26

In der Abbildung 75 ist für die Fasern C1 (Index 1), C2 (Index 2) und C3 (Index 3), mit LH = 0,2 mm ein Vergleich der Querschnitte dargestellt. Zur Analyse wird der Hellfeld- (A), der Dunkelfeld- (B) und der Fluoreszenzmodus (C) an jeweils identischen Ausschnitten verwendet, siehe Abbildung 75. Anschließend erfolgte je nach Aufnahme eine grafische Auswertung, um spezifische Ergebnisse zu erhalten, siehe Tabelle 47.

Daraus ergibt sich, dass beim Hellfeldmodus nur unzureichend zwischen Matrixpolymer und Einbettmasse unterschieden werden kann. Teilweise können Poren im Hellfeldmodus gut identifiziert werden (siehe Marker A in A-1). Schwieriger wird es bei Poren im gedruckten Bauteil, die mit dem Einbettmittel gefüllt werden (siehe Marker B in A-3, B-3 und C-3). Die Markierung C in A-2 und B-2 weist auf

Stellen hin, an denen sich das reine Matrixpolymer angesammelt hat.

Faserbereiche, die nicht richtig mit dem Matrixpolymer infiltriert werden, lassen sich im Fluoreszenzmodus wegen des eingedrungenen Einbettmittels und den beigemischten UV-Additiven gut sichtbar machen.

In der Zeile D werden die Bereiche mit unzureichender Infiltration ausgewertet. Für die Faser C1 beträgt der Porenanteil durch eine unzureichende Infiltration $P_{\text{Infiltration}} = 4,2\%$, für C2 $P_{\text{Infiltration}} = 4,8\%$ und für C3 $P_{\text{Infiltration}} = 19,2\%$. Dieser Anteil ist bei C3 sehr hoch und es sind in C-3 und D-3 viele Bereiche mit Einbettmittel (grün, weiß) erkennbar. Bei C1 und C2 treten diese Bereiche nur vereinzelt auf und sind deutlich kleiner, siehe Bereiche 2-5 in D-1 und D-2 im Vergleich zu D-3. Die niedrige Biegefestigkeit der C3 LH = 0,2 mm Proben in Tabelle 46 lässt sich daher auf Grund der unzureichenden Infiltration im Vergleich zu C1 und C2 erklären. Der Einfluss der Infiltration scheint hier höher zu sein als bei der Faser-Matrix-Anbindung, da bei einer schlechten Infiltration auch kein Kontakt zwischen Faser und Matrix entsteht.

Zwischen den gedruckten Linien bilden sich Bereiche aus, die nicht mit Fasern verstärkt sind. Solche Bereiche werden bei Verbundwerkstoffen mit Duromermatrix als Harznester bezeichnet und müssen vermieden werden, da es hier zum frühzeitigen Versagen kommen kann bzw. diese das Gewicht unnötig erhöhen. Bei den untersuchten Proben bilden sich diese dreiecksförmig aus, siehe in E-3 die gelb umrahmten Bereiche 6-10. Eine Erklärung ist, dass die Fasern durch die abgerundete Düse in eine Trapezform gebracht werden

und zusätzliches Matrixpolymer mit herausströmt. Die Anteile der Matrixnester beträgt bei der C1 Faser 10,7 %, bei der C2 Faser 19,2 % und bei der C3 Faser 13,2 %. Bei der Probe mit den C2 Fasern ist der Anteil der unverstärkten Bereiche fast doppelt so hoch wie bei der Probe mit der C1 Faser. Ziel ist es, diese Bereiche zu reduzieren, um den Faservolumengehalt und die Festigkeit zu erhöhen.

In den Aufnahmen E-1, E-2 und E-3 wird außerdem die Lagenhöhe für die erste, dritte und fünfte Schicht ausgemessen. Als visuelle Grenze der einzelnen Lagen werden die Bereiche mit reinem Thermoplast zwischen den einzelnen Schichten verwendet. Die Ergebnisse sind in der festgehalten. Es ist zu erkennen, dass die Höhe der einzelnen Lagen in der Regel größer ist, als die im Slicer eingestellte Höhe. Die Breite W wird über die zweite, vierte und sechste Schicht ausgemessen und ist bei C1 größer als 1,7mm und bei C2 und C3 kleiner. Das Vermessen hat sich hier als schwierig herausgestellt, da keine definierte visuelle Grenze zwischen den gedruckten Linien vorhanden ist. Der Faservolumengehalt wird für jede Bahn graphisch ausgemessen und beträgt im Mittel bei der Probe mit C1 Fasern $\phi_{\text{optisch}} = 31,5 \pm 3,5 \%$, bei der Probe mit C2 $\phi_{\text{optisch}} = 35,1 \pm 2,2 \%$ und bei der Probe C3 mit $\phi_{\text{optisch}} = 26,4 \pm 1,3 \%$. Der optisch ausgemessene Faservolumengehalt ist größer, da in Tabelle 45 der Faservolumengehalt auf den kompletten Querschnitt der Probe bezogen wird.

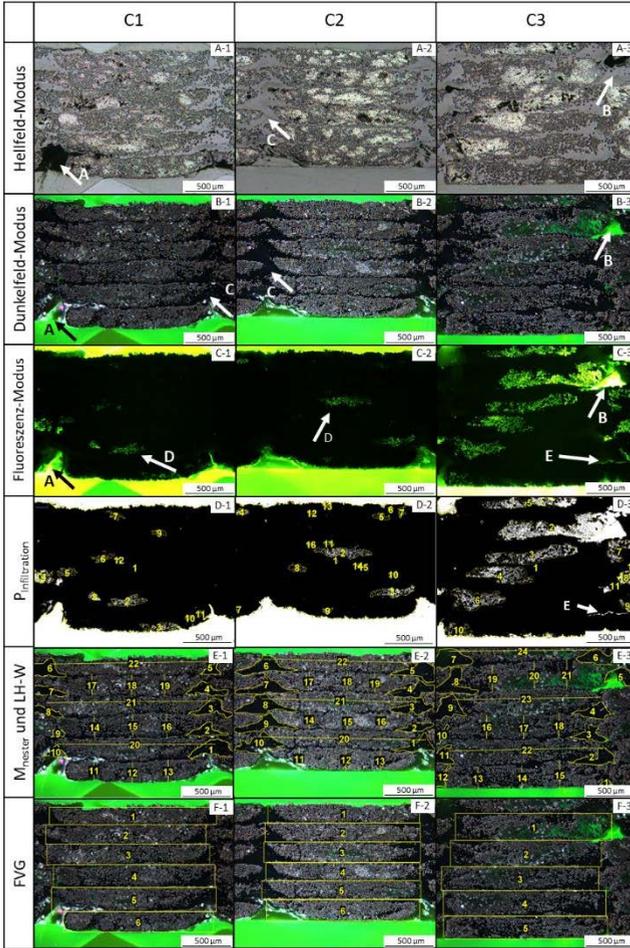


Abbildung 75. Schliffbildanalyse-Punkt-Biegeversuch bei einer Lagenhöhe von $LH = 0,2 \text{ mm}$ und $W = 1,7 \text{ mm}$. Bilder mit Index A werden im Hellfeld-Modus, mit Index B im Dunkelfeld-Modus und Index C im Fluoreszenz-Modus aufgenommen. Index D ist die Auswertung der Makroporosität mit Hilfe der Aufnahme aus dem Fluoreszenzmodus. Index E und F basieren auf Dunkelfeldaufnahmen. Index 1 steht für C1, 2 für C2 und 3 für C3.

Tabelle 47. Grafische Auswertung der Schlifffbilder aus den 3-Punkt-Biegeproben mit LH = 0,2 mm und den Fasern C1, C2 und C3.

	P _{Infiltration}	M _{Nester}	LH _{1Lage}	LH _{3Lage}	LH _{5Lage}	W _{Mittel, optisch}	Φ _{optisch}
	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[%]
C1	4,2	10,7	0,21 ±0,01	0,24 ±0,02	0,22 ±0,01	1,72 ±0,04	31,5 ±3,5
C2	4,8	19,2	0,24 ±0,01	0,19 ±0,01	0,21 ±0,00	1,65 ±0,04	35,1 ±2,2
C3	19,2	13,2	0,26 ±0,03	0,24 ±0,01	0,29 ±0,02	1,57 ±0,05	26,4 ±1,3

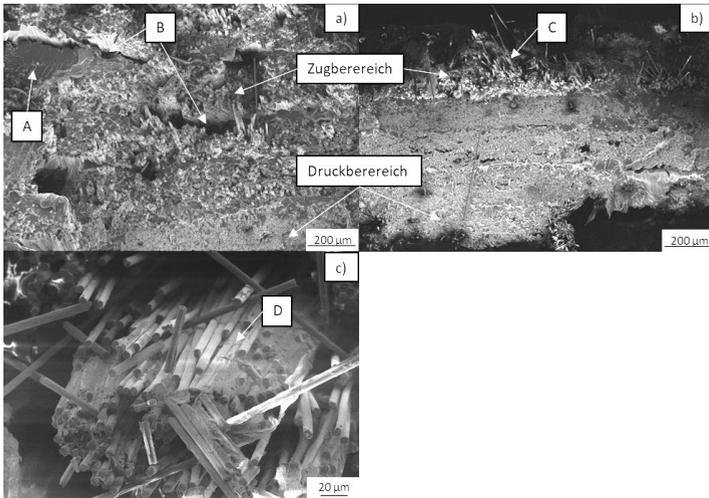


Abbildung 76. REM Aufnahmen der Bruchflächen mit Fasern C1 (a) und C2 (b) bei LH = 0,2 mm und W = 1,7 mm. Oben in den Aufnahmen ist der Faserbruch bzw. -pullout unter Zugbelastung zu sehen. A markiert einen Bereich ausschließlich mit Matrixpolymer, B weist auf Risse zwischen den Schichten hin und C zeigt nicht vollständig infiltrierte Fasern. (c) zeigt eine Bruchfläche mit C1 Fasern an der Grenzfläche (D) zwischen einem infiltrierten und schlecht infiltrierten Bereich.

Die Bruchfläche wird mittels REM analysiert. Dabei kann festgestellt werden, dass sich bei den 3-Punkt-Biegeproben auf Grund der Zug- und Druckbelastung Bereiche mit unterschiedlichem Faserbruch/-pullout ergeben. In Abbildung 76a) und b) werden die Bruchflächen makroskopisch gezeigt. Es sind zwei unterschiedliche Bereiche in der Probe festzustellen. Oben ist ein leichter Faserpullout zu erkennen, der auf Grund der Zugbelastung in der Biegeprobe entsteht. Im Druckbereich hingegen, ist kein Pullout zu erkennen und die Fasern sind direkt an der Bruchfläche gebrochen. In den REM Aufnahmen können Matrixnester (A) und Risse zwischen den Schichten/Bahnen (B) identifiziert werden. In c) ist eine Fehlstelle im Verbund zu erkennen, obwohl die Fasern in der Mitte mit dem Matrixpolymer infiltriert werden. Die langen, nicht infiltrierten Faserbruchstücke weisen auf Poren hin. In b) wird mit C ein Bereich markiert, bei dem die Fasern lange aus der Bruchfläche herauschauen. Dies kann auf einen nicht infiltrierten Bereich hinweisen.

Die Zug- und Druckbereiche in den untersuchten Proben werden in Abbildung 77 in Abhängigkeit der verwendeten Fasern C1, C2 und C3 und des jeweiligen Bruchverhaltens dargestellt. Im Zugbereich weisen die Proben mit den Fasern C1, C2 und C3 jeweils einen Faserpullout auf, der durch freistehende Faserenden und Löcher ersichtlich ist. In den Bildern ist zu erkennen, dass C3 weniger stark zum Faserpullout neigt als C1 und C2.

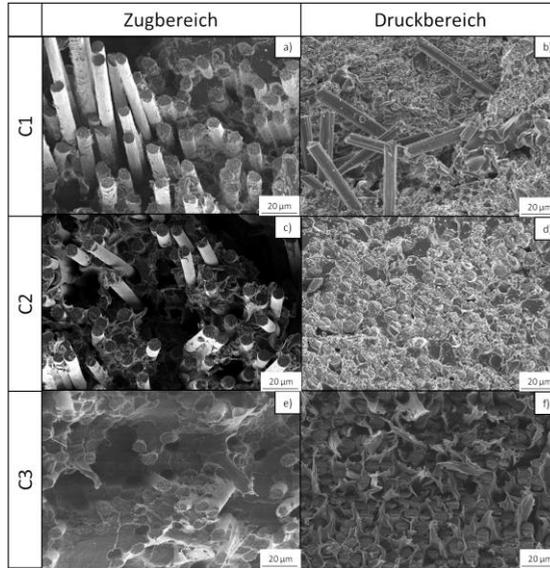


Abbildung 77. REM Aufnahmen zur Charakterisierung der Bruchfläche im Bereich Zugbelastung und Druckbelastung in Abhängigkeit der Fasern C1, C2 und C3.

Zusammenfassend kann formuliert werden, dass eine kleine Lagenhöhe von $LH = 0,2$ mm und $W = 1,7$ mm zu höheren Biegefestigkeiten führt. Im Vergleich zu den berechneten LH_{Mittel} und W_{Mittel} Werten weisen die gedruckten Proben eine höhere Lagenhöhe und Breite auf. Ein Grund könnte die niedrige Maschinensteifigkeit sein. Der angenommene Faservolumengehalt von 30 % wird dadurch nicht erreicht und verringert sich auf einen Bereich von ~ 25 – 27 %. Außerdem ist zu erkennen, dass der E-Modul mit dem Faservolumengehalt korreliert. Die optische Analyse zeigt einen Unterschied in der Infiltration der Stränge in Abhängigkeit der verwendeten Fasern. Der Porenanteil bei der

Faser C1 und C2 ist unter 5 %, bei C3 beträgt dieser 19,2 %. Der optisch bestimmte Faservolumengehalt liegt über dem berechneten Wert. Wobei die Breite der gedruckten Linien nur schwer abzugrenzen ist und die untersuchten Bereiche durch die Inhomogenitäten der Lagen unter Umständen nicht repräsentativ sind. Bei den REM Aufnahmen kann ein unterschiedliches Bruchverhalten in Zug- und Druckbereichen identifiziert werden. Poren und Risse werden analog zur optischen Auswertung bei den Schliften gefunden. Unbeschichtete Fasern zeigen einen deutlich geringeren Faserpullout.

8.3 Einfluss der Verarbeitungstemperatur auf die 3-Punkt-Biegeeigenschaften

Die Untersuchung der Verarbeitungstemperatur auf die Biegeeigenschaften wird mit dem Ziel durchgeführt, die Anbindung der einzelnen Lagen und Linien zu überprüfen. Auf Grund der aus Kapitel 8.2 gewonnenen Erkenntnis, dass eine kleinere Lagenhöhe höhere Biegefestigkeiten aufweist, werden für die gedruckten Proben eine Lagenhöhe von $LH = 0,2 \text{ mm}$ und $W = 1,7 \text{ mm}$ gewählt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 48, Tabelle 49 und Abbildung 78 angegeben. Die Proben werden im vorgetrockneten Zustand geprüft.

In der Tabelle 48 ist die grafisch ermittelte Lagenhöhe LH_{mittel} und W_{mittel} angegeben, die jeweils größer ist, als die theoretisch berechnete. Dies wird auch in Kapitel 8.2 festgestellt. Der Faservolumengehalt verringert sich dadurch auf minimal $\phi_{\text{berechnet}} = 23,8 \pm 0,6 \%$ in Proben mit C1, bei $310 \text{ }^\circ\text{C}$. Der höchste Faservolumengehalt liegt bei $\phi_{\text{berech-}}$

$\text{net} = 25,5 \pm 1 \%$ und wurde bei den Proben C2 mit 280 °C erreicht. Beim Biegemodul tritt eine stärkere Streuung auf, so dass die Proben mit C2 und C3 Fasern ein höheres Biegemodul als die C1 Faser aufweisen. Bei C2 und C3 ist auch der Faservolumengehalt höher als bei C1 und dies kann wie in Kapitel 8.2 durch die direkte Korrelation zum Biegemodul erklärt werden.

Tabelle 48. Grafische Auswertung der 3-Punkt-Biegeversuche in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur.

Faser	Verarbeitungstemperatur	LH _{mittel}	W _m _{mittel}	Φ _{berechnet}
	°C	mm	mm	%
C1	280	0,26 ±0,01	1,79 ±0,01	24,5 ±0,9
	295	0,26 ±0,01	1,81 ±0,05	24,1 ±0,7
	310	0,25 ±0,01	1,90 ±0,04	23,8 ±0,6
C2	280	0,23 ±0,01	1,90 ±0,03	25,5 ±1,0
	295	0,25 ±0,01	1,81 ±0,04	24,6 ±0,5
	310	0,25 ±0,01	1,81 ±0,04	25,3 ±0,5
C3	280	0,25 ±0,01	1,78 ±0,03	25,2 ±1,0
	295	0,25 ±0,00	1,81 ±0,04	25,3 ±0,8
	310	0,24 ±0,01	1,90 ±0,03	25,3 ±1,1

Die Biegefestigkeit aller Proben liegt in einem Bereich von 450 MPa bis 522 MPa und ist bei der C1 Faser bei 295 °C mit 482,6 ±42,2 MPa am höchsten. Die maximalen Biegefestigkeiten liegen bei allen Fasern und den verwendeten Temperaturen relativ nahe beieinander. Das lässt darauf schließen, dass die Verarbeitungstemperatur einen geringeren Einfluss hat als z. B. die Lagenhöhe oder der Faservolumengehalt.

Bei der Bruchuntersuchung kann festgestellt werden, dass alle Messungen ohne Bruch bei einem Kraftabfall von 80 % beendet werden. Die maximale Biegedehnung liegt hierbei zwischen 1,5 und 2,2 %.

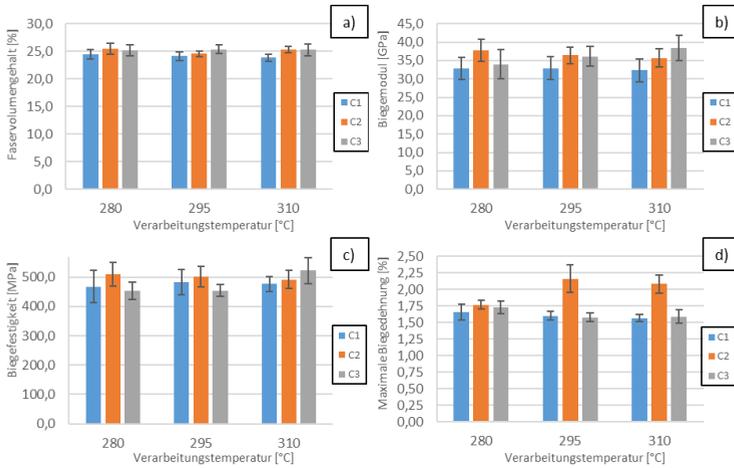


Abbildung 78. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur und den vorgetrockneten Proben mit den Fasern C1, C2 und C3. Der Bereich a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) das Biegemodul, c) die Biegefestigkeit, d) die maximale Biegedehnung.

Die grafische Auswertung, siehe Abbildung 80, wird wie in Kapitel 8.2 durchgeführt. So wird für jede Probenserie bei einer Verarbeitungstemperatur von 295 °C der Median verwendet. Die Kombination aus $LH = 0,2$ mm, $W = 1,7$ mm und $T = 295$ °C entspricht hierbei den optimalen Kombinationen aus dem Kapitel 8.2.

Tabelle 49. Auflistung der mechanischen Eigenschaften, ermittelt mit dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Kombinationen aus LH und W.

Faser	Verarbeitungstemperatur	Ef	σ_{fM}	σ_{fB}
	°C	MPa	MPa	%
C1	280	32,9 ±3,0	467,9 ±54,6	1,66 ±0,12
	295	32,9 ±3,2	482,6 ±42,2	1,60 ±0,06
	310	32,4 ±3,1	476,6 ±25,7	1,57 ±0,05
C2	280	37,8 ±3,0	508,8 ±40,1	1,77 ±0,07
	295	36,4 ±2,3	502,0 ±35,2	2,16 ±0,21
	310	35,7 ±2,5	492,0 ±30,5	2,08 ±0,13
C3	280	34,0 ±4,0	452,6 ±29,0	1,73 ±0,10
	295	36,1 ±2,7	453,3 ±20,2	1,58 ±0,07
	310	38,3 ±3,4	522,5 ±44,6	1,59 ±0,10

Im Dunkelfeld ist zu erkennen, dass bei B-2 ein Bereich nicht mit Polymer ausgefüllt wird, siehe Markierung A. Durch eine Veränderung des Fokus des Mikroskops kann festgestellt werden, dass in B-3 kleine geschlossene Poren nicht mit dem Harz infiltriert werden, siehe Markierung B. Die Verteilung der unverstärkten Bereiche bilden sich bei B-2 sehr gleichmäßig aus, wohingegen diese bei B-1 und B-3 kleiner bzw. mit einzelnen Fasern verstärkt sind. Während der Analyse der nicht infiltrierten Bereiche im Fluoreszenzmodus, markiert mit D, kann festgestellt werden, dass diese Poren bei C-1 kaum auftreten und bei C-2 und C-3 weniger stark, als im vorangegangenen Kapitel 8.2. In C-3 kann ein Matrixriss im Bereich mit den Matrixnestern festgestellt werden, markiert mit E. Da die Aufnahmen nahe der Bruchfläche sind, ist der Riss durch den Prüf- und nicht durch den Druckprozess entstanden.

Die Aufnahmen werden auch grafisch ausgewertet. Die Ergebnisse der Kennwerte werden in der Tabelle 50 ange-

geben. In den ausgewerteten Aufnahmen D-1, D-2 und D-3 werden die Anteile der unzureichend infiltrierten Bereiche mittels grafischer Vermessung bestimmt. Bei D-1 mit der Faser C1 beträgt der Wert für die $P_{\text{Infiltration}}$ 2,7 % und ist damit niedriger als bei C2 mit 4,5 % und C3 mit 4,6 %. Der Wert für C3 ist dabei deutlich niedriger als im Kapitel 8.2. In den Aufnahmen E-1, E-2 und E-3 werden die Anteile der Matrixnester M_{Nester} bestimmt mit 15,2 % für C1, 18,7 % für C2 und 13,3 % für C3. Hier steckt weiteres Entwicklungspotential, denn durch eine Verringerung der Matrixnester kann der Faservolumengehalt und somit die Biegefestigkeit erhöht werden. Die Lagenhöhen der ersten, dritten und fünften Lage werden ebenfalls ermittelt und betragen minimal 0,19 mm bei der fünften Lage von C3 und maximal 0,25 mm bei C3 in der ersten Lage. Bei C1 und C2 betragen die ermittelten Lagenhöhen maximal 0,23 mm. Mit einer höheren Maschinensteifigkeit sollten konstantere Lagenhöhen erreicht werden. Die Breite W hat einen hohen Messfehler und liegt für alle Proben zwischen 1,66 und 1,72 mm. Bei den untersuchten Querschnitten werden in den Aufnahmen F-1, F-2 und F-3 jeweils die gedruckten Linien auf den Faservolumengehalt hin untersucht. Dieser beträgt bei der C1 Faser $\phi_{\text{optisch}} = 31,0 \pm 4,5 \%$, bei der C2 Faser $\phi_{\text{optisch}} = 32,9 \pm 2,5 \%$ und bei der C3 Faser $\phi_{\text{optisch}} = 0,7 \pm 2,4 \%$. Der FVG stimmt mit dem theoretisch berechnetem Wert nahezu überein. Der FVG für das gedruckte Bauteil ist aufgrund von Poren und Inhomogenitäten aber geringer.

Tabelle 50. Ergebnisse der grafischen Auswertung der Proben mit Verarbeitungstemperatur 295 °C, LH = 0,2 mm, W = 1,7 mm und den Fasern C1, C2 und C3.

	$P_{infiltration}$	M_{Nester}	$LH_{1.Lage}$	$LH_{3.Lage}$	$LH_{5.Lage}$	W_{Mittel}	$\Phi_{optisch}$
	[%]	[%]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[%]
C1	2,7	15,2	0,23 ±0,01	0,22 ±0,03	0,20 ±0,02	1,72 ±0,02	31,0 ±4,5
C2	4,5	18,7	0,23 ±0,01	0,19 ±0,01	0,22 ±0,00	1,66 ±0,03	32,9 ±2,5
C3	4,6	13,3	0,25 ±0,01	0,25 ±0,00	0,19 ±0,01	1,66 ±0,06	30,7 ±2,4

Die REM Aufnahmen (Abbildung 79) zeigen im Vergleich zu den Aufnahmen der Bruchflächen in Kapitel 8.2 eine stärkere Ausprägung der einzelnen gedruckten Bahnen, siehe a). Im unteren Bereich ist der Druckbereich identifizierbar sowie schlecht infiltrierte Bereiche links. In b) hingegen kann in den infiltrierte Bereichen ein weniger stark ausgeprägter Faserpullout festgestellt werden.

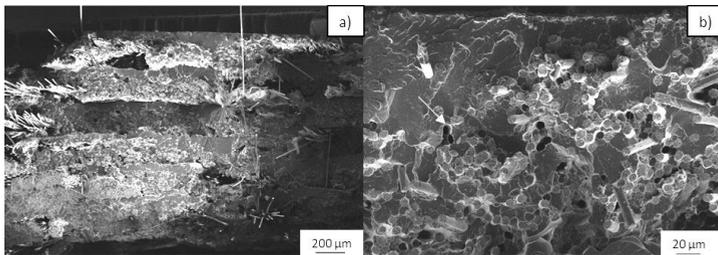


Abbildung 79. REM Aufnahme Bruchfläche der Biegeprobe mit C1 Fasern bei 295 °C. a) Übersichtsaufnahme, b) Faserpullout.

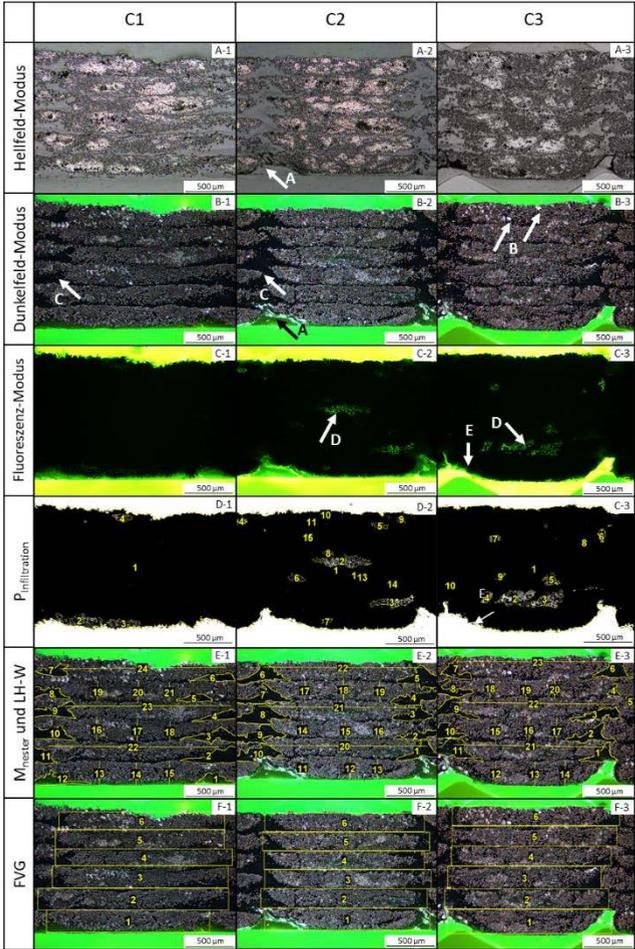


Abbildung 80. Schlibbildanalyse im 3-Punkt-Biegeversuch bei einer Verarbeitungstemperatur bei 295 °C. Bilder mit Index A wurden im Hellfeld-Modus, mit Index B im Dunkelfeld-Modus und Index C im Fluoreszenz-Modus aufgenommen. Index D ist die Auswertung der Makroporosität mit Hilfe der Aufnahme aus dem Fluoreszenzmodus. Index E und F basieren auf Dunkelfeldaufnahmen. Index 1 steht für C1, 2 für C2 und 3 für C3.

Anhand der ermittelten Biegefestigkeiten ist ersichtlich, dass die Verarbeitungstemperatur im gewählten Temperaturbereich einen geringeren Einfluss hat, als z. B. die Lagenhöhe und der Faservolumengehalt. Insgesamt kann im Vergleich zu den Proben aus dem Kapitel 8.2 festgestellt werden, dass bei C3 eine bessere Infiltration erzielt wird und der Wert für $P_{\text{Infiltration}} = 4,6\%$ im Vergleich zum vorherigen Wert von $P_{\text{Infiltration}} = 19,2\%$ reduziert ist. Die Biegefestigkeit von C3 ist damit auch höher und erreicht einen vergleichbar hohen Wert wie C1.

8.4 Zugversuche an Einzelstrangproben in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur

Neben dem Einfluss der Verarbeitungstemperatur auf die Lagenhaftung im 3-Punkt-Biegeversuch wird untersucht, ob die Verarbeitungstemperatur einen Einfluss auf die Zugfestigkeit hat. Bei den Proben handelt es sich um eine einzelne gedruckte Linie, die mit einem Faseroving verstärkt ist. Es werden wie in Kapitel 8.2 und 8.3, die Geometrierandbedingungen von $LH = 0,2\text{ mm}$ und $W = 1,7\text{ mm}$ verwendet. Es ist denkbar, dass sich die Schlichte auf der Faser bei höheren Temperaturen verändert und zu einer schlechten Faser-Matrix-Anhaftung führt. Dies müsste sich bei der Zugfestigkeit und im Bruchbild bemerkbar machen. Es wird ein Temperaturbereich von 250 °C bis 310 °C festgelegt. Eine niedrigere Verarbeitungstemperatur ist nicht möglich, da die Schmelze am Überlauf zu schnell erkaltet und diesen verstopft. Höhere Temperaturen können zu einem Kettenabbau des Polymers und wie in Kapitel 6.1.2 gezeigt, zur starken Oxidation führen. Die mechanischen Eigenschaften sind

in der Abbildung 81 und der Tabelle 51 dargestellt. Die Proben werden in vorgetrocknetem Zustand geprüft.

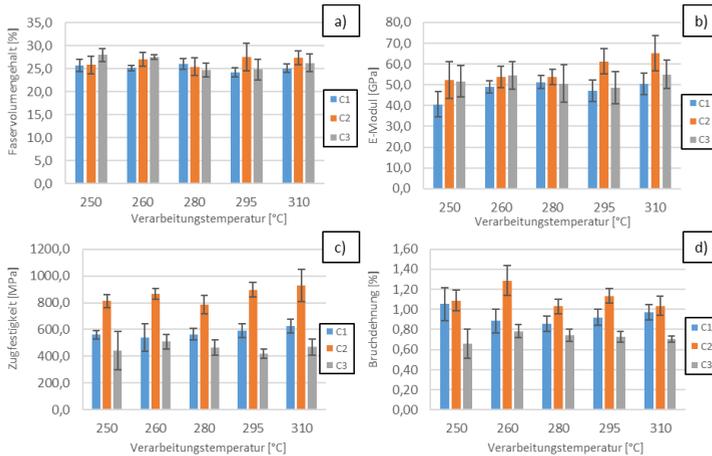


Abbildung 81. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus den Einzelstrangzugversuchen in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur und den vorgetrockneten Proben mit Fasern C1, C2 und C3. a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) den E-Modul, c) die Zugfestigkeit, d) die Bruchdehnung.

Beim Faservolumengehalt ist zu erkennen, dass alle Proben einen ähnlichen Faservolumengehalt erreichen. Der niedrigste Faservolumengehalt tritt bei C1-295 °C auf und beträgt $24,2 \pm 1,0$ %. Der höchste Faservolumengehalt wird bei den Proben der Gruppe C3-250 °C mit $28,0 \pm 1,4$ % gemessen. Die meisten Proben liegen aber in einem Bereich zwischen 25 % und 27,5 %.

Der E-Modul ist bei der Probe C1-250 °C mit $40,7 \pm 6,1$ GPa am niedrigsten und bei C2-310 °C mit $65,2 \pm 8,6$ GPa am höchsten. Bei den Probenreihen der Faser C1 ist der E-Modul niedriger als bei den Fasern C2 und C3. Das hängt mit

dem niedrigeren Faservolumengehalt zusammen, da dieser wie in den vorangegangenen Kapiteln, die Steifigkeit am stärksten beeinflussen kann. Der E-Modul ist bei niedrigeren Temperaturen geringer und steigt bei allen 3 Fasern mit steigender Temperatur an. Bei der Faser C2 ist dieser bei 295 °C und 310 °C deutlich höher als bei den anderen Fasertypen. Im Vergleich zu den berechneten Werten für den Faserverbundwerkstoff mit den Mikromechanischen Mischungsregeln, sind die Ergebnisse aus den Zugversuchen niedriger. So wird für C1 und C3 bei einem Faservolumengehalt von 25 % ein E-Modul von 60 GPa und bei 30 % von 71 GPa berechnet. Für C2 wird ein E-Modul von 62 GPa bei 25 % FVG und 74 GPa für 30 % FVG berechnet. Die Berechnungen beruhen auf Werten des Matrixpolymers im trockenen Zustand, da auch die Proben im trockenen Zustand geprüft werden. Für die Faser C2 stimmt der gemessene und der berechnete E-Modul nahezu überein, wobei zwischen C1 und C3 große Unterschiede feststellbar sind.

Eine maximale Zugfestigkeit von $928,9 \pm 120,7$ MPa kann bei C2-310 °C und eine minimale Zugfestigkeit von $420,1 \pm 33,4$ MPa bei der Gruppe C3-295 °C gemessen werden. Die Proben mit den Fasern C2 weisen eine deutlich höhere Zugfestigkeit gegenüber C1 und C3 auf. Die Festigkeiten nehmen bei höheren Verarbeitungstemperaturen zu. Eine mögliche Erklärung könnte die niedrigere Viskosität und damit eine bessere Infiltration oder eine bessere Faser-Matrix-Anbindung sein. Proben mit C3 erreichen niedrigere Zugfestigkeiten als C1.

Die berechneten Zugfestigkeiten aus den Mikromechanischen Mischungsregeln betragen 917 MPa für die Fasern C1 und C3 bei einem FVG von 25 % und 1092 MPa bei einem

FVG von 30 %. Für C2 beträgt die berechnete Zugfestigkeit 1064 MPa bei einem FVG von 25 % und 1267 MPa. Der Unterschied zwischen gemessener und berechneter Zugfestigkeit beläuft sich bei C2 auf 12,7 %. Bei den Fasern C1 und C3 ist der Unterschied größer. Es müssen hierfür die weiteren Einflussgrößen, wie die Infiltration, Poren und die Schlichte in der Schlibbildanalyse untersucht werden.

Tabelle 51. Mechanische Eigenschaften der Einzelstrangzugversuche.

	Verarbeitungs-Temperatur	FVG	E	σ_M	ϵ_B
	°C	[%]	MPa	MPa	%
C1	250	25,7 ± 1,4	40,7 ± 6,1	560,4 ± 32,4	1,05 ± 0,16
	260	25,1 ± 0,6	48,9 ± 3,0	539,2 ± 102,3	0,88 ± 0,12
	280	26,0 ± 1,1	51,4 ± 3,2	564,6 ± 42,2	0,86 ± 0,08
	295	24,2 ± 1,0	47,1 ± 5,2	590,1 ± 50,3	0,92 ± 0,08
	310	25,1 ± 0,9	50,4 ± 5,2	624,2 ± 51,8	0,97 ± 0,08
C2	250	25,8 ± 2,0	52,5 ± 8,8	813,5 ± 48,7	1,09 ± 0,10
	260	27,1 ± 1,5	53,7 ± 5,1	866,2 ± 40,3	1,29 ± 0,15
	280	25,4 ± 1,9	53,8 ± 3,8	786,4 ± 68,2	1,03 ± 0,07
	295	27,5 ± 3,0	61,3 ± 6,2	896,6 ± 55,3	1,13 ± 0,07
	310	27,4 ± 1,5	65,2 ± 8,6	928,9 ± 120,7	1,03 ± 0,09
C3	250	28,0 ± 1,4	51,7 ± 7,6	443,1 ± 144,8	0,66 ± 0,14
	260	27,5 ± 0,4	54,5 ± 6,5	508,6 ± 53,8	0,78 ± 0,06
	280	24,7 ± 1,5	50,5 ± 9,1	464,1 ± 57,8	0,74 ± 0,06
	295	24,8 ± 2,2	48,7 ± 7,8	420,1 ± 33,4	0,73 ± 0,05
	310	26,2 ± 1,9	55,0 ± 6,9	470,4 ± 60,1	0,71 ± 0,03

Beim Bruchverhalten kann festgestellt werden, dass die Einzelstrangproben spröde brechen. Die Bruchdehnung ist maximal bei C2-295 mit $1,13 \pm 0,07$ % und minimal bei C3-250 °C $0,66 \pm 0,14$ %. Bei C2 ist die Bruchdehnung etwas höher als bei C1 und C3, was auf Grund des anderen Faserherstellers Teijin im Vergleich zu Torayca (C1 und C3) schlüssig ist. Die Bruchdehnung ist dabei niedriger als die Faserbruchdehnung mit 1,5 % für C1 und C3 und 1,7 % für C2 laut Datenblatt, siehe hierzu Tabelle 25.

Für die Untersuchung der Schliffbilder wird für jede Parametergruppe der Median ausgewählt. Die Aufnahmen im Dunkelfeld- und Fluoreszenzmodus sind in der Abbildung 82 dargestellt. Es sind verschiedene Fehlstellen in den Schliffbildern zu erkennen. So treten Bereiche auf, die nicht vollständig infiltriert werden, mit A markiert. Diese kommen in den Abbildungen B-C1_295, B-C2_250, B-C3_250, B-C3_295 und B-C3_310 auf. Auffällig ist hier, dass bei allen drei untersuchten Proben mit der Faser C3 nicht infiltrierte Stellen auftreten. Bei den Proben B-C1_250, B-C1_310, B-C2_295 und B-C2_310 können soweit keine großen Poren festgestellt werden, die auf eine schlechte Infiltration hinweisen. Neben den großen Poren werden kleinere Poren festgestellt, die geschlossen sind oder die durch das Einbettmittel nicht verdrängt werden können. Diese werden mit B markiert und sind in den Aufnahmen A-C1_250, A-C1_295, A-C3_250, A-C3_295 und A-C3_310 im Dunkelfeld als weiße Punkte sichtbar. In den Kapiteln 8.2 und 8.3 können Matrixnester an den Rändern der einzeln gedruckten Stränge festgestellt werden. Diese treten auch bei den Einzelstrangproben auf und werden mit C markiert.

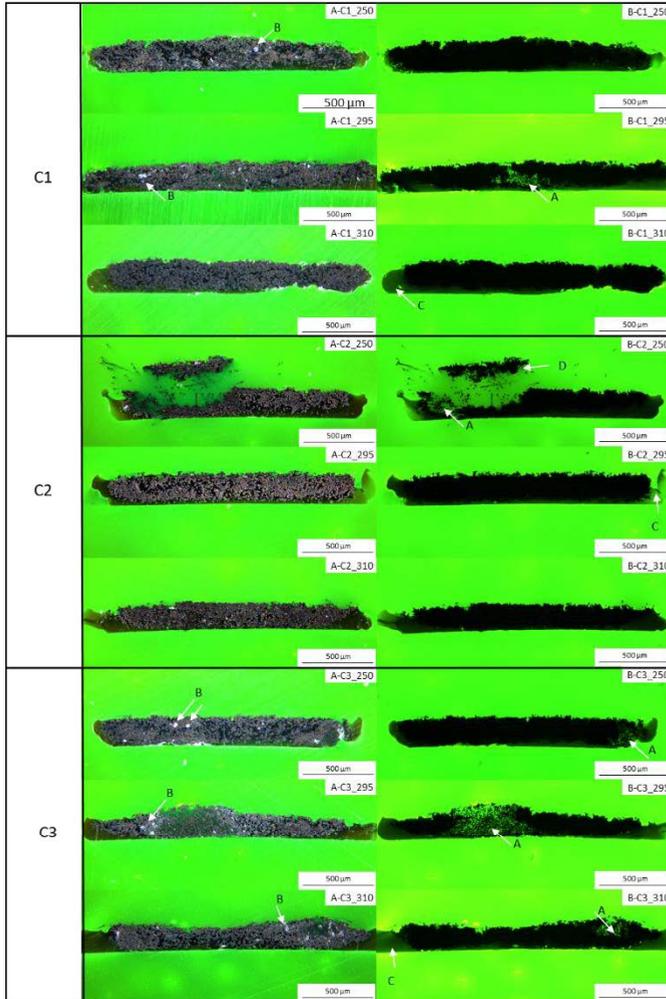


Abbildung 82. Schliffbildanalyse Einzelstrang Zugversuche. Bilder mit Index A werden im Dunkelfeld-Modus, B im Fluoreszenz-Modus aufgenommen. Die Zahl am Ende der Beschriftung gibt die Verarbeitungstemperatur an.

Die Matrix selbst ist transluzent und erschwert dabei die genaue Abgrenzung der gedruckten Strukturen. In den Dunkelfeldaufnahmen ist aber ersichtlich, dass sich bei jedem Strang links und rechts ein Bereich mit unverstärkter Matrix ausbildet. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Fasern durch die abgerundete Düse trapezförmig abgelegt werden und durch die hohe Fließfähigkeit die Schmelze am infiltrierten Faseroving vorbeifließt und mit abgelegt wird. Dies muss aber bei den Thermoplasten nicht von Nachteil sein, da so Poren zwischen den Lagen und Linien vermieden werden können, wie es teilweise bei dem Materialextrusionsverfahren vorkommt.

In der Aufnahme B-C2-250 kann mit D ein Bereich markiert werden, in dem das Aufplatzen der Probe an einer Pore sichtbar wird. Spannungsspitzen können an den unzureichend infiltrierten Stellen zum Versagen führen.

8.5 Bestimmung der Verbundeigenschaften im Zugversuch und optische Untersuchung

Neben den Einzelstrangversuchen werden auch Zugversuchsproben mit mehreren gedruckten Strängen untersucht. Es hat sich dabei als schwierig herausgestellt, passende Testbedingungen zu schaffen. Die Probengröße für Faserverbundwerkstoffe nach DIN EN ISO 527-5 [203] sind dabei deutlich zu groß und sorgen für lange Druckzeiten bzw. sind mit dem in dieser Arbeit verwendeten Drucker nicht herstellbar, da das Druckbett nicht groß genug ist. Des Weiteren besitzen Zugprüfmaschinen für Faserverbundwerkstoffe hydraulische Spannbacken deren Presskräfte bei den verwendeten kleineren Proben mit glasfaserverstärkten Aufleimern beim Einspannen schon zum Versagen

führen. Nachteilig sind der niedrige Faservolumengehalt und die nicht vollständig infiltrierten Bereiche. Daher wird mit Spannbacken gearbeitet, die die Probe unter Zugbelastung selbstständig verspannen. Die Dicke der Proben muss auf 2 Lagen reduziert werden, da bei einer größeren Dicke die Proben aus den Keilspannbacken gezogen werden, bevor es zum Bruch kommt. Die Proben werden im vorge-trockneten Zustand geprüft. Weitere Informationen werden im Kapitel 3.12 angegeben.

Die Ergebnisse der Zugversuche werden in der Abbildung 83 und der Tabelle 52 angegeben. Der Faservolumengehalt beträgt in den Proben mit der C1 Faser $23,6 \pm 1,1$ %, mit der Faser C2 $26,6 \pm 0,7$ % und mit der Faser C3 $28,7 \pm 1,0$ %. Der Bereich des Faservolumengehaltes ist vergleichbar mit den vorangegangenen untersuchten Proben. Der E-Modul in Faserrichtung beträgt $43,7 \pm 10,4$ GPa bei der Faser C1, $41,2 \pm 14,3$ GPa bei der Faser C2 und $43,0 \pm 9,8$ GPa bei der Faser C3. Im Vergleich zu den berechneten Werten für den Faserverbundwerkstoff mit den Mikromechanischen Mischungsregeln, sind die Ergebnisse aus den Zugversuchen niedriger siehe Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30. So werden für C1 und C3 bei einem Faservolumengehalt von 25 % ein E-Modul von 60 GPa und bei 30 % von 71 GPa berechnet. Für C2 wird ein E-Modul von 62 GPa bei 25 % und 74 GPa für 30 % berechnet. Da die Zugversuchsproben im trockenen Zustand geprüft werden, wird für die Berechnung der E-Modul für trockenes Polyamid verwendet. Die Abweichungen zwischen ermittelter E-Module durch den Zugversuch und der berechneten mittels Mikromechanischer Mischungsregeln be-

laufen sich auf $\sim 30\%$. Auffallend sind auch die jeweils hohen Standardabweichungen der gemessenen Probenreihen, die bei $\sim 25\%$ für die gemessenen E-Module liegen. Im Vergleich zu den Einzelstrangproben aus Kapitel 8.4 sind die E-Modulwerte auch niedriger. Dabei wird für $295\text{ }^\circ\text{C}$ ein E-Modul der Einzelstrangproben mit C1 Faser von $47,1 \pm 5,2\text{ GPa}$, für C2 Fasern $61,3 \pm 6,2\text{ GPa}$ und für C3 $48,7 \pm 7,8\text{ GPa}$ gemessen. Die Standardabweichung beträgt für die Einzelstrangversuche $\sim 10\%$ und ist damit niedriger, als für die Proben mit mehreren gedruckten Strängen. Die Zugfestigkeit der Proben mit C1 Fasern beträgt $389 \pm 75,5\text{ MPa}$, mit C2 Fasern $536 \pm 90,9\text{ MPa}$ und mit C3 Fasern $482,7 \pm 64,8\text{ MPa}$. Die Zugfestigkeit hätte laut Mikromechanischer Mischungsregel für die Fasern C1/C3 bei einem FVG von 25% bei 917 MPa und bei einem FVG von 30% bei 1092 MPa liegen sollen. Für C2 mit einem FVG von 25% werden 1064 MPa und mit einem FVG von 30% 1267 MPa Zugfestigkeit berechnet. Die ermittelten Werte liegen dabei um $\sim 50\%$ niedriger als die berechneten Werte. Den größten Einfluss auf diesen Unterschied können teilweise große, nicht infiltrierte Bereiche sein. Weniger infiltrierte Fasern sorgen für hohe Festigkeiten im Verbund. Außerdem gelten verschiedene Annahmen für die Mikromechanischen Mischungsregeln, die in der Praxis so nicht erreicht werden. Ein Beispiel ist hier die optimale Faser-Matrix-Anbindung wobei in Kapitel 5.3 gezeigt werden kann, dass bei den hohen Verarbeitungstemperaturen die Schlichte sich verändern bzw. zersetzen kann.

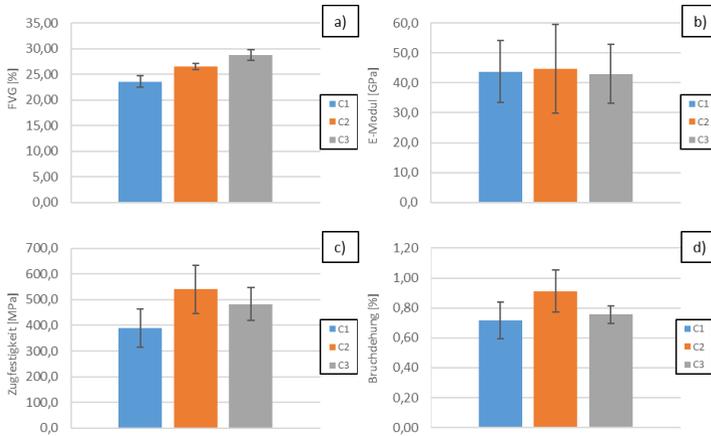


Abbildung 83. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus den Zugversuchen an gedruckten und vorgetrockneten Proben in Abhängigkeit der Fasern C1, C2 und C3. Der Bereich a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) den E-Modul, c) die Zugfestigkeit, d) die Bruchdehnung.

Tabelle 52. Ergebnisse der Zugversuche.

Name	FVG	E	σ_M	ϵ_B
Einheiten	%	MPa	MPa	%
C1	23,6 ± 1,1	43,7 ± 10,4	389,8 ± 75,5	0,72 ± 0,12
C2	26,6 ± 0,7	41,2 ± 14,3	563,6 ± 90,9	0,91 ± 0,14
C3	28,7 ± 1,0	43,0 ± 9,8	482,7 ± 64,8	0,76 ± 0,06

σ

Die Bruchdehnung liegt bei Proben mit den Fasern C1 bei $0,72 \pm 0,12$ %, mit den Fasern C2 bei $0,91 \pm 0,14$ % und mit den Fasern C3 bei $0,76 \pm 0,06$ %. Die Bruchdehnung ist unterhalb der Faserbruchdehnung laut der Herstellerdatenblätter, siehe Tabelle 25 und auch unter den Einzelstrangversuchen in Kapitel 8.4.

Neben den mechanischen Eigenschaften werden die Querschnitte der jeweiligen Probenmediane analysiert. Die Querschnitte sind ähnlich der mehrlagigen Proben aus Kapitel 8.2 und 8.3. Es bilden sich unverstärkte Bereiche an den Grenzen der gedruckten Linien aus. In den Dunkelfeldaufnahmen, z. B. in B-2, finden sich viele geschlossene Poren wieder, die als weiße Punkte sichtbar sind. In den Fluoreszenzaufnahmen können einige Bereiche mit unzureichender Infiltration entdeckt werden, die in D-1, D-2 und D-3 ausgewertet werden. Die Porosität durch eine unzureichende Infiltration beträgt bei der Probe mit C1 Faser 13,2 %, mit C2 Faser 9,0 % und mit C3 Faser 8,0 %.

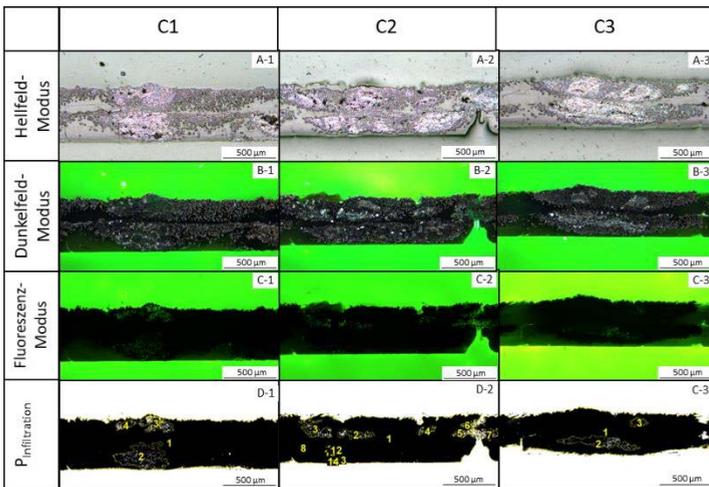


Abbildung 84. Schlibbildanalyse Zugversuch an gedruckten Proben. Bilder mit Index A werden im Hellfeld-Modus, Index B im Dunkelfeld-Modus, Index C im Fluoreszenz-Modus und Index D zur Auswertung der Makroporen im Fluoreszenz-Modus aufgenommen.

Die Analyse der Bruchflächen der Zugproben (Abbildung 85) zeigt einen leichten Faserpullout in den infiltrierten Bereichen. In b) können bei der Faser C2 senkrechte Linien zur Faserrichtung identifiziert werden. Diese Linien tauchen bei C1 (a) und C3 (c) nicht auf. Diese orientierte Oberfläche kann auf eine höhere Faser- Matrixanbindung bzw. auf eine intakte Schicht hinweisen. Die Schicht der Faser C2 wird erst bei höheren Temperaturen, siehe Kapitel 5.3 TGA Analyse C1 und C2, zerstört.

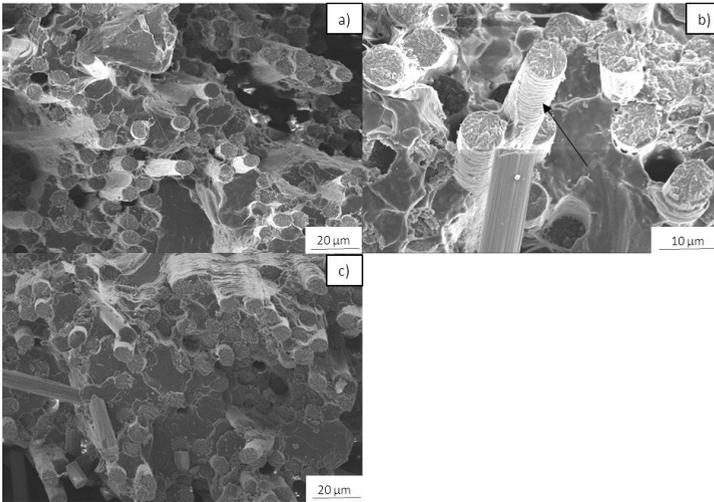


Abbildung 85. REM Aufnahmen mit Faserpullout bei den Zugproben mit C1 (a), C2 (b) und C3 (c).

Die Zugversuchsergebnisse des gedruckten Verbundes weisen niedrigere mechanische Eigenschaften auf, als bei den Einzelstrangversuchen ermittelt. Auf Grund der eingeschränkten Probenform müssten für weitere Versuche die Geometrie angepasst werden bzw. wäre ein größeres

Druckbett des 3D-Druckers hilfreich. Bei den REM Aufnahmen werden Unterschiede auf der Faseroberfläche von C2 zu C1 und C3 festgestellt, die auf Grund der Schlichte entstanden sein könnten, siehe hierzu den Pfeil in Aufnahme b).

Kapitel 9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte ein neuartiger Prozess der Additiven Fertigung entwickelt und endlosfaserverstärkte Verbundwerkstoffe mit hohen mechanischen Festigkeiten erfolgreich hergestellt werden. Die Infiltration und die Kombination aus Faser und Matrix mit den Prozessparametern wurden bisher noch nicht ausreichend untersucht. In dieser Arbeit wurde dargelegt, dass durch die Ergebnisse der Unterziele 1–6, siehe Abbildung 4, das übergeordnete Ziel der Additiven Fertigung von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen mit hohen mechanischen Festigkeiten erreicht werden konnte. Das Zusammenspiel von Werkstoffauswahl und -optimierung, Druckkopftechnologie mit Infiltration, aber auch die Untersuchung der Prozessparameter führen zu Faserverbundwerkstoffen mit hohen mechanischen Eigenschaften.

Das verwendete Matrixpolymer PA6 wurde aufgrund der polaren und dispersen Oberflächeneigenschaften zwischen Faser und Matrix ausgewählt. Darüber hinaus waren weitere verarbeitungstechnische Parameter von Vorteil.

Durch die Auslegung additiv gefertigter Verbundwerkstoffe konnten Eigenschaften des Verbundes mit Kennwerten aus dem Datenblatt berechnet werden. Durch eine höhere Ausstoßrate nebst Auflösung (typische Lagenhöhe von 0,2 mm) bei einem geringem Preis, stellte die Rovingstärke von 3k

einen Kompromiss dar. Hervorzuheben ist auch der niedrige Verbundpreis der 3k Fasern mit B3k-Matrix im Gegensatz zu den 1kC-Fasern. Durch die Reduzierung der Materialkosten sowie einer günstigeren Fertigungstechnologie kann der Einsatz dieser Technologie schneller ausgebaut werden. Dadurch können neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Die Berechnungen zu Lagenhöhe und Breite in Abhängigkeit der Rovingstärke ergeben eine gute Schichtauflösung von $LH = 0,2$ mm. Die Abhängigkeit zwischen Lagenhöhe 0,2 mm mit einer Breite von 1,7 mm ergeben sich bei einem Faservolumengehalt von 30 %. Durch die mikromechanischen Mischungsregeln konnten die mechanischen Eigenschaften berechnet und diese durch mechanische Untersuchungen validiert werden. Die berechneten mechanischen Eigenschaften werden aber auf Grund von Fehlstellen im Materialgefüge nicht erreicht.

Durch die Analyse der Faserschlichte mit REM, TGA, XPS und FTIR-Spektroskopie, konnte die Veränderung bei hohen Verarbeitungstemperaturen überprüft werden.

Bei der XPS Analyse der C1 Fasern (T300-40b) konnten Spuren von 0,69 Atom% Schwefel, 0,57 Atom% Chlor und 0,36 Atom% Calcium festgestellt werden. Bei der C3 Faser ohne Schlichte (T300-90) trat nur eine geringe Menge von 1,02 Atom% Calcium auf, was darauf schließen lässt, dass Schwefel und Chlor ausschließlich in der Schlichte auftreten. Sauerstoff und Calcium könnten durch eine Vorbehandlung auf die Faser C1 und C3 aufgebracht worden sein. Bei C2 (HTA40) konnten nur Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der Schlichte und in der Faser festgestellt werden. Durch eine Koppelung zwischen TGA und FTIR Spektroskopie konnte bei der C1 Faser ein Zersetzen der Schlichte mit

C-H_x, S=O und N=C=O Bindungen im Temperaturbereich von 250–300 °C nachgewiesen werden.

Neben den Kohlenstofffasern wurden auch die verwendeten Matrixpolymere Ultramid B3k (A), B40L (B) und B50L (C) von BASF in Bezug auf die Feuchtigkeitsaufnahme, Oxidationsneigung, Fließfähigkeit mittels Schmelzvolumen- bzw. Schmelzmasserate, mechanischen Eigenschaften und der Extrudierbarkeit zu einem Filament untersucht. Es ließen sich Filamente, basierend auf der ausgewählten Mischung mit einem Massenanteil von 75 % B3k und 25 % B50L, namens AC75, extrudieren. Diese Mischung besitzt eine hohe Fließfähigkeit und sollte deswegen die Infiltration in den Faseroving verbessern. Die Zugfestigkeit der gedruckten AC75 Proben in 0° Orientierung betrug 57,7 MPa und in Z-Richtung 9,6 MPa. Für die gedruckten Proben mit B40L beträgt die Zugfestigkeit in 0° Orientierung 68,6 MPa und in Z-Richtung 30,6 MPa. Bei AC75 konnten in Folge des stärker schwankenden Filamentdurchmessers Poren in den gedruckten Proben nachgewiesen werden. Die Bedeutung des Filamentdurchmessers wurde anhand eines Modells für den Slicerprozess nachgewiesen. Zur additiven Fertigung des Faserverbundwerkstoffes muss die Drucktechnologie verbessert werden. Der Druckkopf wurde so aufgebaut, dass die Umleitung der Fasern an den Stiften zu einer Aufweitung des Faserbündels und einem Druckfeld zum Einpressen der Schmelze führte. Das Gewicht wurde reduziert, indem das Matrixpolymer als Filament mittels eines Bowdenextruders zugeführt wurde. Durch einen Überlauf und Überschuss an zugeführtem Filament wurde der schwankende Filamentdurchmesser wiederum kompensiert.

Die mechanischen Eigenschaften des hergestellten Faserverbundes wurden mittels 3-Punkt-Biegeversuch und Zugversuchen an gedruckten Proben und Einzelsträngen untersucht. Bei kleinen Lagenhöhen von 0,2 mm im Vergleich zu $LH = 0,3$ mm und 0,4 mm, konnten die höchsten Biegefestigkeiten von 536,7 MPa bei C1-AC75 gemessen werden. Durch die Schlifffildanalyse wurde die Infiltration überprüft. Die untersuchte C1-AC75 Probe wies einen niedrigeren Porenanteil von 4,2 % im Vergleich zur untersuchten C3-AC75 Probe mit 19,2 % Porenanteil auf. Dies konnte erklären, warum die Biegefestigkeit niedriger ist. Der Faservolumengehalt der hergestellten Proben lag zwischen 27–29 %. Durch die grafische Auswertung der Schlifffilder, konnte ein Optimierungsziel für weitere Versuche identifiziert werden, da zwischen den Bahnen unverstärkte Matrixnester mit einem Anteil von 10–20 % auftraten.

Bei der Untersuchung der Verarbeitungstemperatur von 280 °C, 295 °C und 310 °C konnte im 3-Punkt-Biegeversuch kein starker Einfluss auf die Biegefestigkeit festgestellt werden. Der Faservolumengehalt bei der mit 295 °C hergestellten Probe C1-AC75 mit $LH = 0,2$ mm ist mit 24 % niedriger, was zu einer Verringerung der Biegefestigkeit und –steifigkeit führte. Bei C3 konnten höhere Biegefestigkeiten durch eine Infiltration mit einem niedrigen Porenanteil von 4,6 % in der Schlifffildanalyse nachgewiesen werden.

Die Zugeigenschaften wurden am Einzelstrang und gedruckten Proben untersucht. Es konnten sehr hohe Zugfestigkeiten von 928,9 MPa bei C2-AC75 Einzelstrangproben gemessen werden. Der Faservolumengehalt lag bei allen Proben bei 25–27,5 %. Es konnte ebenfalls durch die Schlifffilder eine schlechtere Infiltration und damit verbundene

niedrigere Festigkeitswerte bei den Proben C3-AC75 nachgewiesen werden.

Bei den Zugversuchen an gedruckten Proben mit mehreren Bahnen und Schichten wurden niedrigere Zugfestigkeiten von 563 MPa bei C2-AC75 gemessen, was mit der durch den 3D-Drucker limitierenden Probenherstellung und der Einspannung im Zugversuch erklärt werden kann. Durch die Schlißbildanalyse konnte ein höherer Porengehalt bei allen Proben von 8–13 % festgestellt werden.

Die verbesserte Infiltration im Druckkopf führt zu einem Faserverbund, der eine Kraftübertragung zwischen den Fasern überhaupt erst möglich macht. Erst dadurch kann ein Faserverbund mit hoher mechanischer Festigkeit erzeugt werden. Durch die getrennte Zuführung von Fasern und Matrixpolymer können perspektiv weitere Kombinationen einfach untersucht und für bestimmte Anwendungen hin optimiert werden. Die Kombination PA6 und Kohlenstofffasern würde sich besonders für Medizinprodukte (siehe die gezeigten Prothesenschäfte in Abbildung 1), Automotiv (speziell Rennsport) und den Maschinenbau (schnellere Reparatur, Leichtbau) eignen. Darüber hinaus ist die Integration des additiv hergestellten Verbundes als Bewehrung in 3D-gedrucktem Beton für das Bauwesen interessant, da auf diese Weise händische Prozesse einfach automatisiert werden können. Aktuell können hier nur druckbelastete Bauteile gefertigt werden, da der Beton ohne Bewehrung keiner starken Zugbelastung standhält. Die Faserverstärkung als Bewehrung würde eine Zugbelastung ermöglichen, die auch für die Reparatur von Infrastruktur in der Zukunft herangezogen werden könnte.

Für die Luftfahrt und das Transportwesen muss das Brandverhalten untersucht und optimiert werden. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass für die Luftfahrt die Chemikalienresistenz nur durch Verwendung von Hochtemperaturwerkstoffen, wie z. B. Polyetheretherketon (PEEK) oder Polyetherimid (PEI) erreicht werden kann. Eine Herausforderung ist dabei die Epoxidharzschichte, die für den Verbund angepasst werden muss. Dies ergibt sich aus dieser Arbeit, da sie aufzeigt, dass sich die Epoxidharzschichte bei höheren Temperaturen zersetzt und somit einen Einfluss auf die Faser-Matrix-Anbindung haben kann. PEEK wird bei Temperaturen um 400 °C verarbeitet, wodurch die Epoxidharzschichte zerstört wird.

Der in dieser Arbeit entwickelte Druckkopf ist für die Herstellung und Untersuchung des Faserverbundes ausreichend. Für weitere Arbeiten muss der Druckkopf und der Drucker selbst überarbeitet werden. So hat sich gezeigt, dass weder die Maschinensteifigkeit noch die Bettgröße ausreichend sind. Dies müsste z. B. durch einen selbst konstruierten Drucker optimiert werden. Der Druckkopf sollte eine längere Infiltrationsstrecke aufweisen, wobei dies mit einer Gewichtszunahme des Druckkopfes einhergehen wird. Dies muss dann wiederum in der Nutzlast des Positioniersystems berücksichtigt werden. Eine Förder- und Schneideeinheit für den Faserverbund wäre für komplexe Bauteile sehr wichtig. Auch der Druck aus einer Kombination aus unverstärkten oder kurzfaserverstärkten Filamenten ist für eine industrielle Anwendung notwendig. Die Verwendung eines Robotersystems zur lastpfadorientierten Ablage der Kohlenstofffaser ist möglich, siehe Abbildung 1, wobei die Generierung der Druckpfade sehr komplex und

aufwändig ist. Hier wird in Zukunft die Technologie von neuen Algorithmen und Vorgehensweisen für die Erstellung der Druckdaten profitieren.

Das RepRap Projekt hat gezeigt, dass Innovationen und neue Geschäftsmodelle in der Additiven Fertigung auch durch Privatpersonen und Startups verwirklicht werden können. Voraussetzung ist jedoch eine Kostenreduktion und die einfache Zugänglichkeit zur Additiven Fertigung von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen. Mit Verwendung der in dieser Arbeit untersuchten Materialkombinationen und einer kostengünstigen Fertigungstechnologie, die die Infiltration des Rovings erlaubt, wurde diese Voraussetzung geschaffen.

Zukünftig müssen die Materialkombinationen, Druckkopfdesigns und Prozessparameter für die verschiedenen Branchen und Anwendungsfelder optimiert werden. Zusätzlich muss das Verfahren weiterentwickelt werden, um auch Sensoren in Kabel- oder Drahtform sowie elektrische Leitungen zu integrieren. Es ist davon auszugehen, dass die Additive Fertigung in Hinblick auf das Verfahren, die Werkstoffkombinationen und Anwendungen einen wichtigen Beitrag zur Digitalisierung in der Industrie leisten wird.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Petch, *Interview: Dr. Adrian Bowyer on the 10th anniversary of RepRap*, <https://3dprintingindustry.com/news/interview-dr-adrian-bowyer-10th-anniversary-reprap-133841/> **2018** (Zuletzt geprüft am 17.05.2022).
- [2] M. Petch, *Interview: Ed Sells, Reprap 'Opened up a multi-billion dollar industry now known as 3d printing'*, [www.3dprintingindustry.com](https://www.3dprintingindustry.com/news/interview-ed-sells-reprap-opened-multi-billion-dollar-industry-now-known-3d-printing-133978/), <https://3dprintingindustry.com/news/interview-ed-sells-reprap-opened-multi-billion-dollar-industry-now-known-3d-printing-133978/> **2018** (Zuletzt geprüft am 17.05.2022).
- [3] M. Petch, *Interview: Siert Wijnia, Co-founder of Ultimaker 'RepRap was the Spark that ignited it all'*, <https://3dprintingindustry.com/news/interview-siert-wijnia-co-founder-ultimaker-reprap-spark-ignited-134350/> **2018** (Zuletzt geprüft am 17.05.2022).
- [4] DIN, *Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie (DIN EN ISO- ASTM 52900)*.
- [5] DIN, *Additive Fertigung - Grundlagen - Teil 2 Überblick über Prozesskategorien und Rohmaterialien (DIN EN ISO 17296-2 2015)*.
- [6] Y. Sano, R. Matsuzaki, M. Ueda, A. Todoroki, Y. Hirano, 3D printing of discontinuous and continuous fibre composites using stereolithography, *Additive Manufacturing* **2018**, *24 (8)*: 521–527, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.033>.

-
- [7] C.M. Cheah, J.Y.H. Fuh, A.Y.C. Nee and L. Lu, Mechanical characteristics of fiber-filled photopolymer used in stereolithography, *Rapid Prototyping Journal* **1999** (Vol. 5, No. 3): 112-120, <https://doi.org/10.1108/13552549910278937>.
- [8] D. E. Yunus, W. Shi, S. Sohrabi, Y. Liu, Shear induced alignment of short nanofibers in 3D printed polymer composites, *Nanotechnology* **2016**, *27* (49): 495302, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/49/495302>.
- [9] John Greenhall, Bart Raeymaekers, 3D printing macroscale engineered materials using ultrasound directed assembly and stereolithography, *Advanced Materials Technologies* **2017**: 1-7, <https://doi.org/10.1002/admt.201700122>.
- [10] D. E. Yunus, S. Sohrabi, R. He, W. Shi, Y. Liu, Acoustic patterning for 3D embedded electrically conductive wire in stereolithography, *J. Micromech. Microeng.* **2017**, *27* (4): 45016, <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa62b7>.
- [11] T. Nakamoto, O. Kanehisa, Y. Sugawa, Whisker Alignment in Microparts Using Laser Stereolithography with Applied Electric Field, *JAMDSM* **2013**, *7* (6): 888-902, <https://doi.org/10.1299/jamdsm.7.888>.
- [12] L. R. Holmes, J. C. Riddick, Research Summary of an Additive Manufacturing Technology for the Fabrication of 3D Composites with Tailored Internal Structure, *JOM* **2014**, *66* (2): 270-274, <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0828-4>.
- [13] T. Nakamoto, S. KOJIMA, Layered Thin Film Micro Parts Reinforced with Aligned Short Fibers in Laser Stereolithography by Applying Magnetic Field,

-
- JAMDSM* **2012**, *6* (6): 849–858,
<https://doi.org/10.1299/jamdsm.6.849>.
- [14] D. E. Karalekas, Study of the mechanical properties of nonwoven fibre mat reinforced photopolymers used in rapid prototyping, *Materials & Design* **2003**, *24* (8): 665–670, [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(03\)00153-5](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00153-5).
- [15] S. R. Athreya, K. Kalaitzidou, S. Das, Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering, *Materials Science and Engineering: A* **2010**, *527* (10-11): 2637–2642, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.12.028>.
- [16] S. R. Athreya, K. Kalaitzidou, S. Das, Mechanical and microstructural properties of Nylon-12/carbon black composites, *Composites Science and Technology* **2011**, *71* (4): 506–510, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.028>.
- [17] R. D. Goodridge, M. L. Shofner, R. Hague, M. McClelland, M. R. Schlea, R. B. Johnson, C. J. Tuck, Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering, *Polymer Testing* **2011**, *30* (1): 94–100, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.10.011>.
- [18] G. V. Salmoria, R. A. Paggi, A. Lago, V. E. Beal, Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite manufactured by selective laser sintering, *Polymer Testing* **2011**, *30* (6): 611–615, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.04.007>.
- [19] J. Bai, R. D. Goodridge, R. J. Hague, M. Song, M. Okamoto, Influence of carbon nanotubes on the

-
- rheology and dynamic mechanical properties of polyamide-12 for laser sintering, *Polymer Testing* **2014**, *36*: 95–100, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.012>.
- [20] S. Yuan, J. Bai, C. Chua, J. Wei, K. Zhou, Material Evaluation and Process Optimization of CNT-Coated Polymer Powders for Selective Laser Sintering, *Polymers* **2016**, *8* (10): 370, <https://doi.org/10.3390/polym8100370>.
- [21] C. Yan, L. Hao, L. Xu, Y. Shi, Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering, *Composites Science and Technology* **2011**, *71* (16): 1834–1841, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.08.013>.
- [22] A. Jansson, L. Pejryd, Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering, *Additive Manufacturing* **2016**, *9*: 7–13, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.12.003>.
- [23] J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano, Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures, *J American Ceramic Society* **2006**, *89* (12): 3599–3609, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01382.x>.
- [24] J. Ebert, E. Özkol, R. Telle, H. Fischer, K. Uibel, Direct Inkjet Printing A Versatile Method of Complex Shape Manufacturing **2008**.
- [25] J. Ebert, E. Ozkol, A. Zeichner, K. Uibel, O. Weiss, U. Koops, R. Telle, H. Fischer, Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia, *Journal of dental research* **2009**, *88* (7):

-
- 673–676,
<https://doi.org/10.1177/0022034509339988>.
- [26] E. Özkol, J. Halloran, Rheological Characterization of Aqueous 3Y-TZP Inks Optimized for Direct Thermal Ink-Jet Printing of Ceramic Components, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96 (4)*: 1124–1130, <https://doi.org/10.1111/jace.12285>.
- [27] A. M. Wätjen, P. Gingter, M. Kramer, R. Telle, Novel Prospects and Possibilities in Additive Manufacturing of Ceramics by means of Direct Inkjet Printing, *Advances in Mechanical Engineering* **2015**, *6 (4)*: 141346, <https://doi.org/10.1155/2014/141346>.
- [28] B. E. Carroll, R. A. Otis, J. P. Borgonia, J.-o. Suh, R. P. Dillon, A. A. Shapiro, D. C. Hofmann, Z.-K. Liu, A. M. Beese, Functionally graded material of 304L stainless steel and inconel 625 fabricated by directed energy deposition, *Acta Materialia* **2016**, *108*: 46–54, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.019>.
- [29] D. J. Corbin, A. R. Nassar, E. W. Reutzel, A. M. Beese, N. A. Kistler, Effect of directed energy deposition processing parameters on laser deposited Inconel® 718, *Journal of Laser Applications* **2017**, *29 (2)*: 22001, <https://doi.org/10.2351/1.4977476>.
- [30] A. Saboori, D. Gallo, S. Biamino, P. Fino, M. Lombardi, An Overview of Additive Manufacturing of Titanium Components by Directed Energy Deposition, *Applied Sciences* **2017**, *7 (9)*: 883, <https://doi.org/10.3390/app7090883>.
- [31] J. Park, M. J. Tari, H. T. Hahn, Characterization of the laminated object manufacturing (LOM) process, *Rapid Prototyping Journal* **2000**, *6 (1)*: 36–50, <https://doi.org/10.1108/13552540010309868>.

-
- [32] Donald A. Klosterman, Richard P. Chartoff, Brian Priore, Nora Osborne, George Graves, Allan Lightman, Sung S. Pak, Jerry Weaver, Structural Composites via Laminated Object Manufacturing (LOM), *Proceeding International Solid Freeform Fabrication Symposium 1996* **1996**: 105-116.
- [33] Donald A. Klosterman, Richard P. Chartoff, Nora R. osborne, George A. Graves, Allan Lightman, Gyoowan Han, Akos Bezeredi, Stan Rodrigues, Sung Pak, Gary Kalmanovich, Leon Dodin, Song Tu, Curved Layer LOM of Ceramics and Composites, *Proceeding Interantional Solid Freeform Fabrication Symposium 1998* **1998**.
- [34] D. Klosterman, R. Chartoff, G. Graves, N. Osborne, B. Priore, Interfacial characteristics of composites fabricated by laminated object manufacturing, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1998**, *29 (9-10)*: 1165–1174, [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00088-8).
- [35] D. A. Klosterman, R. P. Chartoff, N. R. Osborne, G. A. Graves, A. Lightman, G. Han, A. Bezeredi, S. Rodrigues, Development of a curved layer LOM process for monolithic ceramics and ceramic matrix composites, *Rapid Prototyping Journal* **1999**, *5 (2)*: 61–71, <https://doi.org/10.1108/13552549910267362>.
- [36] H. Windsheimer, N. Travitzky, A. Hofenauer, P. Greil, Laminated Object Manufacturing of Preceramic-Paper-Derived Si?, *Adv. Mater.* **2007**, *19 (24)*: 4515–4519, <https://doi.org/10.1002/adma.200700789>.
- [37] P. Parandoush, L. Tucker, C. Zhou, D. Lin, Laser assisted additive manufacturing of continuous fiber reinforced thermoplastic composites, *Materials &*

-
- Design* **2017**, *131*: 186–195,
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.013>.
- [38] Markforged, *Datasheet*, markforged.com **2016**.
- [39] *Internetseite Markforged - Materials-Composites*,
<https://markforged.com/materials/> **2018**.
- [40] G. W. Melenka, B. K. Cheung, J. S. Schofield, M. R. Dawson, J. P. Carey, Evaluation and prediction of the tensile properties of continuous fiber-reinforced 3D printed structures, *Composite Structures* **2016**, *153*: 866–875,
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.07.018>.
- [41] F. van Der Klift, Y. Koga, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, R. Matsuzaki, 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens, *OJCM* **2016**, *06 (01)*: 18–27,
<https://doi.org/10.4236/ojcm.2016.61003>.
- [42] L. G. Blok, M. L. Longana, H. Yu, B. Woods, An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites, *Additive Manufacturing* **2018**, *22*: 176–186,
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.039>.
- [43] L. Blok, 3D printed composites - benchmarking the state of the art, *Proceeding 21st international Conference on Composite Materials Xi'an 2017* **2017**: 1–9.
- [44] A. N. Dickson, J. N. Barry, K. A. McDonnell, D. P. Dowling, Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing, *Additive Manufacturing* **2017**, *16*: 146–152,
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.06.004>.
- [45] Peng Zhuo, Shuguang Li, Ian Ashcroft, Arthur Jones, Jing Pu, 3D printing of continuous fibre reinforced thermoplastic composites, *Proceeding 21st*

*international Conference on Composite Materials Xi'an 2017***2017**.

- [46] F. Akasheh, H. Aglan, Fracture toughness enhancement of carbon fiber–reinforced polymer composites utilizing additive manufacturing fabrication, *Journal of Elastomers & Plastics***2018**: 1-14, <https://doi.org/10.1177/0095244318817867>.
- [47] M. Araya-Calvo, I. López-Gómez, N. Chamberlain-Simon, J. L. León-Salazar, T. Guillén-Girón, J. S. Corrales-Cordero, O. Sánchez-Brenes, Evaluation of compressive and flexural properties of continuous fiber fabrication additive manufacturing technology, *Additive Manufacturing***2018**, *22*: 157–164, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.007>.
- [48] M. A. Caminero, J. M. Chacón, I. García-Moreno, G. P. Rodríguez, Impact damage resistance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling, *Composites Part B: Engineering***2018**, *148*: 93–103, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.054>.
- [49] J. Justo, L. Távara, L. García-Guzmán, F. París, Characterization of 3D printed long fibre reinforced composites, *Composite Structures***2018**, *185*: 537–548, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.11.052>.
- [50] G. Chabaud, M. Castro, C. Denoual, A. Le Duigou, Hygromechanical properties of 3D printed continuous carbon and glass fibre reinforced polyamide composite for outdoor structural applications, *Additive Manufacturing***2019**, *26*: 94–105, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.005>.
- [51] H. Mei, Z. Ali, Y. Yan, I. Ali, L. Cheng, Influence of mixed isotropic fiber angles and hot press on the mechanical properties of 3D printed composites,

-
- Additive Manufacturing***2019**, *27*: 150–158,
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.03.008>.
- [52] N. van de Werken, J. Hurley, P. Khanbolouki, A. N. Sarvestani, A. Y. Tamijani, M. Tehrani, Design considerations and modeling of fiber reinforced 3D printed parts, *Composites Part B: Engineering***2019**, *160*: 684–692,
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.094>.
- [53] H. H. Warder, J. K. Fairley, J. Coutts, R. R. Glisson, K. Gall, Examining the viability of carbon fiber reinforced three-dimensionally printed prosthetic feet created by composite filament fabrication, *Prosthetics and orthotics international***2018**, *42* (6): 644–651,
<https://doi.org/10.1177/0309364618785726>.
- [54] A. N. Dickson, D. P. Dowling, Enhancing the bearing strength of woven carbon fibre thermoplastic composites through additive manufacturing, *Composite Structures***2019**, *212*: 381–388,
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.01.050>.
- [55] Kentaro Sugiyama, Ryosuke Matsuzaki, Masahito Ueda, Akira Todoroki, and Yoshiyasu Hirano, 3D printing of integrated composite honeycomb sandwich structures with continuous carbon fiber, *Proceeding 21st international Conference on Composite Materials Xi'an* **2017**.
- [56] K. Ishii, A. Todoroki, Y. Mizutani, Y. Suzuki, Y. Koga, R. Matsuzaki, M. Ueda, Y. Hirano, Bending fracture rule for 3D-printed curved continuous-fiber composite, *Advanced Composite Materials***2018**, *29*: 1–13,
<https://doi.org/10.1080/09243046.2018.1558327>.
- [57] T. Vaneker, Material Extrusion of Continuous Fiber Reinforced Plastics Using Commingled Yarn,

-
- Procedia CIRP***2017**, *66*: 317–322,
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.03.367>.
- [58] M. Yamawaki, Y. Kouno, Fabrication and mechanical characterization of continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic using a preform by three-dimensional printing and via hot-press molding, *Advanced Composite Materials***2017**, *27* (2): 209–219,
<https://doi.org/10.1080/09243046.2017.1368840>.
- [59] Q. Hu, Y. Duan, H. Zhang, D. Liu, B. Yan, F. Peng, Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament, *J Mater Sci***2018**, *53* (3): 1887–1898, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1624-2>.
- [60] T. Liu, X. Tian, M. Zhang, D. Abliz, D. Li, G. Ziegmann, Interfacial performance and fracture patterns of 3D printed continuous carbon fiber with sizing reinforced PA6 composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***2018**, *114*: 368–376,
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.001>.
- [61] J. M. Gardner, G. Sauti, J.-W. Kim, R. J. Cano, R. A. Wincheski, C. J. Stelter, B. W. Grimsley, D. C. Working, E. J. Siochi, 3-D printing of multifunctional carbon nanotube yarn reinforced components, *Additive Manufacturing***2016**, *12*: 38–44,
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.06.008>.
- [62] M. Neitzel, P. Mitschang, U. Breuer, *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, München **2014**. ISBN: 978-3-446-43696-1.
- [63] H. Schürmann, *Konstruieren mit Faser-Verbundwerkstoffen // Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, 2nd ed., VDI-Buch, Springer-

Verlag, Berlin, Heidelberg**2007**. ISBN: 978-3-540-72189-5.

- [64] Martin Eichenhofer, Jesus Maldonado, Florian Klunker, Paolo Ermanni, *Analysis of processing conditions for a novel 3D-composite production technique*, Vol. 2015, Copenhagen**2015**.
- [65] M. Eichenhofer, J. C. Wong, P. Ermanni, Continuous lattice fabrication of ultra-lightweight composite structures, *Additive Manufacturing***2017**, *18*: 48–57, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.08.013>.
- [66] Martin Eichenhofer, Joanna. C. H. Wong, Paolo Ermanni, Experimental Investigation of Processing Parameters on Porosity in Continuous Lattice Fabrication **2017**.
- [67] M. Eichenhofer, J. C. Wong, P. Ermanni, Exploiting cyclic softening in continuous lattice fabrication for the additive manufacturing of high performance fibre-reinforced thermoplastic composite materials, *Composites Science and Technology***2018**, *164*: 248–259, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.033>.
- [68] M. Eichenhofer, S. Arreguin, J.C.H. Wong, P. Ermanni, Optimizing the Thermoplastic Welding Properties in an FRTPC Additive Manufacturing Process, *ITHEC 2018, 4th International Conference & Exhibition on Thermoplastic Composites Bremen Germany***2018**: 48–52.
- [69] Matthias Domm, Jens Schlimbach and Peter Mitschang, Optimizing mechanical properties of additively manufactured FRPC, *Proceeding 21st international Conference on Composite Materials Xi'an 2017***2017**.
- [70] M. Silva, A. M. Pereira, N. Alves, A. Mateus, C. Malça, A Hybrid Processing Approach to the Manufacturing of

-
- Polyamide Reinforced Parts with Carbon Fibers, *Procedia Manufacturing***2017**, *12*: 195–202, <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.024>.
- [71] Andreas Fischer, Steve Rommel, and Thomas Bauernhansl, IFIP AICT 411 - New Fiber Matrix Process with 3D Fiber Printer – A Strategic In-process Integration of Endless Fibers Using Fused Deposition Modeling (FDM), *IFIP Advances in Information and Communication Technology***2013** (*Vol. 411*): 167-175.
- [72] X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, D. Li, Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***2016**, *88*: 198–205, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.05.032>.
- [73] N. Li, Y. Li, S. Liu, Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing, *Journal of Materials Processing Technology***2016**: 218–225, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025>.
- [74] C. Yang, X. Tian, T. Liu, Y. Cao, D. Li, 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites, *Rapid Prototyping Journal***2017**, *23* (1): 209–215, <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2015-0098>.
- [75] Ryo Omuro, Masahito Ueda, Ryosuke Matsuzaki, Akira Todoroki and Yoshiyasu Hirano, Three-dimensional printing of continuous carbon fiber reinforced thermoplastics by in-nozzle impregnation with compaction roller, *Proceeding 21st international Conference on Composite Materials Xi'an***2017**.

-
- [76] Ryo Omuro, Masahito Ueda, Ryosuke Matsuzaki, Yoshiyasu Hirano, Akira Todoroki, Mechanical Testing of a 3d Printed Continous Carbon Fiber Reinforced Polyactic Acid Composite by In-Nozzle Impregnation Fused Deposition Modelling, *Sampe Journal***2018** (54).
- [77] R. Matsuzaki, M. Ueda, M. Namiki, T.-K. Jeong, H. Asahara, K. Horiguchi, T. Nakamura, A. Todoroki, Y. Hirano, Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation, *Scientific reports***2016**, 6: 23058, <https://doi.org/10.1038/srep23058>.
- [78] P. Bettini, G. Alitta, G. Sala, L. Di Landro, Fused Deposition Technique for Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic, *Journal of Materials Engineering and Performance***2017**, 26 (2): 843–848, <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2459-8>.
- [79] W. Hao, Y. Liu, H. Zhou, H. Chen, D. Fang, Preparation and characterization of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermosetting composites, *Polymer Testing***2018**, 65: 29–34, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.004>.
- [80] Matthias Lindermann, Christian Dörsch and Heiko Rosemann, Innovativ process chain for production of fiber-reinforced functional components based on sandwich structures by additive manufacturing, *Proceeding 21st international Conference on Composite Materials Xi'an 2017***2017**.
- [81] A. V. Azarov, F. K. Antonov, V. V. Vasil'ev, M. V. Golubev, D. S. Krasovskii, A. F. Razin, V. A. Salov, V. V. Stupnikov, A. R. Khaziev, Development of a two-matrix composite material fabricated by 3D printing,

-
- Polym. Sci. Ser. D* **2017**, *10* (1): 87–90,
<https://doi.org/10.1134/S1995421217010026>.
- [82] F. Antonov, A. Khaziev, A. Azarov, M. Golubev, *homepage Anisoprint*, <http://anisoprint.com/about> (Zuletzt geprüft am 18.05.2022).
- [83] Y. Zhang, W. de Backer, R. Harik, A. Bernard, Build Orientation Determination for Multi-material Deposition Additive Manufacturing with Continuous Fibers, *Procedia CIRP* **2016**, *50*: 414–419,
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.04.119>.
- [84] F. Baumann, J. Scholz, J. Fleischer, Investigation of a New Approach for Additively Manufactured Continuous Fiber-reinforced Polymers, *Procedia CIRP* **2017**, *66*: 323–328,
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.03.276>.
- [85] Y. Nakagawa, K.-i. Mori, T. Maeno, 3D printing of carbon fibre-reinforced plastic parts, *Int J Adv Manuf Technol* **2017**, *91* (5-8): 2811–2817,
<https://doi.org/10.1007/s00170-016-9891-7>.
- [86] X. Yao, C. Luan, D. Zhang, L. Lan, J. Fu, Evaluation of carbon fiber-embedded 3D printed structures for strengthening and structural-health monitoring, *Materials & Design* **2017**, *114*: 424–432,
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.078>.
- [87] Y. Ibrahim, G. W. Melenka, R. Kempers, Fabrication and tensile testing of 3D printed continuous wire polymer composites, *Rapid Prototyping Journal* **2018**, *24* (7): 1131–1141,
<https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2017-0222>.
- [88] A. Carlsson, B. Tomas Åström, Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1998**, *29* (5-6):

-
- 585–593, [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00115-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00115-2).
- [89] C.-C. M. Ma, M.-S. Yn, C.-H. Chen, C.-L. Chiang, Processing and properties of pultruded thermoplastic composites (I), *composites manufacturing***1990**, *1 (3)*: 191–196, [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(90\)90167-U](https://doi.org/10.1016/0956-7143(90)90167-U).
- [90] A.G. Gibson and J.-A. Manson, Impregnation technology for thermoplastic matrix composites, *composites manufacturing***1992 (Vol 3 No4)**: 223 - 233, [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(92\)90110-G](https://doi.org/10.1016/0956-7143(92)90110-G).
- [91] A. H. Miller, N. Dodds, J. M. Hale, A. G. Gibson, High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing***1998**, *29 (7)*: 773–782, [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00006-2).
- [92] K. Ramani, H. Borgaonkar, C. Hoyle, Experiments on compression moulding and pultrusion of thermoplastic powder impregnated towpregs, *composites manufacturing***1995**, *6 (1)*: 35–43, [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(95\)93711-R](https://doi.org/10.1016/0956-7143(95)93711-R).
- [93] D.-H. Kim, W. I. Lee, K. Friedrich, A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns, *Composites Science and Technology***2001**, *61 (8)*: 1065–1077, [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00234-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00234-7).
- [94] J. P. Nunes, J. F. Silva, P. J. Novo, Processing thermoplastic matrix towpregs by pultrusion, *Adv. Polym. Technol.* **2013 (S1)**: E306-E312, <https://doi.org/10.1002/adv.21279>.
- [95] P. J. Novo, J. P. Nunes, J. F. Silva, V. Tinoco, A. T. Marques, Production of thermoplastics matrix preimpregnated materials to manufacture composite
-

-
- pultruded profiles, *Ciência & Tecnologia dos Materiais* **2013**, *25* (2): 85–91,
<https://doi.org/10.1016/j.ctmat.2014.03.004>.
- [96] B.-D. Choi, O. Diestel and P. Offermann, Commingled CF/PEEK Hybrid Yarns for Use in Textile Reinforced High Performance Rotors, *Proceedings of the 1999 international conference on composite materials 1999*.
- [97] A. Memon, A. Nakai, Mechanical Properties of Jute Spun Yarn/PLA Tubular Braided Composite by Pultrusion Molding, *Energy Procedia* **2013**, *34*: 818–829, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.818>.
- [98] K. van de Velde, P. Kiekens, Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites, *Composite Structures* **2001**, *54* (2-3): 355–360,
[https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(01\)00110-6](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(01)00110-6).
- [99] F. Lapointe, L. Laberge Lebel, Fiber damage and impregnation during multi-die vacuum assisted pultrusion of carbon/PEEK hybrid yarns, *Polym. Compos.* **2018**, *40* (S2): E1015-E1028,
<https://doi.org/10.1002/pc.24788>.
- [100] P. Peltonen, K. Lahteenkorva, E. J. Paakkonen, P. K. Jarvela, P. Tormala, The Influence of Melt Impregnation Parameters on the Degree of Impregnation of a Polypropylene/Glass Fibre Prepreg, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **1992**, *5* (4): 318–343,
<https://doi.org/10.1177/089270579200500404>.
- [101] H. Bijsterbosch, R. J. Gaymans, Impregnation of glass rovings with a polyamide melt. Part 1, *composites manufacturing* **1993**, *4* (2): 85–92,
[https://doi.org/10.1016/0956-7143\(93\)90075-J](https://doi.org/10.1016/0956-7143(93)90075-J).
- [102] P. Peltonen, P. Törmälä, Melt impregnation parameters, *Composite Structures* **1994**, *27* (1-2):

-
- 149–155, [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(94\)90076-0](https://doi.org/10.1016/0263-8223(94)90076-0).
- [103] B. S. Yoon, S. H. Lee, M. H. Suh, Continuous glass-fiber reinforced nylon 6 by using a new impregnation die, *Polym Compos* **1997**, *18* (5): 656–662, <https://doi.org/10.1002/pc.10317>.
- [104] R. J. Gaymans, E. Wevers, Impregnation of a glass fibre roving with a polypropylene melt in a pin assisted process, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1998**, *29* (5-6): 663–670, [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00109-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00109-7).
- [105] P. J. Bates, J. M. Charrier, Pulling tension monitoring during the melt impregnation of glass roving, *Polym Compos* **2000**, *21* (1): 104–113, <https://doi.org/10.1002/pc.10169>.
- [106] P. Nygard, C.-G. Gustafson, Continuous Glass Fiber-Polypropylene Composites Made by Melt Impregnation, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2004**, *17* (2): 167–184, <https://doi.org/10.1177/0892705704035406>.
- [107] P. Bates, J. Kendall, D. Taylor, M. Cunningham, Pressure build-up during melt impregnation, *Composites Science and Technology* **2002**, *62* (3): 379–384, [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00216-0).
- [108] G. Xian, H.-T. Pu, X.-S. Yi, Y. Pan, Parametric Optimisation of Pin-assisted-melt Impregnation of Glass Fiber/Polypropylene by Taguchi Method, *Journal of Composite Materials* **2006**, *40* (23): 2087–2097, <https://doi.org/10.1177/0021998306061321>.
- [109] R.-g. Wang, F. Yang, L.-f. Hao, G. Du, W.-c. Jiao, Optimizing processing parameters of pin-assisted-melt impregnation of fiber-reinforced plastics by

-
- numerical simulation, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2012**, *31* (11): 731–737, <https://doi.org/10.1177/0731684412444652>.
- [110] W. van de Steene, J. Verstockt, J. Degrieck, K. Ragaert, L. Cardon, An evaluation of three different techniques for melt impregnation of glass fiber bundles with polyamide 12, *Polym Eng Sci* **2018** (4): 601–608, <https://doi.org/10.1002/pen.24789>.
- [111] G. Sala, D. Cutolo, The pultrusion of powder-impregnated thermoplastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1997**, *28* (7): 637–646, [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00002-X).
- [112] S. Wiedmer, M. Manolesos, An Experimental Study of the Pultrusion of Carbon Fiber-Polyamide 12 Yarn, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2016**, *19* (1): 97–112, <https://doi.org/10.1177/0892705706055448>.
- [113] P. J. Novo, J. P. Nunes, J. F. Silva and A. T. Marques, Compression molding of pultruded carbon reinforced thermoplastic composites, *Proceedings European Conference on Composite Materials* **2018**.
- [114] B.-G. Cho, S. P. McCarthy, J. P. Fanucci, S. C. Nolet, Fiber reinforced nylon-6 composites produced by the reaction injection pultrusion process, *Polym Compos* **1996**, *17* (5): 673–681, <https://doi.org/10.1002/pc.10659>.
- [115] K. Chen, M. Jia, H. Sun, P. Xue, Thermoplastic Reaction Injection Pultrusion for Continuous Glass Fiber-Reinforced Polyamide-6 Composites, *Materials (Basel, Switzerland)* **2019**, *12* (3), <https://doi.org/10.3390/ma12030463>.
- [116] A. Luisier, P.-E. Bourban, J.-A. E. Manson, In-situ polymerisation of polyamide 12 for thermoplastic

composites, *Proceedings of the 1999 international conference on composite materials* **1999**.

- [117] Y. Gong, G. Yang, All-polyamide composites prepared by resin transfer molding, *J Mater Sci* **2010** (19): 5237–5243, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4565-6>.
- [118] K. Chen, M. Jia, S. Hua, P. Xue, Optimization of initiator and activator for reactive thermoplastic pultrusion, *Journal of Polymer Research* **2019**, 26 (2): 153, <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1708-6>.
- [119] R. Sharp, S. Holmes, C. Woodall, Material Selection/Fabrication Issues for Thermoplastic Fiber Placement, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **1995**, 8 (1): 2–14, <https://doi.org/10.1177/089270579500800102>.
- [120] M. J. Shuart, N. J. Johnston, Research, automated fabrication technologies for high performance polymer composites **1998**.
- [121] D. H.-J. Lukaszewicz, C. Ward, K. D. Potter, The engineering aspects of automated prepreg layup, *Composites Part B: Engineering* **2012**, 43 (3): 997–1009, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.12.003>.
- [122] Zachary August, Graham Ostrander, J. M. David Hauber, recent developments in automated fiber placement of thermoplastic composites **2014**.
- [123] F. Smith, C. Grant, Automated processes for composite aircraft structure, *Industrial Robot* **2006**, 33 (2): 117–121, <https://doi.org/10.1108/01439910610651428>.
- [124] K. A. Jeffries, Enhanced Robotic Automated Fiber Placement with Accurate Robot Technology and Modular Fiber Placement Head, *SAE Int. J. Aerosp.*

-
- 2013**, *6* (2): 774–779,
<https://doi.org/10.4271/2013-01-2290>.
- [125] D. Gan, J. S. Dai, J. Dias, R. Umer, L. Seneviratne, Singularity-Free Workspace Aided Optimal Design of a 2T2R Parallel Mechanism for Automated Fiber Placement, *Journal of Mechanisms and Robotics* **2015**, *7* (4): 997,
<https://doi.org/10.1115/1.4029957>.
- [126] F. Raspall, R. Velu, N. M. Vaheed, Fabrication of complex 3D composites by fusing automated fiber placement (AFP) and additive manufacturing (AM) technologies, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science* **2019**, *5* (1): 6–16,
<https://doi.org/10.1080/20550340.2018.1557397>.
- [127] P. Debout, H. Chanal, E. Duc, Tool path smoothing of a redundant machine, *Computer-Aided Design* **2011**, *43* (2): 122–132,
<https://doi.org/10.1016/j.cad.2010.09.011>.
- [128] F. Chinesta, A. Leygue, B. Bognet, C. Ghnatios, F. Poulhaon, F. Bordeu, A. Barasinski, A. Poitou, S. Chatel, S. Maison-Le-Poec, First steps towards an advanced simulation of composites manufacturing by automated tape placement, *Int J Mater Form* **2014**, *7* (1): 81–92,
<https://doi.org/10.1007/s12289-012-1112-9>.
- [129] K. Croft, L. Lessard, D. Pasini, M. Hojjati, J. Chen, A. Yousefpour, Experimental study of the effect of automated fiber placement induced defects on performance of composite laminates, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42* (5): 484–491,
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.007>.
- [130] M. Arian Nik, K. Fayazbakhsh, D. Pasini, L. Lessard, Optimization of variable stiffness composites with

-
- embedded defects induced by Automated Fiber Placement, *Composite Structures* **2014**, *107*: 160–166,
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.07.059>.
- [131] X. Li, S. R. Hallett, M. R. Wisnom, Modelling the effect of gaps and overlaps in automated fibre placement (AFP)-manufactured laminates, *Science and Engineering of Composite Materials* **2015**, *22* (2),
<https://doi.org/10.1515/secm-2013-0322>.
- [132] M. Perner, S. Algermissen, R. Keimer, H. P. Monner, Avoiding defects in manufacturing processes, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* **2016**, *38*: 82–92,
<https://doi.org/10.1016/j.rcim.2015.10.008>.
- [133] M. Favaloro, Properties and Processes of Linear Polyphenylene Sulfide (PPS) for Continuous Fiber Composites Aerospace Applications, *SAE Technical Paper* **2009**, <https://doi.org/10.4271/2009-01-3242>.
- [134] D. Ray, A. J. Comer, J. Lyons, W. Obande, D. Jones, R. M. O. Higgins, M. A. McCarthy, Fracture toughness of carbon fiber/polyether ether ketone composites manufactured by autoclave and laser-assisted automated tape placement, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *47*, <https://doi.org/10.1002/app.41643>.
- [135] A. J. Comer, D. Ray, W. O. Obande, D. Jones, J. Lyons, I. Rosca, R. M. O' Higgins, M. A. McCarthy, Mechanical characterisation of carbon fibre–PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, *69*: 10–20,
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.003>.
- [136] T. K. Slange, W. J. Grouve, L. L. Warnet, S. Wijskamp, R. Akkerman, Towards the combination of

-
- automated lay-up and stamp forming for consolidation of tailored composite components, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2019**, *119*: 165–175, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.016>.
- [137] C. Baley, A. Kervoëlen, M. Lan, D. Cartié, A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, Flax/PP manufacture by automated fibre placement (AFP), *Materials & Design* **2016**, *94*: 207–213, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.011>.
- [138] A. Spickenheuer, C. Scheffler, L. Bittrich, R. Haase, D. Weise, D. Garray, G. Heinrich, Tailored Fiber Placement in Thermoplastic Composites, *Technologies for Lightweight Structures* **2018**: 114–127, <https://doi.org/10.21935/TLS.V1I2.95>.
- [139] H. Janssen, T. Peters, C. Brecher, Efficient Production of Tailored Structural Thermoplastic Composite Parts by Combining Tape Placement and 3d Printing, *Procedia CIRP* **2017**, *66*: 91–95, <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.02.022>.
- [140] M. Rakhshbahar, M. Sinapius, A Novel Approach, *J. Compos. Sci.* **2018**, *2* (3): 42, <https://doi.org/10.3390/jcs2030042>.
- [141] D. Bikiaris, P. Matzinos, A. Larena, V. Flaris, C. Panayiotou, Use of silane agents and poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer as adhesion promoters in glass fiber/polypropylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (3): 701–709, <https://doi.org/10.1002/app.1487>.
- [142] H. Yazdani, J. Morshedian, H. A. Khonakdar, Effects of silane coupling agent and maleic anhydride-grafted polypropylene on the morphology and viscoelastic properties of polypropylene–mica composites,

-
- Polym Compos* **2006**, *27* (5): 491–496,
<https://doi.org/10.1002/pc.20217>.
- [143] Z. Zhai, Z. Liu, L. Feng, S. Liu, Interfacial adhesion of glass fibre reinforced polypropylene–maleic anhydride modified polypropylene copolymer composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2013**, *33* (8): 785–793,
<https://doi.org/10.1177/0731684413519006>.
- [144] DIN, *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen: Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen (ISO 19403-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 19403-1:2020 (DIN EN ISO 19403-1)*.
- [145] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen mit 37 Tabellen*, 5th ed., Springer, Berlin **2006**. ISBN: 978-3-540-26273-2.
- [146] M. Rasche, *Handbuch Klebtechnik*, Hanser, München **2012**. ISBN: 978-3-446-42402-9.
- [147] Krüss GmbH, *Glossar*, <https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/> **2020**.
- [148] Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, 1st ed., CRC Press, New York **1982**. ISBN: 978-0824715335.
- [149] D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13* (8): 1741–1747,
<https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [150] D. H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids, *The Journal of Adhesion* **1970** (2:2): 66–81,
<https://doi.org/10.1080/0021846708544582>.
- [151] DIN, *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester*
-

-
- Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels (DIN EN ISO 19403-2).*
- [152] DIN, *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 5: Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten aus Kontaktwinkelmessungen auf einem Festkörper mit rein dispersem Anteil der Oberflächenenergie (DIN EN ISO 19403-5).*
- [153] KRÜSS GmbH / www.kruss.de, Technical Note TN315d **2008**.
- [154] N. R. Demarquette, M. R. Kamal, Interfacial tension in polymer melts. I, *Polym Eng Sci* **1994**, *34* (24): 1823–1833, <https://doi.org/10.1002/pen.760342407>.
- [155] M. R. Kamal, R. Lai-Fook, N. R. Demarquette, Interfacial tension in polymer melts. Part II, *Polym Eng Sci* **1994**, *34* (24): 1834–1839, <https://doi.org/10.1002/pen.760342408>.
- [156] D. Y. Kwok, L. K. Cheung, C. B. Park, A. W. Neumann, Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis, *Polym Eng Sci* **1998**, *38* (5): 757–764, <https://doi.org/10.1002/pen.10241>.
- [157] D. Yang, Z. Xu, C. Liu, L. Wang, Experimental study on the surface characteristics of polymer melts, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *367* (1-3): 174–180, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.008>.
- [158] Bismarck, Kumru, Springer, Characterization of Several Polymer Surfaces by Streaming Potential and Wetting Measurements, *journal of colloid and interface science* **1999**, *217* (2): 377–387, <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6345>.
- [159] M. Spoerk, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Lichal, H. Cajner, G. R. Berger, S. Schuschnigg, L. Cardon, C. Holzer,

-
- Optimisation of the Adhesion of Polypropylene-Based Materials during Extrusion-Based Additive Manufacturing, *Polymers* **2018**, *10* (5), <https://doi.org/10.3390/polym10050490>.
- [160] J.-I. Yamaki, Y. Katayama, New method of determining contact angle between monofilament and liquid, *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19* (10): 2897–2909, <https://doi.org/10.1002/app.1975.070191025>.
- [161] M. Connor, P. H. Harding, J.-A. Manson, J. C. Berg, Influence of the fiber surface properties on the mechanical strength of unidirectional fiber composites, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1995**, *9* (7): 983–1004, <https://doi.org/10.1163/156856195X00833>.
- [162] Song, Bismarck, Tahhan, Springer, A Generalized Drop Length-Height Method for Determination of Contact Angle in Drop-on-Fiber Systems, *journal of colloid and interface science* **1998**, *197*(1): 68–77, <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5218>.
- [163] Wei Song, Aijuan Gu, Guozheng Liang, Li Yuan, Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, *Applied Surface Science* **2010**.
- [164] K. Grundke, P. Uhlmann, T. Gietzelt, B. Redlich, H.-J. Jacobasch, Studies on the wetting behaviour of polymer melts on solid surfaces using the Wilhelmy balance method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *116* (1-2): 93–104, [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03624-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03624-2).
- [165] Y. Luo, Y. Zhao, Y. Duan, S. Du, Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing,

-
- Materials & Design* **2011**, *32* (2): 941–946,
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.004>.
- [166] Bismarck, Kumru, Springer, Influence of Oxygen Plasma Treatment of PAN-Based Carbon Fibers on Their Electrokinetic and Wetting Properties, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *210* (1): 60–72,
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5912>.
- [167] J. Xie, D. Xin, H. Cao, C. Wang, Y. Zhao, L. Yao, F. Ji, Y. Qiu, Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment, *Surface and Coatings Technology* **2011**, *206* (2-3): 191–201,
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.016>.
- [168] Si Qiu, C.A. Fuentes, Dongxing Zhang, Aart Willem Van Vuure, David Seveno, Wettability of Carbon Fibers at the Microscale **2016**.
- [169] Si Qiu, Carlos A. Fuentes, Dongxing Zhang, Aart Willem Van Vuure, David Seveno, Wettability of a single carbon fiber, *21st International Conference on Composite Materials Xi'an* **2017**.
- [170] Jian Wang, Carlos A. Fuentes, Dongxing Zhang, Xungai Wang, Aart Willem Van Vuure, David Seveno, Wettability of carbon fiber tows, *21st International Conference on Composite Materials* **2017**.
- [171] G. Wu, L. Chen, L. Liu, Y. Huang, Multiscale carbon fiber-graphene oxide reinforcements for silicone resin composites with simultaneously enhanced interfacial strength and antihydrothermal aging behaviors, *Polym. Compos.* **2018**, *39* (10): 3509–3518, <https://doi.org/10.1002/pc.24370>.
- [172] L. Liu, F. Yan, M. Li, M. Zhang, L. Xiao, L. Shang, Y. Ao, A novel thermoplastic sizing containing graphene oxide functionalized with structural analogs of matrix for improving interfacial adhesion of CF/PES

-
- composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**, *114*: 418–428,
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.004>.
- [173] P. Liu, S. Zhang, C. Lu, H. Yuan, Increased interfacial adhesion between carbon fiber and poly(vinylidene fluoride) by an aqueous sizing agent, *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48 (13)*: 1410–1417,
<https://doi.org/10.1002/sia.6051>.
- [174] W.-K. Choi, H.-I. Kim, S.-J. Kang, Y. S. Lee, J. H. Han, B.-J. Kim, Mechanical interfacial adhesion of carbon fibers-reinforced polarized-polypropylene matrix composites, *Carbon letters* **2016**, *17 (1)*: 79–84,
<https://doi.org/10.5714/CL.2016.17.1.079>.
- [175] L. Liu, F. Wu, H. Yao, J. Shi, L. Chen, Z. Xu, H. Deng, Investigation of surface properties of pristine and γ -irradiated PAN-based carbon fibers, *Applied Surface Science* **2015**, *337*: 241–248,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.101>.
- [176] M. Li, C. Yuan, S. K. Wang, Y. Z. Gu, K. Potter, Z. G. Zhang, Evolution of the wettability between carbon fiber and epoxy as a function of temperature and resin curing, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128 (6)*: 4095–4101, <https://doi.org/10.1002/app.38634>.
- [177] M. M. Hasan, E. Staiger, M. Ashir, C. Cherif, Development of carbon fibre/polyamide 6,6 commingled hybrid yarn for textile-reinforced thermoplastic composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2013**, *28 (12)*: 1708–1724,
<https://doi.org/10.1177/0892705715604677>.
- [178] J. Xie, D. Xin, H. Cao, C. Wang, Y. Zhao, L. Yao, F. Ji, Y. Qiu, Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment, *Surface and Coatings Technology* **2011**, *206 (2-3)*:
-

-
- 191–201,
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.016>.
- [179] *Thermo Scientific XPS elements table*, <https://www.thermofisher.com/de/de/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html> (Zuletzt geprüft am 18.05.2022).
- [180] *Infrared Spectroscopy Absorption Table*, https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table **2019** (Zuletzt geprüft am 18.05.2022).
- [181] DIN, *Kunststoffe – Polyamide – Bestimmung der Viskositätszahl (DIN EN ISO 307)*.
- [182] DIN, *Kunststoffe- Bestimmung der Zugeigenschaften Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (DIN EN ISO 527-2)*.
- [183] *Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften*, Beuth Verlag, Berlin **2011** (DIN EN ISO 14125).
- [184] DIN, *Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit nach dem Dreipunktverfahren mit kurzem Balken (DIN EN ISO 14130)*.
- [185] Baur et al., *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31st ed., Carl Hanser Verlag, München **2013**. ISBN: 978-3-446-43442-4.
- [186] accudynetest, *Surface Free Energy Components by Polar/Dispersion and Acid—Base Analyses; and Hansen Solubility Parameters for Various Polymers*, https://www.accudynetest.com/polytable_02.html **2021** (Zuletzt geprüft am 07.01.2021).
- [187] S. Qiu, C. A. Fuentes, D. Zhang, A. W. van Vuure, D. Seveno, Wettability of a Single Carbon Fiber, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids*

-
- 2016**, *32 (38)*: 9697–9705,
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02072>.
- [188] Albis, Material Datasheet Ultramid B3K PA6.
- [189] Albis, Material Datasheet Ultramid B40L BASF.
- [190] Albis, Material Datasheet Ultramid B50L01 PA6 Albis.
- [191] M. Bonnet, *Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*, 2nd ed., Lehrbuch, Springer Vieweg, Wiesbaden **2014**. ISBN: 978-3-658-03138-1.
- [192] Toray Industries Inc., *High-performance carbon fiber Torayca*, <https://toray-cfe.com/wp-content/uploads/2020/12/toray-torayca-fibers-typical-properties.pdf> **2017** (Zuletzt geprüft am 18.05.2022).
- [193] Toray, Datasheet T300 standard modulus carbon fiber **2018**.
- [194] Teijin Carbon Europe GmbH, *Tenax filament yarn*, <https://www.tejincarbon.com/products/tenaxr-carbon-fiber/tenaxr-filament-yarn> **2018** (Zuletzt geprüft am 18.05.2022).
- [195] S. S. W. Grellmann, *Kunststoffprüfung*, 3rd ed., Carl Hanser Verlag, München **2015**. ISBN: 978-3-446-44350-1.
- [196] Nishant Jain, Investigation of plasma treated carbon fibers for additive manufactured composites, *Masterarbeit*, Technische Universität Berlin **2020**.
- [197] S. Pongratz, Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **2000**.
- [198] L. Sang, C. Wang, Y. Wang, Z. Wei, Thermo-oxidative ageing effect on mechanical properties and morphology of short fibre reinforced polyamide composites – comparison of carbon and glass fibres,

-
- RSC Adv.* **2017**, 7 (69): 43334–43344,
<https://doi.org/10.1039/C7RA07884F>.
- [199] Material Datasheet Ultramid B40L PA6 BASF.
- [200] Triffid Hunter, *Triffid Hunter's Calibration Guide*,
https://reprap.org/wiki/Triffid_Hunter's_Calibration_Guide **2020**.
- [201] David Aumüller, Charakterisierung thermoplastischer Matrixmaterialien für additiv gefertigte Verbundwerkstoffe, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin **2019**.
- [202] O. Kaba, Additive Fertigung von Kohlenstoff-Endlosfaser-verstärkten Verbundwerkstoffen, *Masterarbeit*, Technische Universität Berlin **2017**.
- [203] DIN, *Kunststoffe -Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 5 Prüfbedingungen für unidirektional faserverstärkte Kunststoffverbunde (DIN EN ISO 527-5)*.

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
1k	eintausend
3D	3-dimensional
3k	dreitausend
3Y-TZP	3 Mol-% Yttriumoxid (Y_2O_2) stabilisiertes tetragonales Zirkoniumdioxid (ZrO_2)
A	Abkürzung für Ultramid B3k von BASF
AB50	50 % B3k und 50 % B40L
AB66	66 % B3k und 34 % B40L
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AC50	50 % B3k und 50 % B50L
AC75	75 % B3k und 25 % B50L
Al_2O_3	Aluminiumoxid
Al-K- α	Aluminium-Kalium-Alpha-Strahlung
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (Infrarotspektroskopie)
B	Abkürzung für Ultramid B40L von BASF
B3k	Markenname Ultramid B3k von BASF
B40L	Markenname Ultramid B40L von BASF
B50L	Markenname Ultramid B50L von BASF
BE	Bindungsenergie
C	Abkürzung für Ultramid B50L von BASF
C=O	Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung
C1	Abkürzung für die Faser T300-40b von Torayca

C2	Abkürzung für die Faser HTA40 von Teijin
C3	Abkürzung für die Faser T300-90 von Torayca
CaCO ₃	Calciumcarbonat
C-C	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung
CCF	Composite Carbon Fiber, Eigenname von Anisoprint
CF	Kohlenstofffaser (engl. carbon fiber)
C-Faser	Kohlenstofffaser
CFF	Kohlenstofffaser Filament, Handelsname Markforged
C-H _x	Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen
C-N	Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung
C-O	Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfachbindung
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CY	Commingled Yarn
E-GF	E-Glasfaser
EM	Extrusionsmultiplier
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
Flax	Flachs
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
FVG	Faservolumengehalt
G-Code	Maschinencode 3D-Druck
GF	Glasfaser
GFF	Glasfaser Filament, Handelsname Markforged
HDT-A	Warmformbeständigkeitstemperatur (engl. heat deflection temperature)

HSHT-Glasfaser	Hochfest-Hochtemperatur Glasfaser Filament, Handelsname Markforged
HTA40	Markenname von Teijin für Kohlenstoff- fasertyp
HT-Fasern	Hochfeste Fasern
KFF	Kevlarfaser Filament, Handelsname Markforged
kond.	konditioniert
MFR	Schmelze-Massenfließrate (Melt Flow Rate)
MVR	Schmelze-Volumenfließrate (Melt Vol- ume-flow Rate)
Ni-Cr	Nickel-Chrom
Onyx	Eigenname für Kurzfaserverstärktes Filament der Firma Markforged
OWRK	Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PA	Polyamid
PA11	Polyamid 11
PA12	Polyamid 12
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PA66-F	Fasern aus Polyamid 66
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonate
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimide
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PET-A	amorphes Polyethylenterephthalat

PETG	Polyethylenterephthalat modifiziert mit Glycol
PET-K	teilkristallines Polyethylenterephthalat
PI	Polyimide
PID	PID-Regler
PLA	Poly lactide
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylene
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PR	Pulver imprägnierter Roving
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfone
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pt-Ir	Platin-Iridium
PVA	Polyvinylacetat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RepRap	Projekt für selbstreproduzierende Maschinen
S=O	Schwefel-Sauerstoff-Doppelbindung
SiC	Siliziumcarbid
SLA	Stereolithografie
SLM	Selektives Laserschmelzen (Selective-Laser-Melting)
SLS	Selektives Lasersintern (Selective-Laser-Sintering)
STL	Standard Triangulation / Tessellation Language
T300	Markenname von Torayca für Kohlenstofffasertyp
tex	Faserfeinheit in tex (1tex = 1g / 1000m Fasern)

TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
tr.	trocken
UV-Licht	Ultraviolettes Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
E	E-Modul	N / mm ² ; GPa
σ_M	Zugfestigkeit	N / mm ² ; MPa
E _f	Biegemodul	N / mm ² ; GPa
σ_{fM}	Biegefestigkeit	N / mm ² ; MPa
σ_{sl}	Grenzflächenspannung fest- flüssig	mN / m
σ_s	Gesamt Oberflächenenergie Festphase	mN / m
σ_l	Gesamt Oberflächenspannung Flüssigphase	mN / m
θ	Kontaktwinkel	°
W _A	Adhäsionsarbeit	kg * m ² / s ²
σ_{S^D}	disperser Anteil der Oberflä- chenenergie Festphase	mN / m
σ_{L^D}	disperser Anteil der Oberflä- chenspannung Flüssigphase	mN / m
σ_{S^P}	polarer Anteil der Oberflächen- energie Festphase	mN / m
σ_{L^P}	polarer Anteil der Oberflächen- spannung Flüssigphase	mN / m
F	Kraft	N
Δp	Druckdifferenz	N / mm ²
r ₁	Krümmungsradius 1	mm
r ₂	Krümmungsradius 2	mm

L	benetzte Länge	mm
c	Kapillarkonstante Washburn Methode	mm ⁵
m	Masse	g, kg
t	Zeit	s
ρ	Dichte	g / cm ³
η	Viskosität der Flüssigkeit/ Schmelze	mPa*s; Pa*s
MVR	Schmelze-Volumenfließrate	cm ³ / 10 min
MFR	Schmelze-Massenfließrate	g / 10 min
A	Querschnittsfläche	mm ²
ρ_{Schmelze} ; ρ_s	Dichte der Polymerschmelze	g / cm ³
T	Temperatur	°C; K
D	Durchmesser	mm
A _F	Faserquerschnittsfläche	mm ²
A _{ges}	gesamte Querschnittsfläche	mm ²
LH	Schichthöhe	mm
W	Breite der gedruckten Bahn	mm
VMK	Verbundmaterialkosten	€ / kg
K _F	Materialkosten Faser	€
K _M	Materialkosten Matrix	€
ϕ	Faservolumengehalt	%; 1
D _{Düse}	Düsendurchmesser	mm
A _{Düse}	Querschnittsfläche Düse	mm ²
tex	Garnfeinheit	g / 1000m
ρ_V	Dichte des Verbundwerkstoffe	g / cm ³
ρ_F	Dichte der Faser	g / cm ³
ρ_M	Dichte der Matrix	g / cm ³
E	E-Modul parallel zur Faserorientierung (longitudinal)	N / mm ² ; GPa
E _⊥	E-Modul senkrecht zur Faserorientierung (transversal)	N / mm ² ; GPa

E_F	E-Modul der Faser	N / mm^2 ; GPa
E_M	E-Modul der Matrix	N / mm^2 ; GPa
Φ_{Packung}	Faserpackung	%; 1
$tex_{\text{unbehandelt}}$	Garnfeinheit des unbehandelten Faserrovings	$g / 1000m$
$tex_{\text{entschlachtet}}$	Garnfeinheit des entschlichteten Faserrovings	$g / 1000m$
$\Delta m_{\text{Pyrolyse}}$	Massenverlust durch die Pyrolyse	%
$\Delta m_{\text{Trocknung}}$	Massenverlust durch die Trocknung	%
Δm	Massenverlust	%
V	Scherrate	$1 / s$
\dot{m}	Volumenstrom	cm^3 / s
$\dot{\gamma}$	Massenstrom	g / s
$\dot{\gamma}_s$	scheinbare Scherrate	$1 / s$
r	Radius	mm
v	Geschwindigkeit	mm / s
D_F	Filamentdurchmesser	mm
EM	Extrusion Multiplier	% ; 1
F_A	Verhältnis aus Querschnittsfläche Druckbahn und Filamentdurchmesser	1
$m_{\text{extrusion}}$	Masse der extrudierten Probe	g
$L_{\text{extrusions}}$	Länge der extrudierten Probe	mm
U	Drehgeschwindigkeit	$1 / min$
FAN	Lüftergeschwindigkeit	%
$D_{\text{berechnet}}$	berechneter Filamentdurchmesser	mm
O	Ovalität	%
ϵ	Dehnung	% ; 1
t	Dicke des Faserbündels	mm

$\phi_{\text{berechnet}}$	Berechneter Faservolumengehalt aus Querschnittsfläche der Fasern und des gesamten Probenquerschnitts	% ; 1
ε_{fB}	Durchbiegung	%
ϕ_{optisch}	optisch bestimmter Faservolumengehalt	% ; 1
$P_{\text{Infiltration}}$	Porenanteil durch eine unzureichende Infiltration	%
M_{Nester}	Anteil der Matrixnester	%
ε_{B}	Bruchdehnung	%
$D_{\text{Infiltration}}$	Infiltrationsdistanz	mm
$B_{\text{Aufweitung}}$	Breite des Rovings durch die Aufweitung im Druckkopf	mm

Auflistung der verwendeten industriellen Programme und Maschinen

3D-Drucker für Druckkopf mit Endlosfaserverstärkung

- Der Rahmen basiert auf den Daten des Graber I3:
 - o https://reprap.org/wiki/Graber_i3
- Die Druckteile stammen vom Projekt p3steel toolson mk2:
 - o https://scheuten.me/?page_id=708
- Für die Steuerung wurde ein Rumbaboard verwendet
 - o <https://reprap.org/wiki/RUMBA>
 - o <https://www.my-home-fab.de/de/reprap-3d-hardware/elektronik/11/reprap-rumba-board-6x-drv8825-verkabelung>

3D-Drucker für Herstellung von Proben mit unverstärktem PA6

- Es wurde der i3Berlin von der Firma Laydrop verwendet. Die Firma besteht nicht mehr, weitere Informationen finden sich aber auf folgenden Seiten:
 - o <https://reprap.org/wiki/I3Berlin>
 - o <https://github.com/laydrop/i3-Berlin>
- Als Druckkopf wurde ein Titan Aero der Firma E3D verwendet:
 - o <https://e3d-online.com/products/titan-aero>
 - o https://wiki.e3d-online.com/Titan_Aero

Desktopextruder für die Herstellung von Filamenten

- Filamentextruder NEXT 1.0 Advanced der Firma 3devo:
 - <https://3devo.com/filament-makers/>

Slicer zur Erzeugung der Druckpfade

- Als Slicer wurde die Software Simplify3D in der Version v3.1 verwendet:
 - <https://www.simplify3d.com/>

Materialdatenbank für rheologische Eigenschaften

- CMDB Stoffdatenbank (Version 3.5.3.70) der Firma Simcon kunststofftechnische Software GmbH
 - <https://www.simcon.com/de/#>
 - <https://www.simcon.com/de/cadmould-spritzgussimulation>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. a) Roboter-Druckzelle der Firma Makea Industries GmbH und b) additiv gefertigter Prothesenschaft an einer Otto Bock Beinprothese aus dem Projekt ADDcarbori. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Makea Industries GmbH. Copyright 2019 Makea Industries GmbH..... 4

Abbildung 2. Technologieauswahl zur Herstellung von additiv gefertigten Faserverbundwerkstoffen..... 5

Abbildung 3. Darstellung von zu untersuchenden Effekten in thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen. A) Wechselwirkung Matrix und Faser/ Schlichte, B) Benetzung der Faser mit Polymerschmelze C) Porenbildung durch Ausgasen der Schlichte. D) Durchdringung der Matrixschmelze in den Faseroving.... 6

Abbildung 4. Definierung der Ziele von der Materialauswahl und Optimierung über die Prozessentwicklung zum Verbundwerkstoff.....10

Abbildung 5. Schematische Darstellung der Photopolymerisation im Bad, hier in Bottom-Up Bauweise mit einem UV-Laser. Die Verstärkung kann als Kurzfaser in das Harz gegeben und mittels äußerer Anregung ausgerichtet werden. Die Pfeilrichtung zeigt die Belastungsrichtung.....14

Abbildung 6. Schematische Darstellung des Pulverbettbasierten Schmelzens und dem Binder-Jetting. Das Bauteil wird aus Pulverschichten aufgebaut, die versintert/verschmolzen oder verklebt wurden. Durch den

Roller ist eine Orientierung in Abhängigkeit der Pulverform möglich.....	17
Abbildung 7. Schematische Darstellung des Material-Jetting-Verfahrens und der gerichteten Energiedeposition. Im Prozess entsteht eine Flugphase, die der Werkstoff zwischen Düse und Bauteiloberfläche durchlaufen muss. Auf Grund der Flugphase ist eine Orientierung der Partikel in Belastungsrichtung, siehe Pfeilrichtung, nur schwer möglich.....	21
Abbildung 8. Schematische Darstellung des Sheet-Lamination-Verfahrens (dt. Schichtlaminiierung). Die Fasern werden durch die Bandrichtung in die Belastungsrichtung, siehe Pfeil, orientiert.....	22
Abbildung 9. Schematische Darstellung des Material-Extrusionsverfahrens. In der Düse wird das Material mit Faserverstärkung aufgeschmolzen und in Bahnen abgelegt. Endlose Fasern können integriert werden. Die Orientierung erfolgt in der X-Y-Schicht.....	24
Abbildung 10. Einteilung der AM-Technologien mit endlosfaser-verstärkten Verbundwerkstoffen anhand der Ausgangsmaterialien A) Filament mit vorinfiltrierter Faser, B) Matrix und Faser getrennt, C) Matrix als Faser/Pulver im Roving und D) andere Ansätze. Die Fasern werden in Grau und der Thermoplast in Gelb dargestellt. Die Verwendung von Duromeren ist mit Blau symbolisiert..	28
Abbildung 11. Darstellung des Pultrusionsprozesses mit thermoplastischer Matrix bereitgestellt durch einen Extruder. Charakteristisch ist, dass der abgekühlte Faserverbund mit dem Puller aus dem Werkzeug gezogen wird und anschließend aufgespult oder zugeschnitten werden kann.....	49

Abbildung 12. Darstellung des Automated Fiber Placements mit thermoplastischen Tapes. Der Druckkopf besteht aus Anpressrolle, Vorheizung, Tapemagazin und ist an einen Roboter montiert.....	56
Abbildung 13. Darstellung einer Verklebung mit fester Phase (1), flüssiger Phase (2), Adhäsion und Kohäsion nebst wahrer Oberfläche und Fehlstellen durch eine schlechte Benetzung.....	60
Abbildung 14. Darstellung unterschiedlicher Bindungsarten für Faserverbundwerkstoffe, 1) physikalische Bindung mittels Oberflächeneigenschaften, 2) chemische Bindung über Endungen an Molekülketten, 3) Verbindung mittels Formschluss	61
Abbildung 15. Dreiphasensystem nach Youngs mit Kontaktwinkel, fest, flüssig und Dampf [147].....	63
Abbildung 16. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung, dargestellt durch Vierecke und Kreise. Links eine gute Anbindung mit vielen Wechselwirkungen, rechts eine schlechte Anbindung mit wenigen Wechselwirkungen zwischen den gleichen Partnern [147].....	65
Abbildung 17. Methoden zur Analyse der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern [147].....	66
Abbildung 18. Versuchsaufbau zur Untersuchung zur Benetzung von Thermoplasttropfen auf einer einzelnen Kohlenstofffaser.....	75
Abbildung 19. Abmessungen der Zugversuchsproben und Orientierung im Slicer a) Abmessung Zugversuchsprobe mit selbstentwickelter Geometrie, b) orientiert in Z-	

Richtung, c) Abmessung Zugversuchsprobe 527-1BA, d) Orientierung in Z und e) in XY-Ebene für 0° und 90° Orientierung.	80
Abbildung 20. a) Darstellung des Gcodes in Simplify3d, b) gedruckte Rahmenstruktur für mechanische Untersuchungen. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Trans Tech Publications: Mathias Czasny et al. "Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers", Fig 2, KEM, 2019 , 809: 335–340 <i>doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335</i> . Copyright 2019 Trans Tech Publications Ltd.	83
Abbildung 21. Darstellung der 3-Punkt-Biegeprobe (A), Einzelstrang-zugversuchsprobe (B) und gedruckte Zugversuchsprobe (C).....	85
Abbildung 22. Versuchsanordnung Plattenmethode nach Wilhelmy mit einer Kohlenstofffaser im Prüfmedium. (li.) Behälter mit Kantenlänge 20 mm, (re.) Eintauchpunkt der Faser in die Flüssigkeit.....	93
Abbildung 23. Benetzungsversuche an Faser Matrix (B3k) mit a) C1, b) C2, c) C3 und d) bei dem der Polymertropfen die Faser nicht vollständig umschließt (C2-B3k).....	98
Abbildung 24. Schmelztropfenversuche auf einem Aluminiumträger mit B3k (a), B40L (b) und B50L (c) mit markiertem Ausschnitt (d).....	99
Abbildung 25. Verbundmaterialkosten in Abhängigkeit des Faservolumenanteiles und der HTA40 Faser mit verschiedenen Garnstärken. Graphen für 3k und 6k liegen übereinander	104

Abbildung 26. Abhängigkeit der Strangbreite W von der Lagenhöhe LH und dem Faservolumengehalt ϕ_F . In Orange sind die Arbeitspunkte für $LH = 0,2$ mm, $0,3$ mm und $0,4$ mm bei einem Faservolumengehalt von 30 % markiert.	107
Abbildung 27. Verbunddicke in Abhängigkeit vom Faservolumen-gehalt.....	108
Abbildung 28. Abhängigkeit E-Modul in Faserrichtung (longitudinal) vom Faservolumengehalt.....	110
Abbildung 29. Abhängigkeit E-Modul senkrecht zur Faserrichtung (transversal) vom Faser-Volumen-Gehalt. Auf Grund der dominierenden Eigenschaften der Matrix liegen die Kurven HTA40--B3k trocken und T300 – B3k trocken, sowie kond. übereinander.....	111
Abbildung 30. Abhängigkeit Festigkeit in Faserrichtung (longitudinal) vom Faser-Volumengehalt.....	112
Abbildung 31. REM Aufnahmen der Faseroberfläche von C1 (a), C2 (b) und C3 (c). Das Bild d) zeigt die Faseroberfläche, die durch ein O_2 Plasma für 5 min. behandelt wurde [196].....	115
Abbildung 32. Einfluss der Schlichte auf die Packungsdichte des Faserrovings im Werkzeugmodel. Faser C1-3k in a), Faser C2-3k in b) und C3-3k in c) abgebildet.....	116
Abbildung 33. XPS Übersichtsdarstellung der gemessenen Elemente mit den Fasern C1 vor der Pyrolyse (a) und nach der Pyrolyse (b), C2 vor der Pyrolyse (c) und nach der Pyrolyse (d), C3 vor der Pyrolyse (e) und nach der Pyrolyse (f).....	119

Abbildung 34. XPS Analyse der C1 Faser mit Schlichte vor der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).....	120
Abbildung 35. XPS Analyse der C1 Faser nach der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).....	120
Abbildung 36. XPS Analyse der C3 Faser ohne Schlichte vor Pyrolyse mit C1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).....	121
Abbildung 37. XPS Analyse der C3 Faser nach der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), S 2p (d), Cl 2p (e) und Ca 2p (f).....	121
Abbildung 38. XPS Analyse der C2 Faser vor der Pyrolyse mit C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) und nach der Pyrolyse C 1s (d), N 1s (e), O 1s (f).....	122
Abbildung 39. Darstellung des Massenverlustes der Fasern C1, C2 und C3 unter Luft (a) und N ₂ (b).....	128
Abbildung 40. Dreidimensionale Darstellung der temperaturgekoppelten FTIR-Analyse der C1-Faser unter Luft-Atmosphäre. Rot markiert das Spektrum bei 250 °C, Blau bei 290 °C.....	129
Abbildung 41. Dreidimensionale Darstellung der temperaturgekoppelten FTIR-Analyse der C1-Faser unter N ₂ -Atmosphäre. Rot markiert das Spektrum bei 250 °C, Blau bei 290 °C.....	130
Abbildung 42. FTIR Analyse der Verbrennungsgase der Faser C1 bei verschiedenen Temperaturen unter Luft a) und N ₂ b) und der Faser C2 c) und C3 d).....	131
Abbildung 43. Restfeuchtigkeit von den verwendeten Polyamid6 Granulaten B3k, B40L und B50L.....	134

Abbildung 44. Optische Untersuchung der Oxidation an PA6 Schmelzen (B3k) in Abhängigkeit der Temperatur und Verweildauer.....	136
Abbildung 45. FTIR-Spektroskopie von oxidierten B3K Proben bei 250 °C und 310 °C und verschiedenen Auslagerungszeiten.....	137
Abbildung 46. MVR Analyse der polymeren Ausgangsstoffe in Abhängigkeit der Prüftemperatur.....	141
Abbildung 47. MVR Analyse der Polyamid-Mischungen in Abhängigkeit der Prüftemperatur und Vergleich mit B3K (A).....	143
Abbildung 48. Darstellung des Viskositätsverlaufes von B3k bei 240 °C und 280 °C in Abhängigkeit der Scherrate. Bereiche für die scheinbare Scherrate werden für die Extrusion, MVR Messung und den 3D-Druck mit den PA6 Filamenten mit eingezeichnet	147
Abbildung 49. a) Schematische Darstellung des Slicermodells mit rundem Filament vor und rechteckiger Bahn nach der Düse, Darstellung des Temperaturverlaufes und relevanter Formeln für die Massenerhaltung, Querschnittsfläche Filament und Querschnittsfläche rechteckige abgelegte Bahn. b) Berechnung der Druckkopfbewegungslänge S_2 mittels Satz des Pythagoras zwischen zwei Punkten (P_n und den darauffolgenden Punkt P_{n+1}) in der XY-Schicht.....	149
Abbildung 50. Geometrien für die die Überprüfung des Slicermodells: A) Rechteck 20 x 20 x 1 mm ³ b) Rechteck 180 x 180 x 1 mm ³ c) Scheibe Ø 180 mm x 1mm.....	151
Abbildung 51. Schematische Darstellung der Filamentextrusion.....	154

Abbildung 52. Untersuchung der a) Ausstoßmenge und b) der Extrusionslänge in Abhängigkeit der zwei verwendeten Polymere B40L und AC75 und der Extrusionsgeschwindigkeit.....	157
Abbildung 53. Darstellung des theoretischen Durchmessers der extrudierten Stränge.....	158
Abbildung 54. Gedruckte Biegeprobe aus AC75 mit Brim. Pfeile markieren Stellen mit erhöhter Porosität.....	159
Abbildung 55. Vermessung des Filamentquerschnitts....	159
Abbildung 56. Analyse Filamentdurchmesser für B40L, AC75 und FF PA12. Die schwarze Linie stellt jeweils den Zieldurchmesser dar. Bei B40L wird dieser am Filamentextruder auf 2,8 mm und bei AC75 auf 2,5 mm eingestellt. Das FF PA12 ist ein Filament mit 2,85 mm Durchmesser.....	160
Abbildung 57. Querschnittsfläche und Ovalität der Filamentproben B40L, AC75, FF12.....	161
Abbildung 58. Stereomikroskopaufnahme gedruckter Linien aus a) B40L und b) AC75, um den Einfluss des schwankenden Filamentdurchmessers im Druckprozess zu analysieren.	163
Abbildung 59. 3D-Drucker i3 Berlin mit Exsikkator für Lagerung der Filamente ohne Luftfeuchtigkeit.	164
Abbildung 60. Testwürfel für EM Kalibrierung aus B40L, links 0,6 Mitte 0,8 rechts 1. Links größere Poren, Mitte gleichmäßige Ablage, rechts keine Poren und Überextrusion.....	166
Abbildung 61. Zugfestigkeit in z-Richtung in Abhängigkeit der Drucktemperatur des B40L und AC75.	167

Abbildung 62. Vergleich der Z-Proben: Zugfestigkeiten aus DIN EN ISO 527-2 und eigene Probenformen, B40L Filament und einer Drucktemperatur von 295 °C.....	168
Abbildung 63. Untersuchung des E-Moduls a) und der Zugfestigkeit b) der Materialien B40L und AC75 mit 0° und 90° mit Probenkörper 1BA.....	169
Abbildung 64. Roving auf Weitungmodell anhand eines festen Stranges, eines Faserbündels und einem Versuch zur Visualisierung.....	171
Abbildung 65. Infiltration der Polymerschmelze in das Faserbündel durch Stiftumlenkung. A) Stifte am Rand der Kavität, b) Stifte in der Kavität.....	174
Abbildung 66. Darstellung des Druckkopfmodells, gefüllt mit Epoxidharz und UV Additive. Schnitt an AA-Kante...	175
Abbildung 67. Schlibfbilder der Druckkopfmodelle für die Bestimmung der Rovingaufweitung und der Infiltrationsdistanz.....	176
Abbildung 68. Untersuchung eines Aufbaus „A“ ohne Infiltrationseffekt. A) Aufbau des Druckkopfes mit Einstellung der Druckparameter ohne zugeführte Fasern. b) Gedruckter Rahmen für 3-Punkt-Biege Untersuchungen. [202].....	178
Abbildung 69. Schlibfbilder von a) statisch hergestelltem Verbundprofil im Dunkelfeldmodus und b) dynamisch gefertigte Rahmen für Biegeproben im Hellfeldmodus...	179
Abbildung 70. Beheizte Infiltrationskammer für Druckkopfaufbau "B" im stationären Prüfaufbau.....	180
Abbildung 71. Druckkopf Aufbau "C" mit a) Aufbau am 3D-Drucker und b) prinzipieller Aufbau mit Zuführung Überlauf und Abführung	181

Abbildung 72. Darstellung Mutter mit Drehsperre, da X-Achse nur auf der Antiwobble-Kupplung aufliegt.....182

Abbildung 73. Schematische Darstellung der Additiven Fertigung von Faserverbundproben.....185

Abbildung 74. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Lagenhöhe/ Breite und vorgetrockneten Proben mit den Fasern C1, C2 und C3. D. Die Abbildung a) zeigt den Faservolumengehalt, b) den Biegemodul, C) die Biegefestigkeit, d) die Dehnung. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Trans Tech Publications: Mathias Czasny et al. "Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers", Fig 3, **KEM, 2019**, 809: 335–340
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335. Copyright 2019 Trans Tech Publications Ltd.....190

Abbildung 75. Schliffbildanalyse -Punkt-Biegeversuch bei einer Lagenhöhe von $LH = 0,2$ mm und $W = 1,7$ mm. Bilder mit Index A werden im Hellfeld-Modus, mit Index B im Dunkelfeld-Modus und Index C im Fluoreszenz-Modus aufgenommen. Index D ist die Auswertung der Makroporosität mit Hilfe der Aufnahme aus dem Fluoreszenzmodus. Index E und F basieren auf Dunkelfeldaufnahmen. Index 1 steht für C1, 2 für C2 und 3 für C3.194

Abbildung 76. REM Aufnahmen der Bruchflächen mit Fasern C1 (a) und C2 (b) bei $LH = 0,2$ mm und $W = 1,7$ mm. Oben in den Aufnahmen ist der Faserbruch bzw. -pullout unter Zugbelastung zu sehen. A markiert einen Bereich ausschließlich mit Matrixpolymer, B weist auf Risse zwischen den Schichten hin und C zeigt nicht

vollständig infiltrierte Fasern. (c) zeigt eine Bruchfläche mit C1 Fasern an der Grenzfläche (D) zwischen einem infiltrierte und schlecht infiltrierte Bereich..... 195

Abbildung 77. REM Aufnahmen zur Charakterisierung der Bruchfläche im Bereich Zugbelastung und Druckbelastung in Abhängigkeit der Fasern C1, C2 und C3..... 197

Abbildung 78. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur und den vorgetrockneten Proben mit den Fasern C1, C2 und C3. Der Bereich a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) das Biegemodul, c) die Biegefestigkeit, d) die maximale Biegedehnung..... 200

Abbildung 79. REM Aufnahme Bruchfläche der Biegeprobe mit C1 Fasern bei 295 °C. a) Übersichtsaufnahme, b) Faserpullout..... 203

Abbildung 80. Schliffbildanalyse im 3-Punkt-Biegeversuch bei einer Verarbeitungstemperatur bei 295 °C. Bilder mit Index A wurden im Hellfeld-Modus, mit Index B im Dunkelfeld-Modus und Index C im Fluoreszenz-Modus aufgenommen. Index D ist die Auswertung der Makroporosität mit Hilfe der Aufnahme aus dem Fluoreszenzmodus. Index E und F basieren auf Dunkelfeldaufnahmen. Index 1 steht für C1, 2 für C2 und 3 für C3..... 204

Abbildung 81. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus den Einzelstrangzugversuchen in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur und den vorgetrockneten Proben mit Fasern C1, C2 und C3. a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) den E-Modul, c) die Zugfestigkeit, d) die Bruchdehnung..... 206

Abbildung 82. Schliffbildanalyse Einzelstrang Zugversuche. Bilder mit Index A werden im Dunkelfeld-Modus, B im Fluoreszenz-Modus aufgenommen. Die Zahl am Ende der Beschriftung gibt die Verarbeitungstemperatur an.....210

Abbildung 83. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften aus den Zugversuchen an gedruckten und vorgetrockneten Proben in Abhängigkeit der Fasern C1, C2 und C3. Der Bereich a) zeigt den Faservolumengehalt an, b) den E-Modul, c) die Zugfestigkeit, d) die Bruchdehnung.214

Abbildung 84. Schliffbildanalyse Zugversuch an gedruckten Proben. Bilder mit Index A werden im Hellfeld-Modus, Index B im Dunkelfeld-Modus, Index C im Fluoreszenz-Modus und Index D zur Auswertung der Makroporen im Fluoreszenz-Modus aufgenommen.....215

Abbildung 85. REM Aufnahmen mit Faserpullout bei den Zugproben mit C1 (a), C2 (b) und C3 (c).....216

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Zusammenhang Pulverdurchmesser und Fasergröße für Binder-Jetting- und Pulver-Schmelz-Verfahren.	19
Tabelle 2. Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Faserverstärkung anhand der Materialien von Markforged (CFF = Continous Fiber Filament) [38].	25
Tabelle 3. Beurteilung der Additiven Fertigungsverfahren anhand der Faserlänge und -orientierung.	27
Tabelle 4. Einteilung der AM Verfahren für endlose Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix.	29
Tabelle 5. Vergleich der verschiedenen endlosen faserverstärkten Filamente der Firma Markforged mit Nylonmatrix [38].	31
Tabelle 6. Vergleich verschiedener Veröffentlichungen bei denen ein Markforged Drucker und Material verwendet wird.	32
Tabelle 7 Vergleich weiterer Veröffentlichungen mit vorinfiltriertem Verbundfilament.	34
Tabelle 8. Vergleich von Veröffentlichungen in Bezug auf die verwendeten Werkstoffe, mechanischen Eigenschaften und Druckparameter. (gepresst = Pressverfahren nach dem 3D-Druck)	40
Tabelle 9. Eigenschaften kommerziellen Materials der Firma Anisoprint.	43
Tabelle 10. Bewertung der verschiedenen AM Verfahren und endloser Faserverstärkung.	46

Tabelle 11. Auflistung der verschiedenen Matrix/Faser Kombinationen in Bezug auf die Art (CY = Commingled Yarn, PR = Pulver imprägnierter Roving), die mechanischen Eigenschaften, Faservolumengehalt und Porosität.	51
Tabelle 12. Auflistung der untersuchten Faser/Matrix Kombinationen mit der Schmelzinfiltration.	53
Tabelle 13. Verbundwerkstoffe mit reaktiv hergestellter Matrix.	54
Tabelle 14. Vergleich der mechanischen Eigenschaften von AFP gefertigten Proben.	58
Tabelle 15. Vergleich der Analysemethoden zur Messung von Oberflächenspannungen anhand des Messprinzips und den zu untersuchenden Materialien.	67
Tabelle 16. Oberflächeneigenschaften gemessen mit der Wilhelmy Methode.	71
Tabelle 17. Prüfparameter für Plattenmethode nach Wilhelmy für Einzelfasern mit Krüss K100-SF.	75
Tabelle 18. Oberflächeneigenschaften der Prüfflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan.	75
Tabelle 19. Druckparameter für unverstärkte PA6 Filamente.	81
Tabelle 20. Angaben zu den Proben und Einstellung in der Prüfsoftware testXpert III.	85
Tabelle 21. Eigenschaften Verstärkungsfasern in Faserrichtung [63].	87
Tabelle 22. Vergleich der Eigenschaften von Thermoplasten [185].	88

Tabelle 23. Bestimmung der Grenzflächenspannung mittels OWRK Formel zur Einteilung der Faser-Matrix-Anbindung (* aus dieser Arbeit, Polymere [186])	92
Tabelle 24. Auflistung der verwendeten Polyamidgranulate und ihrer Eigenschaften.....	95
Tabelle 25. Eigenschaften der verwendeten Faserrovings T300 und HTA40. Die Faser C3 basiert auf einer T300 Faser und ist ohne Schlichte (T300-90) und wurde nicht separat aufgenommen, da kein separates Datenblatt erhältlich ist.....	97
Tabelle 26. Ergebnisse Kontaktwinkelmessung zwischen den Fasern C1, C2, C3 und B3k.....	99
Tabelle 27. Geometrieabhängigkeit von LH und W bei unterschiedlichen Garnstärken und Verhältnissen.	102
Tabelle 28. Verbundmaterialkosten in Abhängigkeit des Faservolumengehaltes und der Kosten für HTA 40 Fasern mit unterschiedlichen Garnstärken und Ultramid B3 Matrix ($K_M = 5,35 \text{ €/kg}$).....	104
Tabelle 29. Abhängigkeit des Faservolumengehaltes (FVG) vom Düsendurchmesser einer 3k C-Faser mit 200tex ...	106
Tabelle 30. Auflistung der ausgemessenen Bereiche zur Charakterisierung der Faserpackung.	116
Tabelle 31. XPS Ergebnisse der Fasern C1, C2 und C3 vor und nach der Pyrolyse.	118
Tabelle 32. Untersuchung des Massenverlustes durch die Trocknung (80 °C) und die Pyrolyse (450 °C, N ₂).....	126
Tabelle 33. Massenverlust der TGA-FTIR gekoppelten Messung für die Fasern C1, C2 und C3 unter Luft und N ₂	127

Tabelle 34. Viskosität nach Verwendung und Viskositätszahl von kommerziellen PA6 Polymeren (Handelsname Ultramid) und Mischungen.....	139
Tabelle 35. Zusammenfassung MVR, MFR, Dichte der Schmelze der polymeren Ausgangsstoffe in Abhängigkeit der Prüftemperatur.	142
Tabelle 36. Zusammenfassung MVR, MFR, Dichte der Schmelze der Polyamid-Mischungen in Abhängigkeit der Prüftemperatur.	143
Tabelle 37. Berechnung der scheinbaren Scherrate im MVR Versuch, Filamentextrusion und 3D-Druck mit PA6 Filament.....	146
Tabelle 38. Ergebnisse der Gegenüberstellung von E-Werten mit dem Slicer und mit dem Massenstrommodell berechnet.....	152
Tabelle 39. Ergebnisse der Filamentquerschnittsanalyse für B40L, AC75 und FF12.	162
Tabelle 40. Analyse der Breite der gedruckten Bahnen der Filamente B40L und AC75.....	163
Tabelle 41. Parameter für die Slicersoftware.....	165
Tabelle 42. Ergebnisse Zugversuche an gedruckten Polymerproben mit B40L und AC75 Filamenten.....	169
Tabelle 43. Grafische Auswertung der Schlibfbilder zur Modellbildung der Rovingaufweitung und der Infiltrationsdistanz im Druckkopf.	177
Tabelle 44. Berechnete (siehe Abbildung 26) und verwendete Breite W in Abhängigkeit der Lagenhöhe LH bei $FVG = 30 \%$ und Angabe des Verhältnisses aus W/LH	186

Tabelle 45. Auflistung der gemittelten Lagenhöhe LH und Breite W nebst den Faservolumengehalten der 3-Punkt-Biegeproben in Abhängigkeit von den verwendeten Kombinationen aus LH und W.	188
Tabelle 46. Auflistung der mechanischen Eigenschaften, ermittelt mit dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Kombinationen aus LH und W. Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Trans Tech Publications: Mathias Czasny et al. "Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers", Table 5, KEM, 2019 , 809: 335–340 <i>doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335</i> . Copyright 2019 Trans Tech Publications Ltd.	191
Tabelle 47. Grafische Auswertung der Schlißbilder aus den 3-Punkt-Biegeproben mit LH = 0,2 mm und den Fasern C1, C2 und C3.	195
Tabelle 48. Grafische Auswertung der 3-Punkt-Biegeversuche in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur.	199
Tabelle 49. Auflistung der mechanischen Eigenschaften, ermittelt mit dem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Kombinationen aus LH und W.	201
Tabelle 50. Ergebnisse der grafischen Auswertung der Proben mit Verarbeitungstemperatur 295 °C, LH = 0,2 mm, W = 1,7 mm und den Fasern C1, C2 und C3.	203
Tabelle 51. Mechanische Eigenschaften der Einzelstrangversuche.	208
Tabelle 52. Ergebnisse der Zugversuche.	214

Veröffentlichungen

Patentanmeldung:

M. Czasny, A. Gurlo, O. Goerke, F. Schmidt, Druckkopf für die Additive Fertigung von Faserverbundwerkstoffen, PCT/EP2019/080646

Referierte Veröffentlichung:

M. Czasny, O. Goerke, O. Kaba, S. Koerber, F. Schmidt, A. Gurlo, Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers, KEM 2019, 809: 335–340.

Beiträge in Tagungsbänden:

M. Czasny, S. Koerber, O. Kaba, N. Jain, A. Wang, O. Goerke, A. Gurlo, Characterization of Additively Manufactured Endless Fiber Reinforced Multi-material Composites. In 5th International Conference and Exhibition on Thermoplastic Composites, 2020: 174–177.

O. Kaba, **M. Czasny**, S. Koerber, O. Goerke, A. Gurlo, Investigation of Inner Pressure Profiles in Material Extrusion Based Print Heads for Thermoplastic Composites. 5th International Conference and Exhibition on Thermoplastic Composites, 2020: 200–203.

N. Jain, **M. Czasny**, S. Koerber, O. Goerke, A. Gurlo, Material Extrusion Based Additive Manufacturing of PA6 Thermoplastic Composites with Plasma Treated Carbon Fibers. 5th International Conference and Exhibition on Thermoplastic Composites, 2020: 260–263.

- 1: Colmenares, Maria: Ordered mesoporous silica COK-12: mesoscale tailoring, upscaling, continuous synthesis and application in the oxidative coupling of methane.** - 2018. - xx, 180 S.
ISBN 978-3-7983-2988-1 (print) EUR 12,00
ISBN 978-3-7983-2989-8 (online)
DOI 10.14279/depositonnce-6744
- 2: van Duren, Stephan: Development of in situ methods for process monitoring and control and characterization of Cu-Zn-Sn-S based thin films.** - 2019. - xix, 183 S.
ISBN 978-3-7983-3064-1 (print) EUR 12,00
ISBN 978-3-7983-3065-8 (online)
DOI 10.14279/depositonnce-7732
- 3: Wang, Xifan: Photoinduced thiol-ene click chemistry assisted additive manufacturing and freeze casting of polymer-derived ceramics.** - 2019. - xx, 194 S.
ISBN 978-3-7983-3088-7 (print) EUR 14,00
ISBN 978-3-7983-3089-4 (online)
DOI 10.14279/depositonnce-8462
- 4: Gili de Villasante, Albert: High-temperature separation and activation of carbon dioxide by dual-phase membranes and nickel catalysts.** - 2020. - vii, 118 S.
DOI 10.14279/depositonnce-9437
- 5: Bensalah, Hiba: Natural and synthetic apatites as adsorbents for the removal of azo dyes from aqueous solutions.** - 2020. - vi, 96 S.
DOI 10.14279/depositonnce-9844
- 6: Karl, David: In situ resource utilization of Martian regolith simulants through wet-processing for unfired clay structures and sintered ceramics.** - 2022. - vii, 138 S.
DOI 10.14279/depositonnce-12276
- 7: Wang, Anthony Yu-Tung: Paying attention to materials: transformers in the context of materials informatics.** - 2022. - xi, 180 S.
DOI 10.14279/depositonnce-14888



Additive Fertigung mit endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen

Die Integration eines endlosfaserverstärkten Faserverbundwerkstoffes in die Additive Fertigung ermöglicht es, Werkstoffe mit hohen mechanischen Eigenschaften automatisiert zu verarbeiten. Die hohen Festigkeiten werden erreicht, indem die Faserlänge nicht limitiert ist und endlose Faserbündel verwendet werden. In dieser Arbeit wird ein Verfahren untersucht, in dem die Fasern und die Matrix getrennt dem Druckkopf zugeführt wird. Durch den integrierten Infiltrationseffekt in Kombination mit optimierten Fasern und Polymeren ergibt sich so eine verbesserte Infiltration. Dabei spielt die Faseroberfläche und die Fließfähigkeit der Polymer-schmelze eine wichtige Rolle. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch Berechnungen zur Vorhersage von Eigenschaften und Prozessparametern. Der additiv gefertigte Faserverbundwerkstoff wurde anschließend systematisch untersucht.

ISBN 978-3-7983-3266-9 (print)

ISBN 978-3-7983-3267-6 (online)



ISBN 978-3-7983-3266-9



<http://verlag.tu-berlin.de>